



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE
CATALIZADORES Pt-Pb SOPORTADOS
EN γ -Al₂O₃: EFECTO DEL METODO
DE PREPARACION Y DE LA
ADICION DE Ce Y La AL SOPORTE.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**Maestro En Ciencias
(Química-Catálisis)**

PRESENTA:

JOSE GILBERTO TORRES TORRES

México, D.F., Septiembre de 1998.

DEDICATORIAS

A mi padre (q.e.p.d.):

Con todo mi cariño, espero no haberlo defraudado hasta ahora ya que él siempre fue una persona emprendedora y capaz. A él eternamente.

A mi madre:

Porque siempre ha apoyado mis decisiones y ha sabido guiarme. A ella con mucho amor.

A mi tía Matilde:

Quien no siendo mi madre se ha preocupado siempre por mí, apoyándome incondicionalmente en todo momento. A ella todo mi amor y admiración.

A mi abuelita Rosalía:

Porque a sus 95 años es un ejemplo para mí como ser humano que sabe vivir dando siempre amor y comprensión a quienes quiere. A ella todo mi amor y eterna gratitud.

A mis hermanos:

María del Carmen, Guadalupe, Gabriela, Bertha y Rubicel, les dedico este trabajo como un tributo a todos los buenos momentos que hemos pasado juntos, esperando que sean muchos más. A ellos con todo mi cariño.

A mi hermana Rosa María , esposo e hijas:

Quienes son ejemplo de que todavía existe el amor. A ellos con cariño y admiración.

A mis tios Manuel Josue y Elsa Beatriz

Quienes han permitido que yo sea para ellos como un hijo y siempre me han apoyado. A ellos con cariño.

A mis compañeros de la maestría:

Quienes siempre fueron buenos amigos y a los que recordaré siempre.

AGRADECIMIENTOS

A los miembros del jurado:

Dra. Gloria A. del Angel Montes

Por todo el apoyo para la realización de este trabajo y por todo su empeño para que saliera lo mejor posible.

Dra. Virineya Bertín Mardel

Por toda su buena fe para conmigo y por todo su apoyo y comentarios para que este trabajo saliera adelante.

Dr. Esteban López Salinas

Porque siempre tuvo la mejor disposición para apoyarme en todo lo que hiciera falta.

A los Doctores:

Ricardo Gómez Romero, Juan Navarrete
y María Elena Llanos.

Por todo el apoyo recibido en la realización de este trabajo.

Al Ing. Ricardo Rosas Cedillo

Por su buena disposición siempre que se requirió de su apoyo.

A mis compañeros del área de Catálisis

Por haber sido siempre buenos camaradas.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt):

Por el apoyo brindado mediante una beca-crédito asignación 95334 para realizar mis estudios de maestría.

Este trabajo forma parte de los siguientes proyectos:

Proyecto: Conacyt REF.4132P-E.

Título: “Catalizadores de reformación: variaciones del método de preparación y de la acidez del soporte para disminuir la selectividad hacia precursores de ozono”.

Responsable: Dra. Gloria A. del Angel M.

Proyecto: FIES-96-30-III

Título: “Catalizadores de Pt para reformación modificados por Sn, Pb y Ge. Efecto de la preparación del soporte en la actividad y selectividad y estudio de la regeneración del catalizador”.

Responsables: Dra. Gloria A. del Angel M.
Dr. Esteban López Salinas

UAM-I
IMP

INDICE

	Páginas.
OBJETIVOS	1
INTRODUCCION	2
CAPITULO I	4
REFORMACION CATALITICA	4
I.1. DEFINICION Y REACCIONES QUE SE LLEVAN A CABO DENTRO DEL PROCESO DE REFORMACION CATALITICA	4
I.1.1. Parafinas	4
I.1.2. Olefinas	5
I.1.3. Naftenos	5
I.1.4. Hidrocarburos cíclicos insaturados (Aromáticos)	6
I.2. DEFINICION DE NUMERO DE OCTANO	7
I.2.1. RON	7
I.2.2. MON	7
CAPITULO II	8
ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS	8
CAPITULO III	13
PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES SOBRE γ -Al ₂ O ₃ .La Roche y Catapal B	13
III.1.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES SOBRE γ -Al ₂ O ₃	13
III.1.1. Pretratamiento de la boehmita (La Roche y Catapal B)	13
III.1.2. Preparación de los catalizadores	13
III.1.2.1. Catalizadores monometálicos de Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (550°C), Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (500°C) con soporte La Roche y Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (500°C) con soporte Catapal B y diferentes	

contenidos metálicos respectivamente	13
III.1.2.2. Catalizadores bimetálicos por impregnación sucesiva de Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ (500°C-IS) con soporte La Roche y Catapal B y diferentes contenidos metálicos respectivamente	14
III.1.2.3. Catalizadores bimetálicos por coimpregnación de Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ (500°C-COIMP) con soporte La Roche y Catapal B y diferentes contenidos metálicos respectivamente	14
III.1.2.4.- Catalizador monometálico de Pb/Al ₂ O ₃ Catapal B	15
III.2.- CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES SOBRE γ -Al ₂ O ₃	17
III.2.1.- DIFRACCION DE RAYOS X	17
III.2.2.- ABSORCION ATOMICA	17
III.2.2.1.-Procedimiento	17
III.2.2.2.-Resultados	18
III.2.3.- DETERMINACION DEL AREA POR EL METODO BET	23
III.2.3.1.- Principios del método	23
III.2.3.2.- Procedimiento	23
III.2.4.- DETERMINACION DE ACIDEZ TOTAL POR TERMODESORCION PROGRAMADA (TPD) Y DE LA ACIDEZ PARCIAL POR:	
- TPD EN TODO EL RANGO DE TEMPERATURA	
- DECONVOLUCION DE LA CURVA DE TPD DE NH ₃	25
III.2.4.1.- Objetivo del método	25
III.2.4.2.-Alcances	25
III.2.4.3.-Definiciones	26
III.2.4.3.1.-Fisisorción	26
III.2.4.3.2.- Quimisorción	26
III.2.4.3.3.-Pretratamiento	26
III.2.4.3.4.-Temperatura de adsorción	26
III.2.4.3.5.-Adsorbato	26
III.2.4.3.6.-Peso de la muestra	26
III.2.4.3.7.-Temperatura inicial	26

III.2.4.3.8.-Temperatura final	26
III.2.4.3.9.-Rampa de temperatura	27
III.2.4.3.10.-Pulsos de calibración	27
III.2.4.3.11.-Gas de arrastre	27
III.2.4.3.12.-Temperatura ambiente	27
III.2.4.3.13.-Detector de Conductividad térmica	27
III.2.4.3.14.-Estación nula	27
III.2.4.3.15.-Deconvolución	27
III.2.4.4.-Desarrollo del experimento	28
III.2.4.5.-Interpretación de los resultados	30
III.2.5.- DETERMINACION DE LA DISPERSION METALICA DE CATALIZADORES DE Pt Y Pt-Pb SOPORTADOS POR TERMODESORCION PROGRAMADA (TPD) DE H ₂	40
III.2.5.1.-Objetivo del método	40
III.2.5.2.-Alcances	41
III.2.5.3.-Definiciones	41
III.2.5.3.1.-Dispersión	41
III.2.5.3.2.-Tamaño de cristalito metálico	41
III.2.5.3.3.-Estequiometría	41
III.2.5.3.4.-Spillover	41
III.2.5.3.5.-Quimisorción activada	41
III.2.5.3.6.-Pulsos de calibración	41
III.2.5.4.-Desarrollo del experimento	42
III.2.5.5. Cálculos	44
III.2.5.6.-Interpretación de resultados	46
III.2.6.- IR DE ADSORCION DE CO	55
III.2.6.1.- Antecedentes	55
III.2.6.2.- Desarrollo de los experimentos de FTIR de CO	57
III.2.6.2a.- FTIR de adsorción de CO	57
III.2.6.2b.- FTIR de coadsorción de CO y NO	57

III.2.6.3.-Discusión de los resultados	58
III.2.6.3.1.-Resultados para catalizadores monometálicos	58
III.2.6.3.1.a.- Resultados de adsorción de CO	58
III.2.6.3.1.b.- Resultados de coadsorción de CO y NO	59
III.2.6.3.2.-Resultados para catalizadores bimetálicos Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃	60
III.2.6.3.2a.- Resultados de adsorción de CO	60
III.2.6.3.2b.- Resultados de coadsorción de CO y NO	62
III.2.7.-CALCULOS DE ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE N-HEPTANO	69
III.2.7.1.- Cálculos para la obtención de la actividad específica	71
III.2.7.2.-Cálculos para la obtención de la actividad por sitio (TOF)	71
III.2.7.3.- Cálculos para la obtención de la selectividad	72
III.2.7.4.- Cálculos para la obtencion de la constante de la desactivacion Kd	72
III.2.7.5.-Resultados y discusiones	74
III.2.8.- CALCULOS DE ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE N-HEPTANO CON CATALIZADORES INDUSTRIALES DE Pt-Re y Pt-Sn	79
III.2.8.1.- Resultados	80
CAPITULO IV	
SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES	
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -La	102
IV.1.INTRODUCCION	102
IV.2. DOPADO DE LA γ -Al ₂ O ₃ CON La.	103
IV.3 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES MONO Y BIMETALICOS CON γ -Al ₂ O ₃ DOPADA	104
IV.3.1.-Preparación de los catalizadores con soporte de γ -Al ₂ O ₃ -La(1%)	104
IV.3.1.1.- Catalizador monometálico de Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -La(1%)	104
IV.3.1.2.- Catalizador bimetálico de Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -La(1%) preparado por impregnación sucesiva del segundo metal	104

IV.3.1.3.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -La(1%) por coimpregnación	105
IV.3.2.-Preparación de los catalizadores con soporte de γ -Al ₂ O ₃ -La(10%)	105
IV.3.2.1.- Catalizador monometálico de Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -La(10%)	105
IV.3.2.2.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -La(10%) por impregnación sucesiva del segundo metal	105
IV.3.2.3.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -La(10%) por coimpregnación	106
IV.3.3.-Preparación de los catalizadores con soporte de γ -Al ₂ O ₃ -La(20%)	106
IV.3.3.1.- Catalizador monometálico de Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -La(20%)	106
IV.3.3.2.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -La(20%) por impregnación sucesiva del segundo metal	106
IV.3.3.3.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -La(20%) por coimpregnación	106
IV.4.- CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES SOBRE γ -Al ₂ O ₃ -La	108
IV.4.1. ESTUDIOS DE DIFRACCION DE RAYOS X PARA LA IDENTIFICACION DE LA γ -Al ₂ O ₃ -La	108
IV.4.2.- DETERMINACION DEL AREA POR EL METODO BET	108
IV.4.3.- ABSORCION ATOMICA.	110
IV.4.4.- DETERMINACION DE ACIDEZ TOTAL POR TERMODESORCION PROGRAMADA (TPD) Y DE LA ACIDEZ PARCIAL POR:	
- TPD EN TODO EL RANGO DE TEMPERATURA	
- DECONVOLUCION DE LA CURVA DE TPD DE NH ₃	111
IV.4.4.1.-Interpretación de los resultados	111
IV.4.5.-CALCULOS DE ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE N-HEPTANO	117
IV.4.5.1.- Cálculos para la obtención de la actividad específica	117
IV.4.5.2.- Cálculos para la obtención de la selectividad	117

IV.4.5.3.- Cálculos para la obtención de la constante de la desactivación	
Kd	117
IV.4.5.4.--Resultados y discusiones	118
IV.4.5.4.1.- Actividad	118
IV.4.5.4.2.- Efecto de la concentración de La en los catalizadores de Pt soportados en γ -Al ₂ O ₃ en la selectividad de la reacción de n-heptano	118
IV.4.5.4.2.1.- γ -Al ₂ O ₃ con 1 % de La	118
IV.4.5.4.2.2.- γ -Al ₂ O ₃ con 10 % de La	119
IV.4.5.4.2.3.- γ -Al ₂ O ₃ con 20 % de La	119
IV.4.5.4.3.- Efecto de la concentración de La en los catalizadores de Pt-Pb soportados en γ -Al ₂ O ₃ en la selectividad de la reacción de n-heptano	120
IV.4.5.4.3.1.- γ -Al ₂ O ₃ con 1 % de La	120
IV.4.5.4.3.2.- γ -Al ₂ O ₃ con 10 % de La	120
IV.4.5.4.3.3.- γ -Al ₂ O ₃ con 20 % de La	121
IV.4.5.4.4.-Selectividad en función del tiempo y autodesactivación	121

CAPITULO V

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce	137
V.1. INTRODUCCION	137
V.2. DOPADO DE LA γ -Al ₂ O ₃ CON Ce	138
V.3 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES MONO Y BIMETALICOS CON γ -Al ₂ O ₃ -Ce(5%)	138
V.3.1.- Catalizador monometálico de Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce(5%)	138
V.3.2.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce(5%) por impregnación sucesiva del segundo metal	139
V.3.3.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce(5%) por coimpregnación	139

V.4.- CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES SOBRE γ -Al ₂ O ₃ -Ce	140
V.4.1. ESTUDIOS DE DIFRACCION DE RAYOS X PARA LA IDENTIFICACION DE LA γ -Al ₂ O ₃ -Ce	140
V.4.2.- DETERMINACION DEL AREA POR EL METODO BET	140
V.4.3.- ABSORCION ATOMICA	142
V.4.4.- DETERMINACION DE ACIDEZ TOTAL POR TERMODESORCION PROGRAMADA (TPD) Y DE LA ACIDEZ PARCIAL POR:	
- TPD EN TODO EL RANGO DE TEMPERATURA	
- DECONVOLUCION DE LA CURVA DE TPD DE NH ₃	143
V.4.4.1.-Interpretación de los resultados	
V.4.5.-CALCULOS DE ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE N-HEPTANO	146
V.4.5.1.- Cálculos para la obtención de la actividad específica	146
V.4.5.2.- Cálculos para la obtención de la selectividad	146
V.4.5.3.- Cálculos para la obtencion de la constante de la desactivación Kd	147
V.4.5.4.- Resultados y discusiones	147
V.4.5.4.1.- Actividad	147
V.4.5.4.2.- Selectividad	147
V.4.5.4.2.1.-Catalizador Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce	147
V.4.5.4.2.2.-Catalizadores bimetalicos de Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce	148
V.4.5.4.3.- Selectividad en función del tiempo y autodesactivación	148
CAPITULO VI	
CONCLUSIONES GENERALES	156
VI.1.- Catalizadores de Pt/ γ -Al ₂ O ₃ y Pt-Pb// γ -Al ₂ O ₃	156
VI.2.- Catalizadores de Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -La y Pt-Pb// γ -Al ₂ O ₃ -La	156
VI.3- Catalizadores de Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -Ce y Pt-Pb// γ -Al ₂ O ₃ -Ce	157

BIBLIOGRAFIA	158
--------------	-----

ANEXO 1	163
---------	-----

OBJETIVOS

El plomo es un metal inactivo como catalizador, pero como se ha demostrado en algunos estudios⁽¹⁻³⁾ es un buen promotor para los catalizadores de Pt en la reacción de reformación de naftas, mejorando la selectividad hacia productos de alto octanaje así como su estabilidad.

Los catalizadores Pt-Pb han sido poco estudiados, aunque el plomo es un metal muy barato⁽³⁾ en comparación con los otros metales usados para preparar catalizadores bimetalicos como son el Re, el Sn, el Ge, etc. Es por ello que en el desarrollo de este trabajo nos avocaremos a estudiar un poco más el efecto del plomo en los catalizadores de Pt y qué beneficios podrían traer éstos a la industria petrolera en cuanto a la reformación de las gasolinas, tema importante en la actualidad ya que se necesitan gasolinas con mayor número de octanaje para elevar el aprovechamiento de este combustible en los automóviles y así evitar los altos índices de contaminación con que cuenta actualmente la Ciudad de México, por lo tanto nuestros objetivos principales serán pues:

1) Estudiar el efecto del método de preparación de catalizadores Pt-Pb/ γ -Al₂O₃ en la reacción de reformación de n-heptano con la finalidad de reducir benceno en los productos de reformación.

2) Estudio del efecto de la adición de Ce y La al soporte en catalizadores Pt-Pb/ γ -Al₂O₃, en la actividad y selectividad de la reacción de n-heptano.

INTRODUCCION.

Durante las cuatro décadas pasadas la reformación catalítica ha sido una de las aplicaciones más importantes de la catálisis. En los procesos de refinación, los hidrocarburos saturados como son los alcanos y cicloalcanos denominadas comúnmente naftas son convertidas ampliamente a hidrocarburos aromáticos los cuales aumentan el octanaje de las gasolinas. Los hidrocarburos aromáticos producidos son también de interés para la industria petroquímica. Las fracciones de naftas del petróleo tienen un rango aproximado de puntos de ebullición de 50-200°C. En los procesos industriales, las temperaturas de reacción generalmente oscilan entre los 425 y 525°C y presión de 10-25 atmósferas. Dentro de los procesos se llevan a cabo primeramente las reacciones de formación de hidrocarburos aromáticos aunque también se involucran reacciones de isomerización, hidrogenólisis e hidrocracking. Durante los décadas de los 50's y 60's los catalizadores monometálicos de Pt sobre alúmina fueron empleados casi exclusivamente en los procesos comerciales de reformación. A finales de la década de los 60's los catalizadores de Pt/Al₂O₃ fueron reemplazados por catalizadores bimetalicos. Dos ejemplos de ellos son los catalizadores de Pt-Re y Pt-Ir soportados en alúmina. La aplicación de estos catalizadores dio como resultado un mejor aprovechamiento de estas fracciones en los procesos debido a que los catalizadores bimetalicos para reformación catalítica de Pt con un segundo metal poseen propiedades mejoradas de estabilidad y alta selectividad para la formación de productos de alto octanaje. Entre los elementos que logran mejores resultados en combinación con el Pt están el Re, Ir, Sn, Ge y Pb, por ejemplo, evitan la sinterización, aumentan la estabilidad, aumentan la actividad de hidrogenación, disminuyen la actividad de hidrogenólisis y además hidrogenan los residuos de coque (resistencia a la desactivación), esto se explica de acuerdo a lo siguiente:

(1) La formación de aleaciones de partículas que exhiben diferentes propiedades ya sea como resultado de la aleación o de las modificaciones electrónicas^(2,4-10).

(2) interacción de los iones metálicos del segundo elemento que se encuentran en la superficie del soporte⁽¹¹⁻¹⁵⁾.

En la actualidad los catalizadores que se están utilizando para la reformación son los de Pt-Sn y Pt-Re, por lo que el presente trabajo pretende estudiar el sistema Pt-Pb para comparar las ventajas que pudiera tener sobre los sistemas convencionales ya que este tipo de catalizadores han sido muy poco estudiados y por lo tanto aumentan las expectativas de investigarlos.

Para llevar a cabo nuestros estudios primeramente estudiaremos estos sistemas sobre dos diferentes soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ denominados como La Roche y Catapal B llevando a cabo diversos estudios de caracterización para poder explicar con mayor exactitud el comportamiento catalítico del sistema Pt-Pb y poder así llegar a conclusiones certeras que puedan ser entendidas con claridad.

Se estudiará también el efecto de la adición de Ce y La en la actividad y selectividad de la reacción de reformación de n-heptano.

En el capítulo I se presenta un panorama general de las reacciones que se llevan a cabo en la reformación de las naftas.

En el capítulo II se presentan algunos antecedentes bibliográficos de sistemas bimetalicos ya estudiados por diferentes investigadores así como algunos antecedentes del sistema que se estudia en este trabajo.

El capítulo III trata la síntesis y caracterización del sistema Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, así como de los estudios de desactivación y selectividad del sistema en la reacción de reformación de n-heptano utilizando dos tipos de alúminas.

El capítulo IV se basa en los estudios de los catalizadores Pt-Pb sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopada con diferentes porcentajes en peso de lantano, su síntesis, caracterización y las propiedades catalíticas en la reacción de reformación de n-heptano.

En el capítulo V se presenta el estudio del sistema Pt-Pb soportado en alúmina dopada con Cerio.

El capítulo VI nos muestra las conclusiones generales de estos estudios.

CAPITULO I

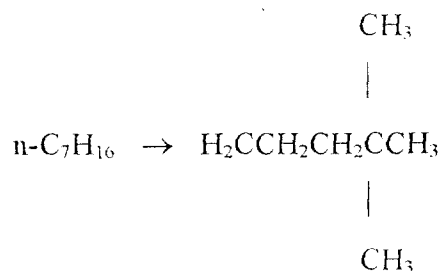
REFORMACION CATALITICA.

I.1. DEFINICION Y REACCIONES QUE SE LLEVAN A CABO DENTRO DEL PROCESO DE REFORMACION CATALITICA⁽¹⁶⁾.

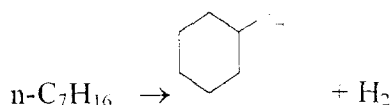
La reformación catalítica es uno de los procesos de refinación básica del petróleo. En reformación, el rango de las moléculas de la gasolina, incluyendo aquellos formados por cracking de hidrocarburos más pesados, son reconstruidos o reformados sin cambios en su número de carbonos. Las reacciones incluyen isomerización, hidrogenación, deshidrociclización y deshidrogenación entre otras. Los catalizadores para reformación son pequeños cristallitos de platino o de platino combinado con otro metal (Sn, Ir, Re, Ge, Pb, etc.) soportados generalmente en alúmina, los catalizadores son bifuncionales, donde tanto el metal como el soporte juegan un papel importante dentro de la reacción.

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

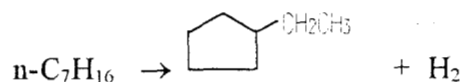
I.1.1. Parafinas: Naftas típicas del petróleo virgen y muchas cargas de refinerías contienen de 15 al 75% de parafinas de cadenas lineales con un número de octano típico menor que 50. Las parafinas pueden ser isomerizadas a partir de cadenas lineales como el n-heptano:



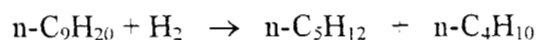
También pueden llevarse a cabo procesos de deshidrociclización para dar como productos las cicloparafinas:



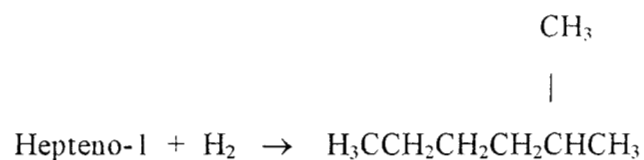
o



parafinas que también pueden sufrir hidrocracking:

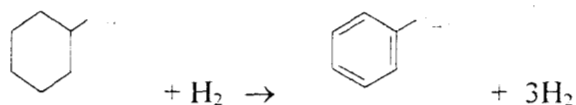


I.1.2. Olefinas: Las olefinas no están usualmente presentes en la corriente de las naftas pero pueden estar presentes en otras corrientes de la refinería. Ellas están indeseablemente en altas concentraciones y son usualmente hidrogenadas. También pueden ser hidroisomerizadas para obtener isoparafinas:

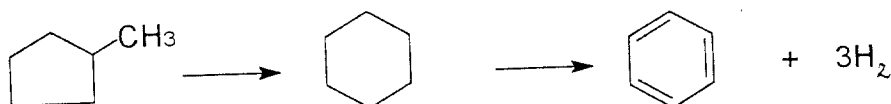


también pueden sufrir ciclización.

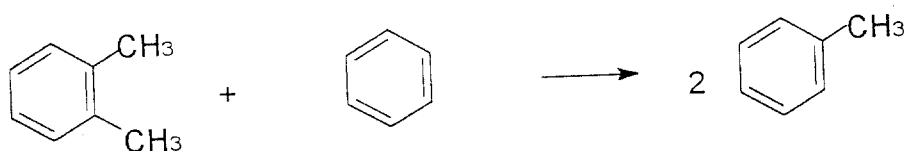
I.1.3. Naftenos: Generalmente las corridas contienen de 18 a 50% de naftenos como ciclopentanos y ciclohexanos. Frecuentemente contienen mas ciclopentanos que ciclohexanos. Los ciclohexanos pueden ser deshidrogenados para dar aromáticos:



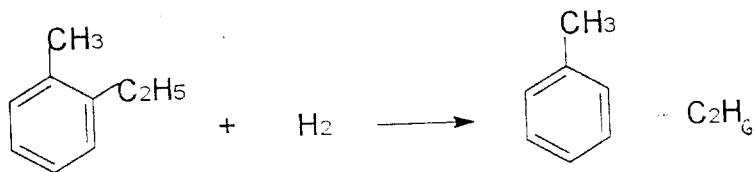
Los ciclopentanos pueden ser hidroisomerizados para dar ciclohexanos con subsecuentes hidrogenaciones para dar aromáticos:



I.1.4. Hidrocarburos cíclicos insaturados (Aromáticos): Algunos de estos están presentes en las cargas, y otros son generados en el reactor. La reacción de sustitución de aromáticos puede ocurrir como sigue:



los aromáticos también pueden experimentar hidrodealquilación:



I.2. DEFINICION DE NUMERO DE OCTANO

Determinado en el laboratorio en un motor experimental, mide la resistencia de los carburantes al autoencendido caracterizando así las propiedades antidetonantes de las gasolinas. El número de octano es graduado sobre una escala de referencia establecida por similitud a una mezcla, en proporciones variables, de dos hidrocarburos tomados como muestras: 0 para el heptano lineal y 100 para el 2,2,4-trimetilpentano o isooctano. Se conocen dos números de octano:

I.2.1. RON (por sus siglas en inglés) que es el número de octano investigado a velocidades y aceleraciones moderadas (600 r.p.m.) y,

I.2.2. MON (por sus siglas en inglés) índice de octano en el motor, medido a grandes velocidades (900 r.p.m.).

La tabla I.2.1 muestra el número de octano de algunos hidrocarburos cuando están mezclados.

TABLA I.1.-Número de octano para algunos hidrocarburos cuando están mezclados.

HIDROCARBURO	NUMERO DE OCTANO MEZCLADO
Parafinas:	
n-Butano	113
n-Pentano	62
n-Hexano	19
n-Heptano	0
n-Octano	-19
2-Metilhexano	41
2.2- Dimetilpentano	89
2.2.3-Trimetilbutano	113
Naftenos (Cicloparafinas):	
Metilciclopentano	107
1.1-Dimetilciclopentano	96
Ciclohexano	110
Metilciclohexano	104
Etilciclohexano	43
Aromáticos:	
Benceno	99
Tolueno	124
1.3-Dimetilbenceno	145
Isopropilbenceno	132
1.3.5-Trimetilbenceno	171

CAPITULO II

ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

Entre los catalizadores bimetálicos que han sido más estudiados para la reformación catalítica están los formados por el Pt-Sn y Pt-Re los cuales han sido estudiados por diferentes técnicas de preparación y para diversas reacciones.

Entre los estudios que se han realizado están los reportados por R. Gómez y col.⁽¹⁷⁾ quienes prepararon catalizadores de Pt-Sn por el método sol-gel pero agregando primeramente el estaño a la red de la alúmina seguida de la deposición del platino y observaron que para la deshidrociclización del n-heptano son más activos que los preparados por la impregnación de una alúmina comercial además que la reducción de la formación del benceno fué 54% menor. Además observaron una alta tolerancia al envenenamiento con tiofeno. debido al efecto del soporte de alúmina estañada en la actividad del platino. También observaron que estos catalizadores presentan alta selectividad hacia la formación de la acetona a partir de la deshidratación del isopropanol y baja actividad hacia la desalquilación del tolueno, lo cual se explica debido a la modificación de la acidez del soporte por la adición del estaño.

J Beltramini y col.^(18,19) estudiaron los catalizadores con platino bimetálicos para la reformación de n-heptano adicionando Ge, Ir y Sn y demostraron que la formación de coque en el monometálico de Pt desactiva más rápidamente su actividad catalítica. Los catalizadores de Pt-Ir y Pt-Ge mantienen alta actividad aunque se produzcan altas cantidades de coque. Los catalizadores de Pt-Re y Pt-Sn aún cuando solo producen pequeñas cantidades de coque se desactivan más rápidamente que los otros sistemas bimetálicos. Los autores explican que esto es debido a que el coque que se forma en el catalizador Pt-Sn está localizado sobre la alúmina. En cuanto a los productos de reacción se observa que los catalizadores de Pt-Re producen altas cantidades de benceno y tolueno, con un incremento en la cantidad de tolueno siendo reflejado en parte por una caída en la cantidad de benceno.

Se producen pequeñas cantidades de xileno. Los catalizadores de Pt-Ir producen bajas cantidades de Tolueno pero altas cantidades de benceno, incrementándose con el tiempo de reacción. Los catalizadores de Pt-Sn producen altas cantidades de Tolueno y xileno y pequeñas de benceno. Los catalizadores de Pt-Ge producen altas cantidades de benceno y tolueno incrementándose con el tiempo, solo pequeñas cantidades de benceno son producidas.

J M. Parera y col.^(20, 21) estudiaron la actividad catalítica, selectividad y estabilidad de los catalizadores mono y bimetalicos de Pt-Re y Pt-Ge y los compararon en las reacciones de reformación de parafinas de C₅ a C₁₀, ciclopentano y metilciclopentano. Bajo estas condiciones el orden de actividad para la formación de n-parafinas es Pt>Pt-Re>Pt-Ge siendo el monometálico el más activo para el hidrocracking, el Pt-Re para la aromatización y el Pt-Ge para la isomerización. En cuanto a la estabilidad los bimetalicos son más estables a medida que aumenta el número de carbonos en la reacción.

Z. Schay y col.⁽²²⁾ estudiaron los efectos de la calcinación, reoxidación y velocidad de calentamiento en una atmósfera inerte de los catalizadores Pt-Re y monometálico e hicieron reacción de n-hexano. Los catalizadores fueron pretratados con ácido sulfhídrico. Todos los catalizadores presentan pérdida de actividad en las primeras horas de reacción pero los catalizadores bimetalicos lo hacen más lentamente que los monometalicos, el Renio hace posible esta estabilidad. El pretratamiento con ácido de los catalizadores bimetalicos presenta el mismo efecto que los depósitos de carbón. Esto debido a que ambos recubren los átomos de Renio. El sulfuro puede ser removido del catalizador monometálico pero en el bimetalico no, ya que éste se adhiere fuertemente.

G. M. Bickle y col.⁽²³⁾ estudiaron las reacciones de reformación de n-hexano y n-heptano en catalizadores mono y bimetalicos con Re y Pt en presencia de zeolita ZSM-5 y

no observaron mejoras para la reacción de n-hexano con el monometálico y zeolita no se aprecian mejoras en la reformación ya que el octanaje disminuye, esto es, se produce el craqueo, lo cual también se observa para la reacción de n-heptano ya que decrece la formación de tolueno. Lo mismo ocurre con los catalizadores de Pt-Re.

R Burch y col.⁽²⁴⁾ estudiaron los catalizadores Pt-Sn y Pt-Re y llegaron a la conclusión que para la reacción de conversión de n-hexano los catalizadores de Pt-Sn son más estables que los monometálicos. Estos catalizadores tienen alta actividad para la formación de benceno, metilciclopentano y productos de cracking. También hicieron experimentos por separado de catalizadores de Pt soportados y Sn soportados y posteriormente los mezclaron y llegaron a la conclusión de que el Sn no es completamente pasivo. De los experimentos de reacción de ciclopentadieno observaron que los catalizadores de Pt-Re tienen alta actividad hacia la hidrogenólisis de ciclopentano. Además de que la actividad de hidrogenación del monometálico de Sn es muy baja y con la presencia del Pt en el Sn se hidrogena selectivamente ciclopentadieno a ciclopentano.

C. A. Querini y col.⁽²⁵⁾ estudiaron los catalizadores Pt-Re/ Al_2O_3 y observaron que éstos son más estables que los monometálicos en la reformación de n-parafinas y mucho más activos aún que los catalizadores Pt-Ge. También observaron que el cracking que se produce es de 45% sin embargo para los sistemas de Pt-Ge es de 30%.

P. A. Van Trimont y col.⁽²⁶⁾ estudiaron catalizadores bimetálicos de Pt-Re presulfurados y observaron que a partir de n-heptano la selectividad es predominantemente hacia isoheptano y Tolueno, lo que se explica debido a la afinidad que tiene el Re con el sulfuro, lo cual aunado a condiciones libres de éste dan alta hidrogenólisis, lo que no pasa con los monometálicos.

L. Carter y col.⁽²⁷⁾ observaron que los catalizadores Pt- Re presentan el doble de actividad para la deshidrociclización de n-heptano en comparación con los catalizadores monometálicos. En la conversión de metilciclopentano estos catalizadores son selectivos hacia la formación del benceno, aunque al principio la conversión es más baja que para los monometálicos pero después de un tiempo de reacción esta se ve incrementada.

En cuanto a los catalizadores de Pt-Pb no han sido objeto de mayores investigaciones. Entre las pocas investigaciones que se han realizado podemos mencionar el trabajo hecho por J. A. Martínez Correa y col.⁽³⁾ los cuales coinciden en que son resistentes a la desactivación ya que son más estables y que a medida que aumenta el contenido de plomo el catalizador se desactiva.

Por lo que concierne a la reformación del n-heptano con estos catalizadores J. Völter y col.⁽¹⁾ hicieron experimentos para bajas y altas presiones (Tabla II.1) y observaron los siguientes resultados:

Para baja presión (0.1 Mpa) y temperatura de 500°C.

- a) Son más resistentes a la desactivación ya que son más estables.
- b) Se obtiene una alta conversión hacia Tolueno.
- c) Se inhibe el cracking.

Para alta presión (0.8 Mpa) y temperatura de 500°C.

- a) Se forman productos de la deshidrociclización como Benceno y Tolueno, este último en mayor proporción.
- b) A alta temperatura (530°C) se presenta un aumento en la actividad en proporciones iguales que a baja presión.
- c) A medida que aumenta el contenido de Pb se inhibe la hidrogenólisis.
- d) La deposición de coque disminuye.

TABLA II.1.-Conversion de n-heptano a 0.8 mpa. 500°C

Catalizador (% Peso)		Aromáticos (Benceno + Tolueno) (mol.gr _{Pt} ⁻¹ .h ⁻¹)		Dealquilación (<u>Benceno + Tolueno</u>) [*] Tolueno
Pt	Pb	2hr	6 hr	1 hr
0.5	-----	7.0	6.2	1.17
0.5	0.10	6.9	5.9	1.07
0.5	0.73	6.0	5.5	1.01
0.5	1.10	4.8	4.6	1.00
0.5	1.28	4.0	4.0	1.00

* Esto es que por cada molécula de Tolueno hay de Benceno lo correspondiente a las dos décimas siguientes.

CAPITULO III

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES SOBRE γ -Al₂O₃. La Roche y Catapal B.

III.1.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES SOBRE γ -Al₂O₃.

III.1.1. Pretratamiento de la boehmita (La Roche y Catapal B).

Para la preparación de los catalizadores primeramente se dio el tratamiento a una Boehmita (La Roche y Catapal B) para formar la γ -Al₂O₃, calcinándola a 500 y 550°C en flujo de aire (1 ml/seg) durante 4 horas para posteriormente mediante la técnica de rayos X poder ver la fase formada y así poder preparar los catalizadores.

III.1.2. Preparación de los catalizadores

7 catalizadores fueron preparados conforme se indica en el diagrama III.1. y quedando estos como sigue:

III.1.2.1. Catalizadores monometálicos de Pt/ γ -Al₂O₃(550°C), Pt/ γ -Al₂O₃(500°C) con soporte La Roche y Pt/ γ -Al₂O₃(500°C) con soporte Catapal B y diferentes contenidos metálicos respectivamente. Se prepararon tres catalizadores monometálicos de platino siguiendo la siguiente metodología:

Se pesó la cantidad necesaria de la sal de H₂PtCl₆ y de soporte mezclándolos en seguida en solución de HCl 0.1M por separado para luego juntarlos y agitarlos durante horas. Después de la agitación se procede a secarlos en un rotavapor con vacío y en baño María a una temperatura de 60-70°C, para luego dejarlo secando en estufa a 120°C durante 12 horas y después darle los tratamientos térmicos de calcinación y reducción. Para la calcinación se sometió el catalizador en un horno con flujo de aire (1 ml/seg) elevando la temperatura a una velocidad de 9°C/min hasta 120-130°C, manteniendo esta temperatura por un lapso de 30 min para poder desorber el agua que pudiera contener el catalizador. En seguida a la misma velocidad de calentamiento se procedió a elevar la temperatura hasta alcanzar los 500°C y manteniéndola por un lapso de 4 horas. Posteriormente se procede a enfriar el catalizador en

flujo de aire para después darle el tratamiento de reducción. Para reducir el catalizador se sigue el mismo procedimiento de calcinación solo que en este caso se utiliza un flujo de Hidrógeno (1 ml/seg). A estos catalizadores se les denominarán en lo sucesivo como G1, G2 y G5 como se ve en la tabla III.2.2.1.

III.1.2.2. Catalizadores bimetálicos por impregnación sucesiva de Pt-Pb/ γ -Al₂O₃(500°C-IS) con soporte La Roche y Catapal B y diferentes contenidos metálicos respectivamente. Para preparar los dos catalizadores bimetálicos por impregnación sucesiva se sigue la siguiente metodología:

Se toma una parte de los catalizadores monometálicos preparados en el paso III.1.2.1. previamente calcinados, se mezcla en solución de HCl 0.1M. Posteriormente se pesa la cantidad suficiente de la sal de plomo (PbCl₂) y se diluye en HCl 0.1M para luego mezclar y agitar en el rotavapor junto con la mezcla del monometálico. Enseguida se procede a secar la mezcla en el rotavapor en baño María a 60-70°C. El catalizador se termina de secar en la estufa a 120°C durante 12 horas. La reducción del catalizador bimetálico sigue el procedimiento ya descrito en el punto III.1.2.1. y visto en el diagrama III.1. Estos catalizadores tendrán las claves G4 y G6 respectivamente, lo cual puede observarse también en la tabla III.2.2.1.

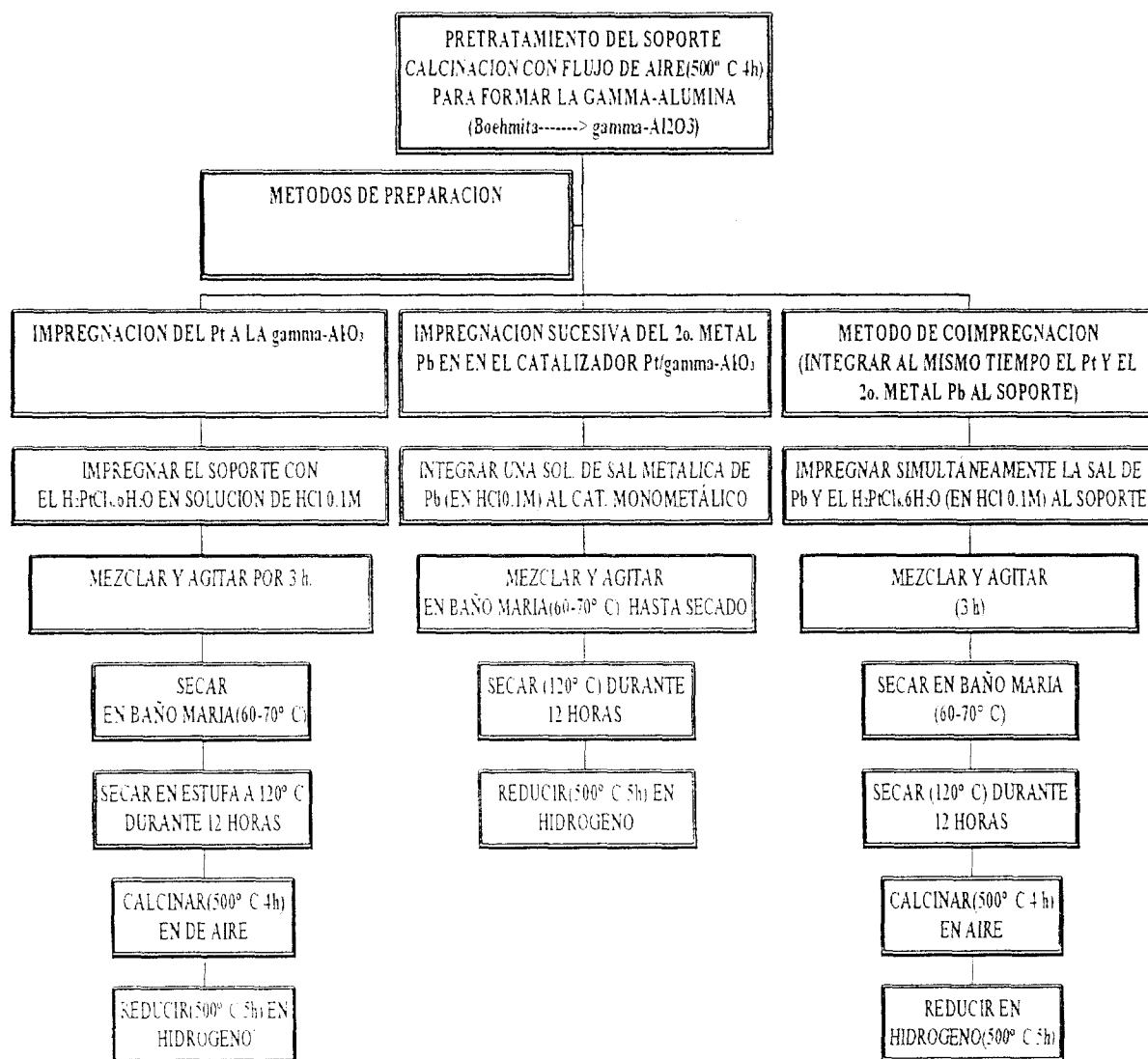
III.1.2.3. Catalizadores bimetálicos por coimpregnación de Pt-Pb/ γ -Al₂O₃(500°C-COIMP) con soporte La Roche y Catapal B y diferentes contenidos metálicos respectivamente. Dos catalizadores bimetálicos por coimpregnación fueron preparados siguiendo la metodología siguiente:

Primeramente se pesa la cantidad de soporte y sal (PbCl₂) necesarias para obtener las cantidades metálicas deseadas. En seguida se procede a diluir las sales por separado en una solución de HCl 0.1M e impregnando el soporte también con solución ácida. El siguiente paso es mezclar las dos soluciones de las sales de Platino y Plomo con el soporte y agitar durante tres horas en el rotavapor. Después de haber agitado la mezcla, se procede a secar en baño María a 60-70°C en el rotavapor en vacío hasta que el catalizador esté completamente seco para después pasarlo a la estufa a 120°C durante 12 horas.

Posteriormente se procede a calcinar y reducir el catalizador de la misma manera ya explicada en el punto III.1.2.1. y vista en el diagrama III.1. estos catalizadores serán denominados en lo sucesivo como G3 y G7 respectivamente y que también puede verse en la tabla III.2.2.1.

III.1.2.4.- Catalizador monometálico de Pb/Al_2O_3 Catapal B.- Este catalizador fue preparado usando la técnica de impregnación de la sal metálica($PbCl_2$) diluida en una solución de HCl 0.1 M en el soporte de $\gamma-Al_2O_3$ previamente humedecido en solución ácida y después agitando durante 3 horas, seguido del secado en un rotavapor, luego se deja en la estufa a 120°C durante 12 horas. Pasado este tiempo se procedió a calcinar y reducir el catalizador dando los mismos tratamientos ya descritos en el punto III.1.2.1. y vistos en el diagrama III.1. Este catalizador será denominado como muestra G7a, visto en la tabla III.2.2.1

DIAGRAMA III.1. Diagrama secuencial de la preparación de los catalizadores.



III.2.- CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES SOBRE γ -Al₂O₃.

Para caracterizar los catalizadores se han elegido las siguientes técnicas que nos podrán llevar a la explicación del comportamiento catalítico de éstos:

III.2.1.- DIFRACCION DE RAYOS X

Esta técnica nos permite conocer la estructura de la fase activa, sirve para medir tamaños de partículas cuando un catalizador tiene cuando menos 2% de metal⁽²⁸⁾. En el caso que nos ocupa solamente será utilizada para ver la fase del soporte, o sea para comprobar que efectivamente se está formando la fase γ -Al₂O₃. En los esquemas.III.2.1., III.2.2. , III.2.3. y III.2.4. se observan los difractogramas de rayos X tanto de la Boehmita como de la γ -Al₂O₃ formada con los tratamientos térmicos ya descritos.

III.2.2.- ABSORCION ATOMICA

La espectroscopía de absorción atómica involucra el estudio y medida de la energía radiante por átomos libres. Los datos obtenidos por esta técnica proporcionan información espectroscópica y analítica. La información espectroscópica incluye la medida de niveles de energía atómicos, la determinación de fuerzas oscilatorias, la población de átomos en varios niveles de energía, tiempos de vida atómicos y así sucesivamente. La información analítica revelada incluye determinación cualitativa y cuantitativa del elemento, particularmente los elementos metálicos de la tabla periódica.

En nuestro caso este método nos permitirá saber el contenido real de metal depositado en el catalizador⁽²⁹⁾.

III.2.2.1.-Procedimiento

Para llevar a cabo esta técnica primeramente se tienen que tratar los sólidos de tal manera que éstos se diluyan en una solución ácida para después poder hacer la lectura en el espectrofotómetro de absorción atómica empleado. A este proceso se le conoce como digestión y se lleva a cabo de la siguiente manera:

Primeramente se prepara una solución de agua regia la cual debe contener tres partes de ácido clorhídrico por cada una de ácido nítrico. Enseguida se pesan 200 mg de muestra o catalizador. A esta cantidad se le agregan 10 ml del agua regia preparada anteriormente. Esta mezcla se vierte en un contenedor especial de plástico que tiene que ser sellado a una presión de 5 Psi para luego dar el tratamiento térmico necesario para que todo el sólido se diluya en la solución ácida. El tratamiento térmico consiste en meter la muestra en un horno tipo microondas el cual se programa de tal manera que la muestra quede bien tratada. Ya digerida la muestra se procede a hacer las diluciones necesarias para poder leer el contenido metálico en curvas patrones como las observadas en las gráficas III.2.2.1.1 y III.2.2.1.2. En este caso se hacen diluciones de 25 ml y las curvas patrón preparadas van de un rango de 0-40 ppm.

III.2.2.2.-Resultados

En la tabla III.2.2.2.1. se presentan los resultados obtenidos por absorción atómica del contenido metálico de Pt y Pb así como las relaciones molares Pb/Pt calculadas a partir de los porcentajes de metal. observándose que las relaciones molares están dentro de los rangos reportados⁽¹⁾ y que no envenenan al platino por lo que se esperan buenos resultados en los estudios posteriores.

TABLA III.2.2.2.1.- Contenido metálico de los catalizadores de Pt y Pt-Pb.

CATALIZADOR	Clave	% peso Pt	% peso Pb	Rel. mol. Pb/Pt
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (La Roche) (550°C)	G1	0.855	-	
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (La Roche) (500°C)	G2	0.660	-	
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ (La Roche) (COIMP-500°C)	G3	0.797	0.315	0.396
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ (La Roche) (IS-500°C)	G4	0.660	0.350	0.507
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ (Catapal B) (500°C)	G5	0.693	-	
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ (Catapal B) (IS-500°C)	G6	0.693	0.450	0.613
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ (Catapal B) (COIMP-500°C)	G7	0.690	0.443	0.603
Pb/ γ -Al ₂ O ₃ (Catapal B) (500°C)	G7a	-	0.53	

FIG. III.21. Difractograma de rayos X donde se observan los picos correspondientes a la boehmita.

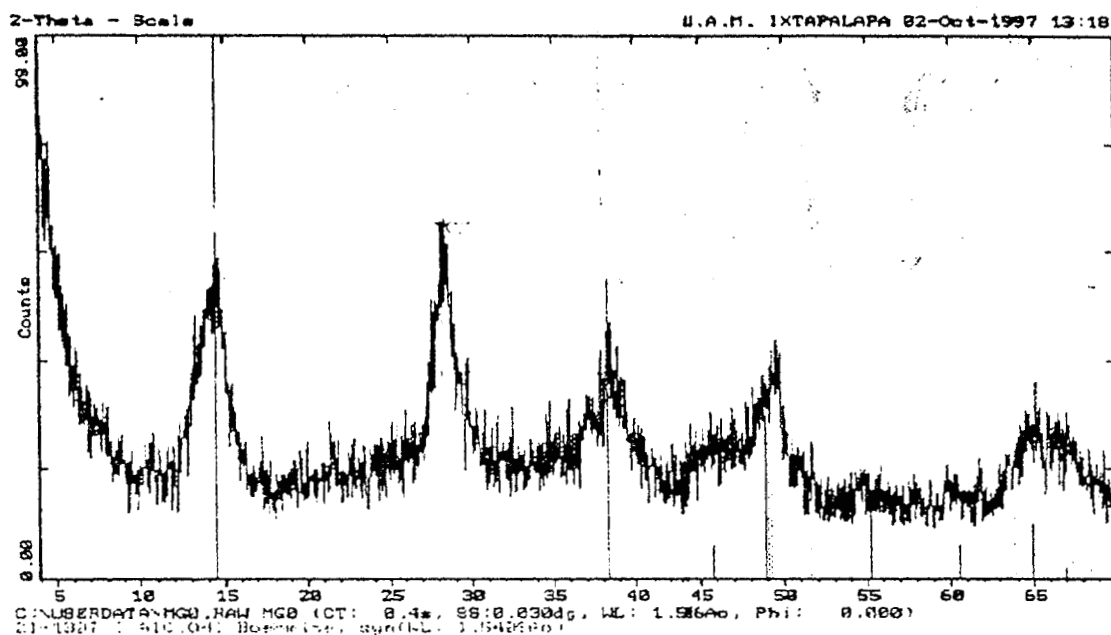


Fig. III.2.2.- Difractograma de rayos X donde se presentan los picos correspondientes a la γ - Al_2O_3 La Roche formada a 550°C.

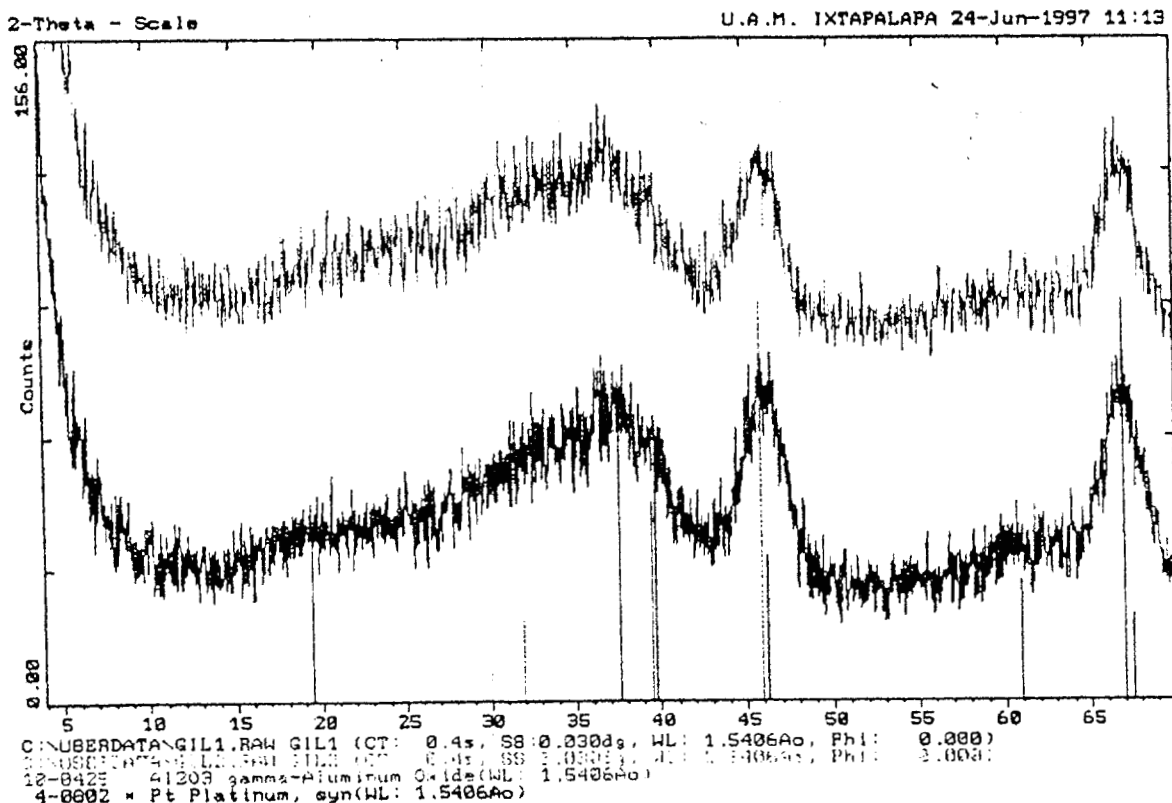


Fig. III.2.3.- Difractograma de rayos X donde se presentan los picos correspondientes a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ La Roche formada a 500°C.

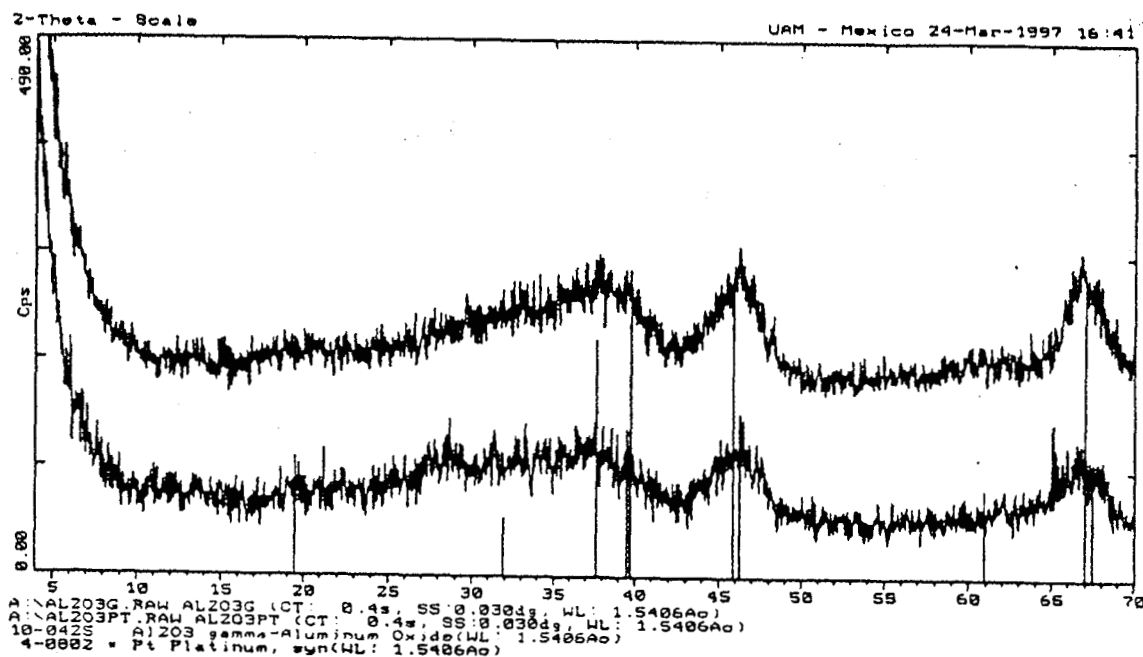


Fig. III.2.4.- Difractograma de rayos X donde se presentan los picos correspondientes a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catapal B formada a 500°C.

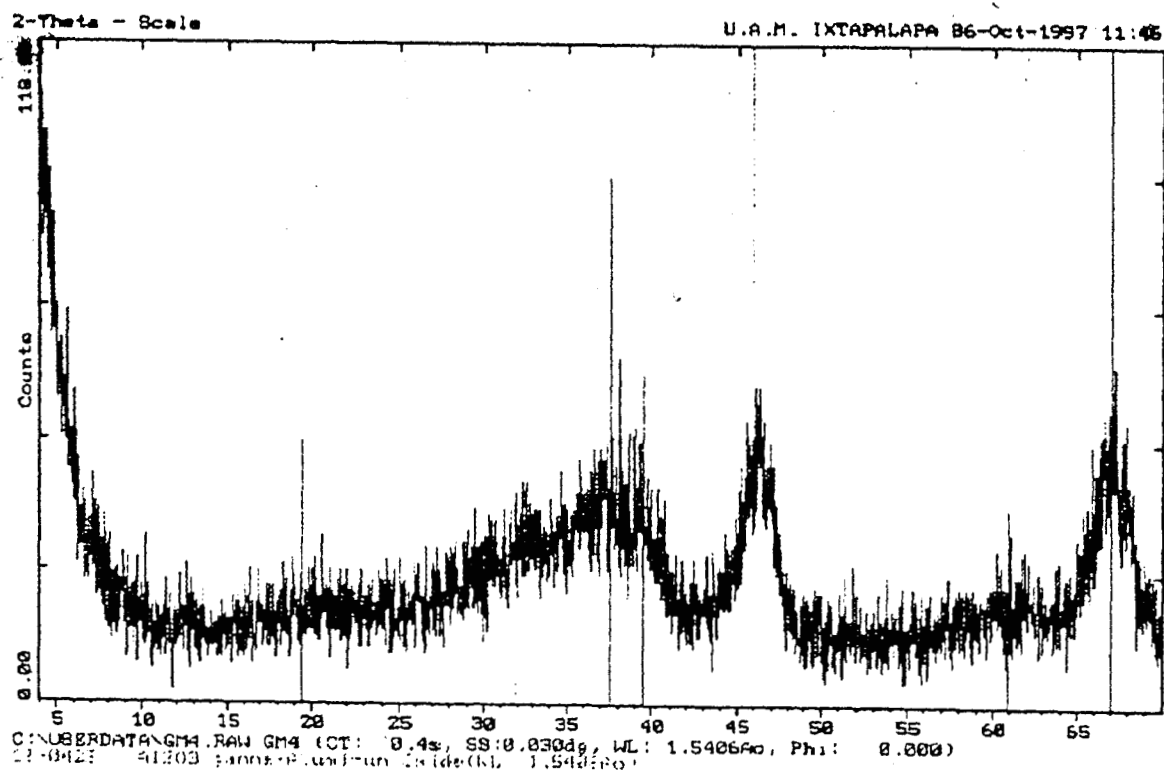


Fig. III.2.2.1.- Curva patrón de Pt para la identificación de la cantidad de metal por absorción atómica.

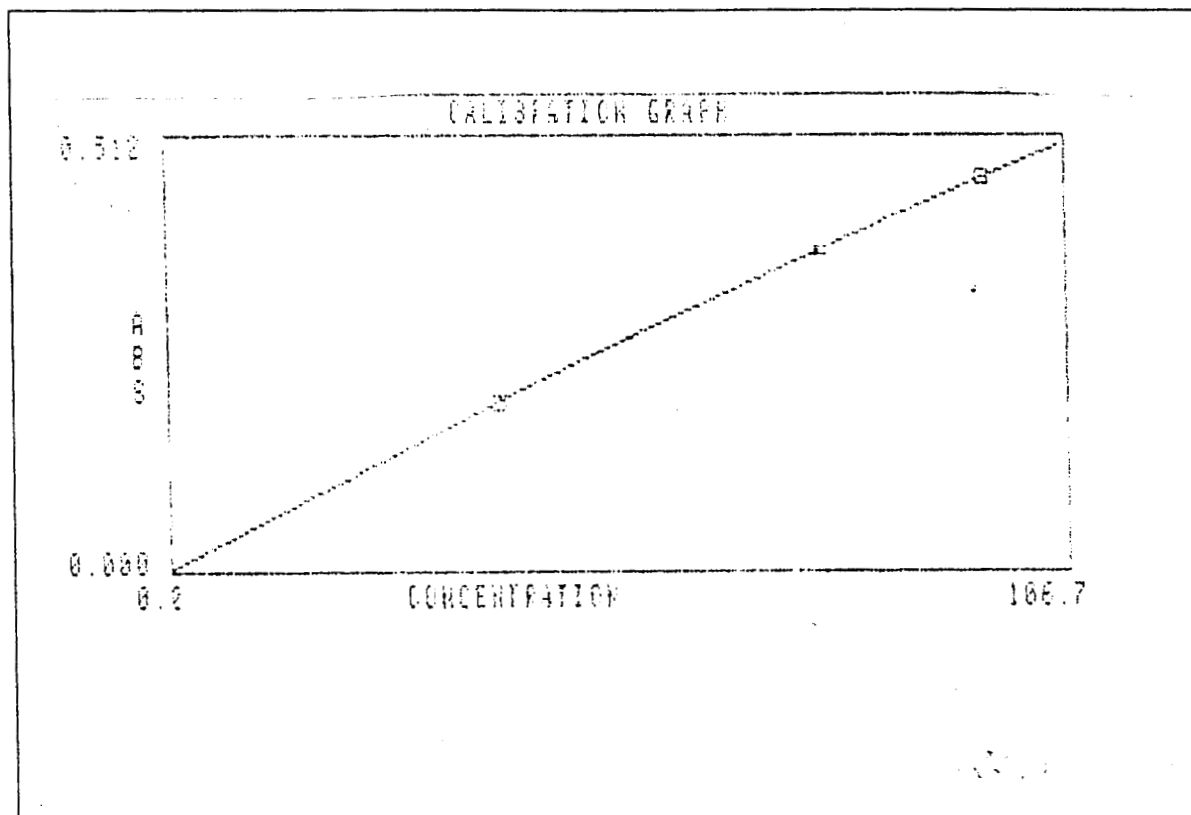
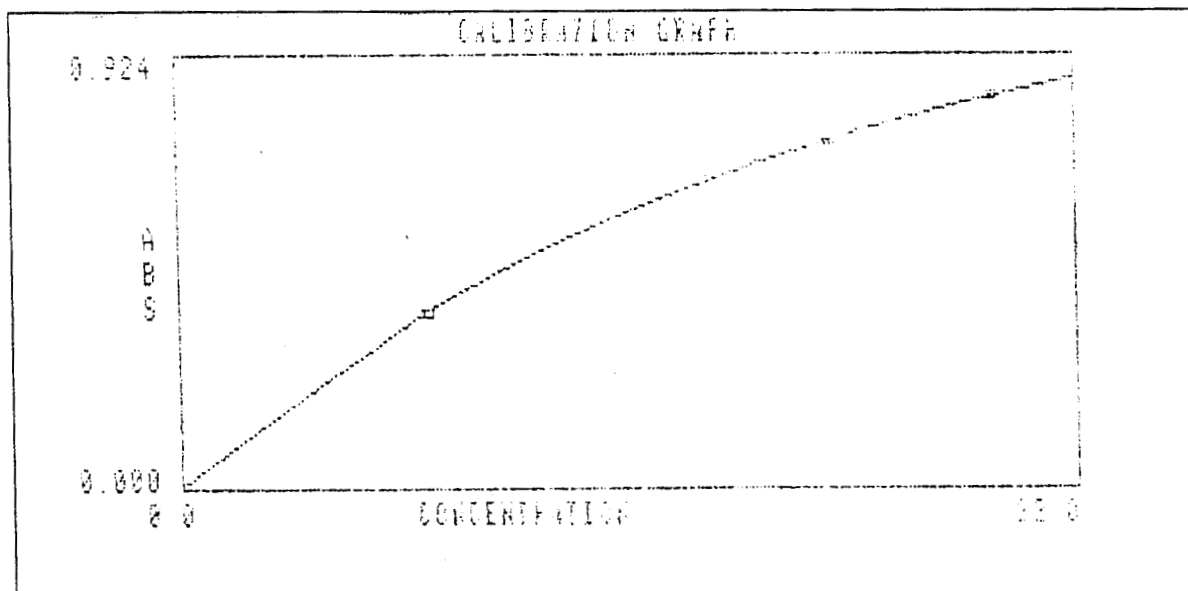


Fig. III.2.2.2.- Curva patrón de Pb para la identificación de la cantidad de metal por absorción atómica.



III.2.3.- DETERMINACION DEL AREA POR EL METODO BET.

III.2.3.1.- Principios del método.

El método BET consiste en la adsorción, seguida de la desorción, de una monocapa de moléculas sondas (N_2) sobre la superficie del sólido a estudiar, la superficie de la monocapa es por lo tanto igual a la del soporte⁽³⁰⁾. Basta pues solamente determinar el volumen de gas adsorbido para obtener el área específica del sólido, mediante el uso de la siguiente fórmula:

$$A(m^2/g) = (V_m \cdot N \cdot s) / (V_M \cdot m)$$

donde:

V_m = Volumen de gas adsorbido.

N = Número de avogadro.

s = Superficie ocupada por una molécula de Nitrógeno ($16.2 \times 10^{-20} m^2/molécula$)

V_M = Volumen molar del nitrógeno (cm^3).

m = masa de la muestra (g)

III.2.3.2.- Procedimiento

Las medidas de la superficie fueron hechas en un equipo automatizado Micromeritics ASAP 2000.

Una masa m de $\gamma-Al_2O_3$ es introducida en un reactor para después ser desgasificada a $400^\circ C$. Después del enfriamiento de la muestra, se programa la medida del área por el método BET. La temperatura del reactor es mantenida a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, el cual es sumergido en un baño de éste compuesto. El consumo del nitrógeno es seguido por un detector y calculado por un programa de computadora.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla III.2.3.2.1.

TABLA III.2.3.2.1.-Resultados obtenidos por el método BET para el cálculo del área y tamaño de poro de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

SOPORTES	AREA BET(m²/g)	DIAMETRO DE PORO (Å)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (La Roche) (500 ^o C)	267.77	90.0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (La Roche) (550 ^o C)	239.00	97.4
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Catapal B) (500 ^o C)	220.74	59.74

III.2.4.- DETERMINACION DE ACIDEZ TOTAL POR TERMODESORCION PROGRAMADA (TPD) Y DE LA ACIDEZ PARCIAL POR:

- TPD EN TODO EL RANGO DE TEMPERATURA*
- DECONVOLUCION DE LA CURVA DE TPD DE NH₃*

III.2.4.1.- Objetivo del método

Este método de análisis mide la acidez total del catalizador por la termodesorción programada isobárica de amoníaco en un sistema dinámico, utilizando temperaturas para dar información de la fuerza ácida ya que los sitios con mayor fuerza mantienen al amoníaco quimisorbido a temperaturas más altas que los sitios ácidos más débiles.

La acidez es un parámetro muy importante para determinar la actividad y selectividad de un catalizador en muchas reacciones comerciales. Los catalizadores basados en zeolitas utilizados en la industria petrolera para desintegración catalítica son los principales ejemplos. El amoníaco es el absorbato más común porque es accesible a todos los sitios de la zeolita (su diámetro cinético es de 0.26 nm), se adsorbe fuertemente sobre sitios de diferente fuerza ácida y es una molécula estable que no se descompone aún a temperatura elevada.

III.2.4.2.- Alcances

Este método determina la acidez de catalizadores y de soportes catalíticos por termodesorción programada (TPD) de amoníaco. Para la adsorción del amoníaco se utiliza una mezcla grado certificado que contiene 20% de amoníaco, balance en Helio. La adsorción es seguida por un período de purga. Este método describe la termodesorción programada de amoníaco en un equipo automatizado ZA (Zeton-Altamira, Inc.) modelo AMI-3 que garantiza la linealidad en la rampa de temperatura, necesaria para la desorción del amoníaco.

Se determinó la acidez total en un rango de 100-450°C.

III.2.4.3.-Definiciones

III.2.4.3.1.-Fisisorción.- La fisisorción es débil y reversible e involucra el equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las no adsorbidas. Ocurre en toda la superficie accesible a las moléculas del gas. Puede ocurrir en multicapas. Se dice que ocurre fisisorción si el calor liberado es $< 20 \text{ Kcal mol}^{-1}$. La fisisorción del amoníaco puede ocurrir no solo sobre la superficie del catalizador sino también sobre varios componentes del sistema experimental y puede minimizarse conduciendo la adsorción de 100 a 150°C.

III.2.4.3.2.- Quimisorción.- La adsorción química es irreversible. Ocurre en los sitios activos solamente. Ocurre en monocapas. Se dice que ocurre quimisorción si el calor liberado está entre 30 y 100 Kcal mol^{-1} .

III.2.4.3.3.-Pretratamiento.- Para limpiar la superficie de vapores de agua o contaminantes se le da tratamiento incrementando la temperatura con flujo de gas inerte de ultra alta pureza (UAP).

III.2.4.3.4.-Temperatura de adsorción.- Temperatura a la que se pone en contacto la muestra con el adsorbato.

III.2.4.3.5.-Adsorbato.- Es el gas que se va a adsorber sobre la muestra.

III.2.4.3.6.-Peso de la muestra.- Cantidad de muestra usada en el método de análisis (0.1 g.)

III.2.4.3.7.-Temperatura inicial.- Es la temperatura a la cual se hace la adsorción, la purga y se inicia la rampa de temperatura para la desorción del amoníaco.

III.2.4.3.8.-Temperatura final.- Es la temperatura a la cual se concluye la desorción del amoníaco. a esta temperatura se mantiene por lo menos 20 minutos para asegurarse que se

ha desprendido todo el amoniaco de la muestra y que está estabilizada la línea de base para el mejor manejo de los datos para hacer los cálculos.

III.2.4.3.9.-Rampa de temperatura.- Es la velocidad de calentamiento desde la temperatura inicial hasta la temperatura final, por convección se ha fijado en $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

III.2.4.3.10.-Pulsos de calibración.- Alimentación intermitente que se hace por medio de una válvula automática de seis vías a la cual se conecta un loop de volumen conocido (500 μL).

III.2.4.3.11.-Gas de arrastre.- Gas usado para pretratamientos y purgas y en la desorción del amoniaco. Por la diferencia de conductividades el gas ideal para ser usado como gas de arrastre es el Helio de ultra alta pureza (UAP).

III.2.4.3.12.-Temperatura ambiente.- T. A. (25°C).

III.2.4.3.13.-Detector de Conductividad térmica.- TCD.

III.2.4.3.14.-Estación mula.- Es un reactor tubular en forma de U de cuarzo vacío.

III.2.4.3.15.-Deconvolución.- Es un método de análisis y ajuste de los picos capaz de separar picos traslapados y definir los picos que se encuentran en la curva de desorción del amoniaco. La mayoría de los catalizadores y soportes empleados en la industria petrolera poseen una gama de sitios ácidos de superficie. Como resultado del TPD de amoniaco se obtiene una gran curva con picos anchos no definidos y hombros. Es necesario hacer un análisis de los datos para lograr el mejor ajuste de los picos en esta curva y determinar así los sitios activos que se encuentran en el catalizador, cuantificarlos y dar información de sus fuerzas a través de la T_{max} de desorción.

III.2.4.4.-Desarrollo del experimento⁽³¹⁻³²⁾

Las medidas de TPD de amoníaco se efectúan usualmente a presión atmosférica en un sistema de flujo dentro del rango de temperaturas en que se desaparece la fisisorción y se inicia la quimisorción del amoníaco y la temperatura final de tratamiento o calcinación del catalizador a evaluar. El aparato empleado es un equipo semiautomatizado de Termodesorción Programada marca Zeton Altamira (ZA), modelo AMI-3, el cual está constituido por cuatro estaciones, una estación nula en donde se coloca un reactor vacío como blanco y tres estaciones para el análisis. El aparato solo cuenta con un TCD, por lo que mientras una estación lo utiliza, las otras dos estaciones pueden avanzar en su pretratamiento o esperar por el TCD. Los hornos del equipo cuentan con un sistema de control Proporcional, Integral y Derivativo (PID) lo cual asegura la linealidad de la rampa de temperatura.

Una muestra pequeña de catalizador (0.1 g) se coloca en un reactor tubular en forma de U usualmente de cuarzo.

El método se divide en tres etapas:

I) La primera de ellas es el pretratamiento.

II) La segunda es el TPD, que se subdivide a su vez en tres etapas:

1) Adsorción de amoníaco a 100°C.

2) Purga con Helio grado UAP, y

3) Desorción del amoníaco incrementando la temperatura desde la inicial hasta la final haciendo pasar un gas de arrastre (Helio grado UAP).

III) La tercera y última son los pulsos de calibración.

La muestra es pretratada por calentamiento en flujo de Helio ($30 \text{ cc}^3\text{min}^{-1}$) para eliminar los vapores adsorbidos en la superficie. La temperatura se incrementa de manera lineal con una rampa de 20°C desde T.A. hasta la temperatura de calcinación de la muestra y se mantiene a esa temperatura durante 30 minutos

La muestra se expone entonces al adsorbato haciendo pasar un flujo continuo de la mezcla certificada al 20% de amoníaco en Helio grado UAP ($30 \text{ cc}^3\text{min}^{-1}$) por la estación

que corresponde al reactor que contiene a la muestra durante 30 minutos para asegurarse de la saturación.

A la misma temperatura se hace pasar por la muestra un flujo de Helio grado UAP ($30 \text{ cc}^3 \text{ min}^{-1}$) durante 45 minutos para eliminar todo el amoniaco que no esté quimisorbido a esta temperatura en un proceso mejor conocido como purga o flush en inglés.

Se inicia el calentamiento de la muestra desde la temperatura inicial hasta la temperatura final haciendo pasar un flujo de Helio grado UAP ($30 \text{ cc}^3 \text{ min}^{-1}$) como gas de arrastre el cual se lleva al amoniaco que se desorbe por efecto del incremento de temperatura.

Para desorber el amoniaco quimisorbido, se calienta la muestra desde 100°C hasta 500°C a una velocidad de calentamiento constante de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Se mide la temperatura y la respuesta del detector con respecto al tiempo hasta que se observe que la respuesta del detector alcance un mínimo. Se graba esta temperatura T_1 y la respuesta del detector R_1 en este punto. A esta acidez parcial se le llama acidez débil.

Para muchos materiales este mínimo ocurre entre $250\text{-}300^\circ\text{C}$.

Se continúa la rampa de temperatura hasta alcanzar los 500°C o hasta que se observe un mínimo o ya no haya cambios en la respuesta del detector. Se graba esta temperatura T_2 y la respuesta del detector R_2 , en el fin del ciclo del TPD. A esta acidez parcial se le llama acidez fuerte.

Para muchos materiales este mínimo ocurre entre $450\text{-}500^\circ\text{C}$.

La composición del gas que pasa por la estación nula es monitoreada cuantitativamente haciendo pasar por el TCD de 3 a 5 pulsos de $500 \mu\text{l}$ ($30 \text{ cc}^3 \text{ min}^{-1}$ en un procedimiento llamado calibración por pulsos. Se calcula un valor promedio de los micromoles de amoniaco en un volumen conocido y se relacionan con el valor del área bajo la curva de cada uno de los picos de los pulsos de calibración, CR.

Usando el valor integrado del área bajo la curva de R_1 y R_2 y relacionándolo con el valor promedio de los pulsos de calibración, CR, y la cantidad de muestra se calculan los

micromoles de amoníaco desorbidos por gramo de catalizador parciales (débil y fuerte) y la acidez total es la suma de todas las parciales.

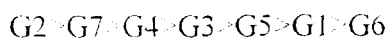
Se determinaron las acideces parciales haciendo la adsorción del NH_3 en la $T_{\min}$ de cada rango solicitado, seguido de un período de purga a la misma temperatura y se observó el TPD en cada rango.

III.2.4.5.-Interpretación de los resultados

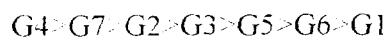
Los patrones de TPD de amoníaco para estos sólidos exhiben picos múltiples de desorción similares mostrados en la figura III.2.4.5.1. Las señales de desorción corresponden al amoníaco quimisorbido sobre sitios ácidos de superficie con señales múltiples que se encuentran entre 200 y 500°C. La naturaleza de estas señales puede relacionarse directamente con la acidez del catalizador. La naturaleza de la acidez también se ha investigado por éste método. Se ha observado que las señales que desorben entre 320 y 600°C desaparecen después de la deshidroxilación. Se puede concluir entonces que estas señales corresponden a amoníaco desorbido de sitios Brønsted.

En todos los casos la temperatura de desorción del NH_3 puede correlacionarse con la fuerza ácida de los sitios. Estos sólidos presentan dos tendencias diferentes. Las muestras G3 y G5 presentan acidez débil ($T_{\max}=160\text{-}180^\circ\text{C}$), intermedia ($T_{\max}=230\text{-}240^\circ\text{C}$) y fuerte ($T_{\max}=420\text{-}460^\circ\text{C}$). Las muestras G1, G2, G4 y G6 presentan solamente acidez intermedia y fuerte.

El orden de acidez total en las muestras es el siguiente:



El orden de acidez débil ($T_{\max}=141\text{-}160^\circ\text{C}$) es el siguiente:



El orden de acidez intermedia ($T_{\max}=200\text{-}313^\circ\text{C}$) es el siguiente:

$$G2 > G7 > G4 > G3 > G5 > G1 > G6$$

El orden de acidez fuerte ($T_{\max}=420-460^{\circ}\text{C}$) es el siguiente:

$$G5 > G3$$

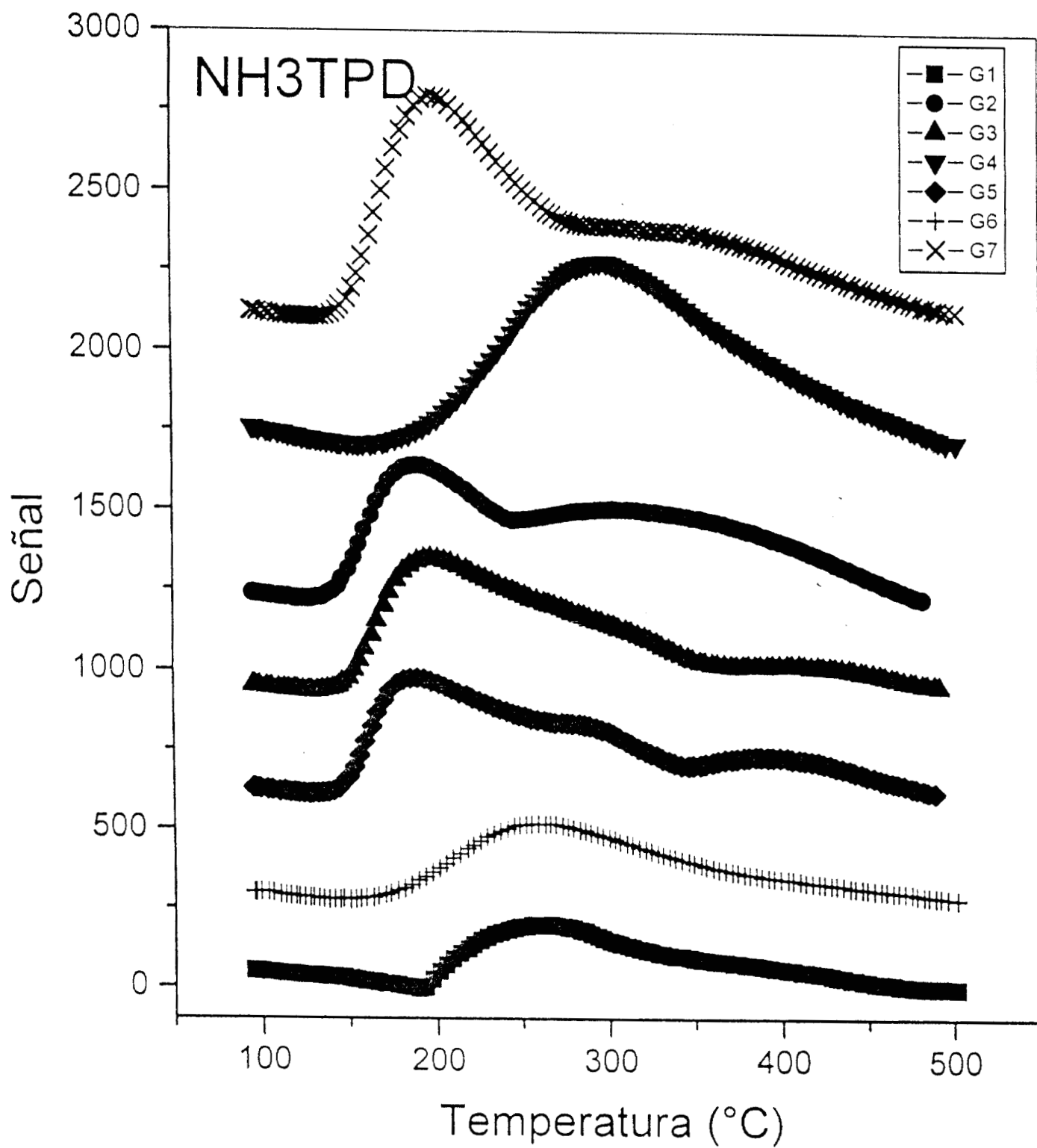
Para el caso de la acidez total solamente se toman en cuenta los resultados de acidez intermedia y fuerte, ya que en este caso la acidez débil está por debajo de los 200°C por lo que corresponde a la fisisorción y no a la quimisorción del amoníaco.

La acidez total y el resultado de las acideces parciales determinadas por la deconvolución de los datos obtenidos por el TPD en el rango de $100-500^{\circ}\text{C}$ se presentan en la tabla III.2.4.5.1. Los resultados obtenidos por los TPD's en diferentes rangos de temperatura se presentan en las gráficas III.2.4.5.2-III.2.4.5.8.

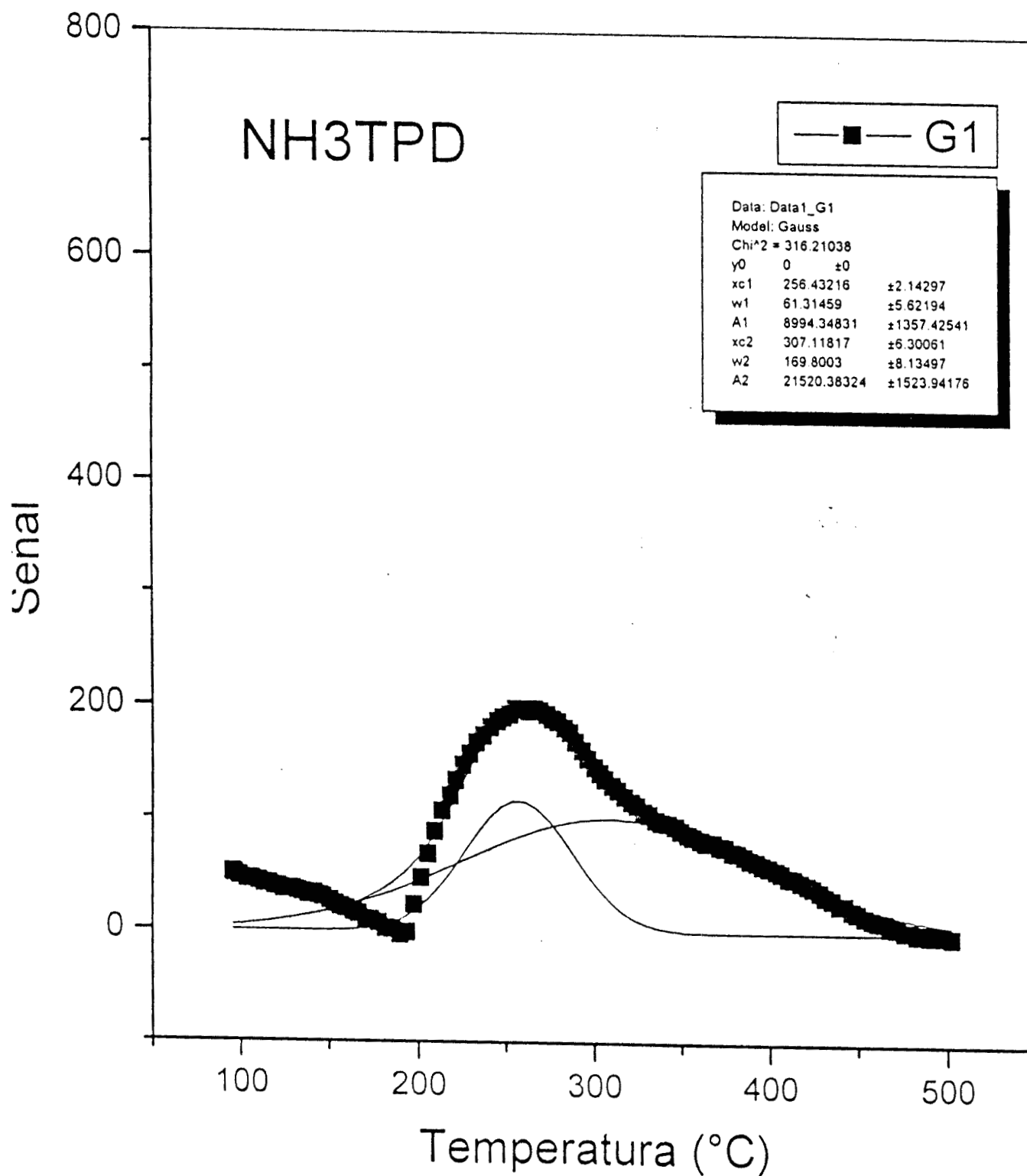
Tabla III.2.4.5.1.- Resultados de la acidez total y de las acideces parciales determinadas por la deconvolución de los datos obtenidos por el TPD en el rango de $100-500^{\circ}\text{C}$.

MUESTRA (CLAVE)	MICROMOLES DE NH_3 /GRAMO DE CATALIZADOR			
	ACIDEZ TOTAL	ACIDEZ PARCIAL		
		DEBIL	INTERMEDIA	FUERTE
G1	231	96	231	
G2	591	226	591	
G3	444	197	339	105
G4	464	500	464	
G5	438	176	311	127
G6	105	113	105	
G7	575	449	575	

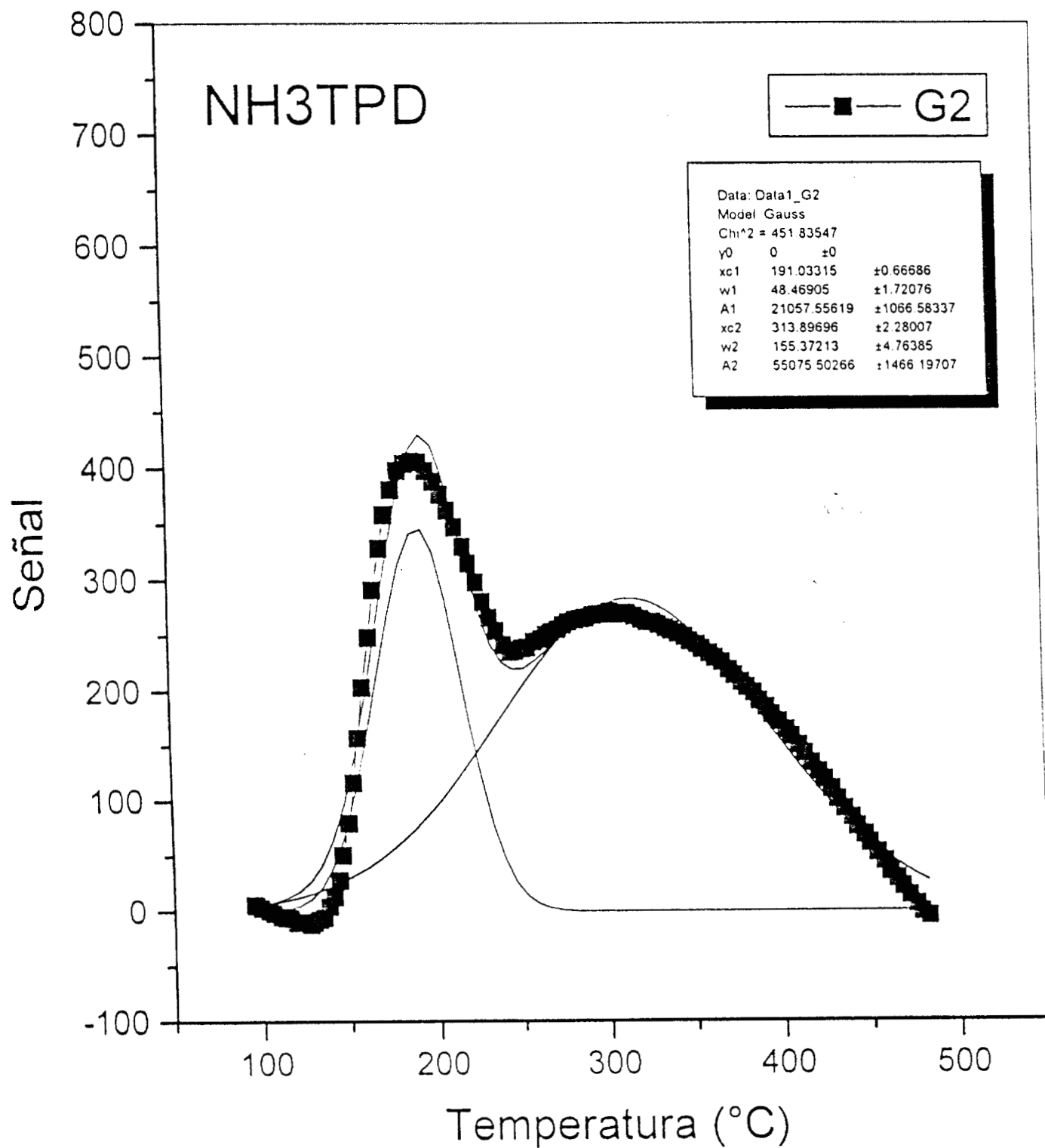
Gráfica III.2.4.5.1.-Perfiles de TPD de NH_3 de los catalizadores G1-G7.



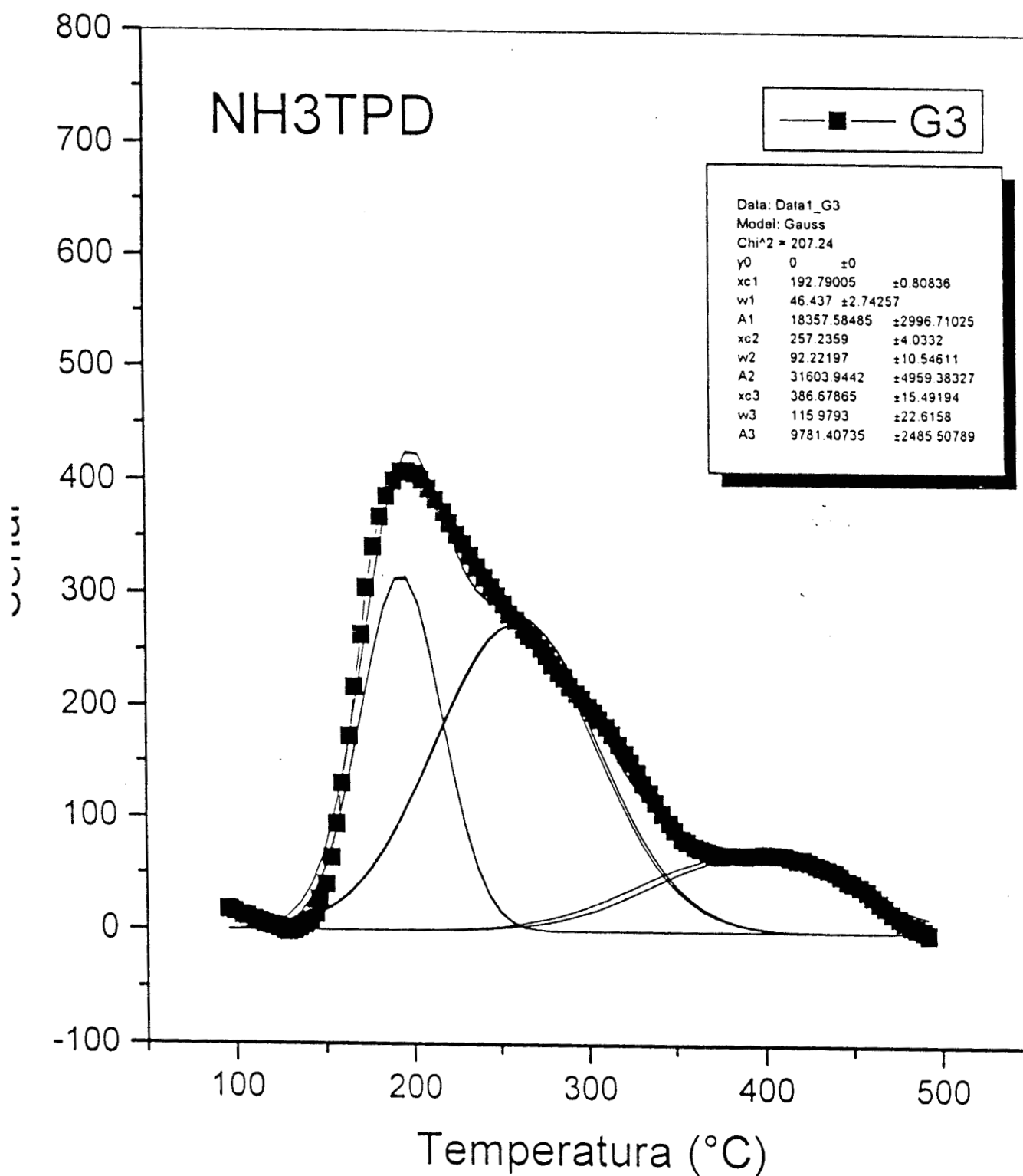
Gráfica III.2.4.5.2.-Perfiles de TPD de NH_3 del catalizador G1 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ La Roche



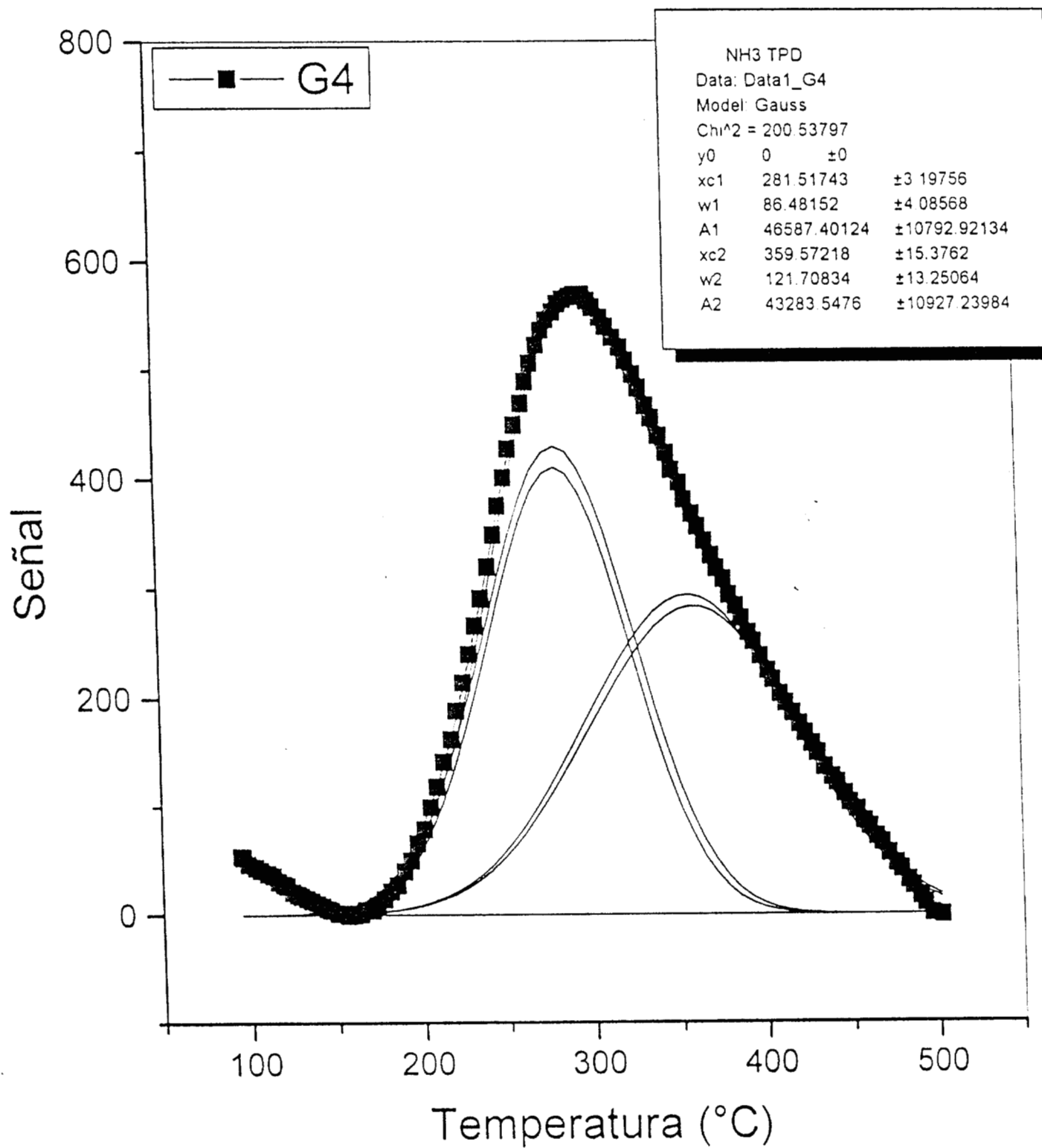
Gráfica III.2.4.5.3.-Perfiles de TPD de NH_3 del catalizador G2 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ La Roche



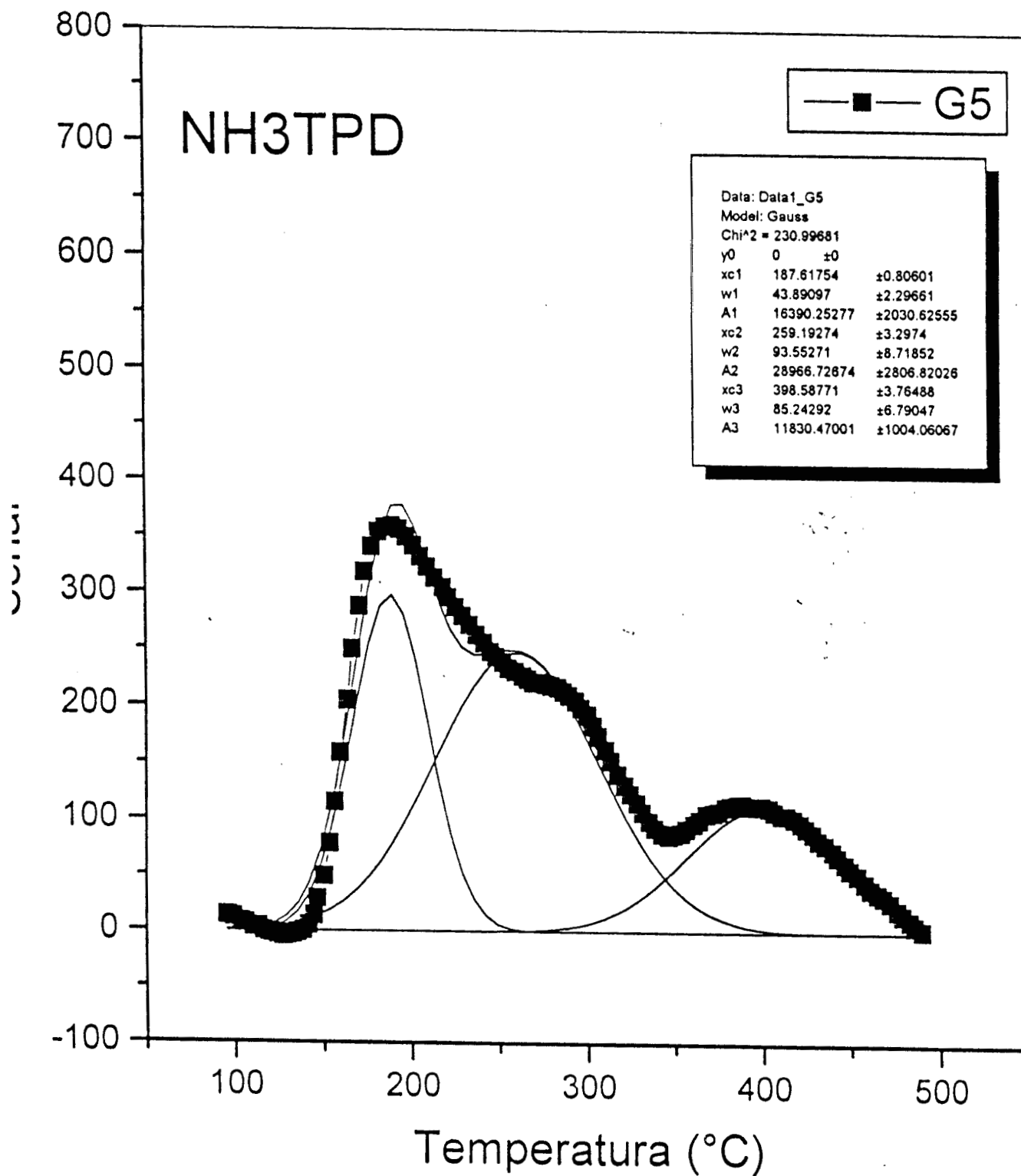
Gráfica III.2.4.5.4.-Perfiles de TPD de NH_3 del catalizador G3 Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ La Roche.



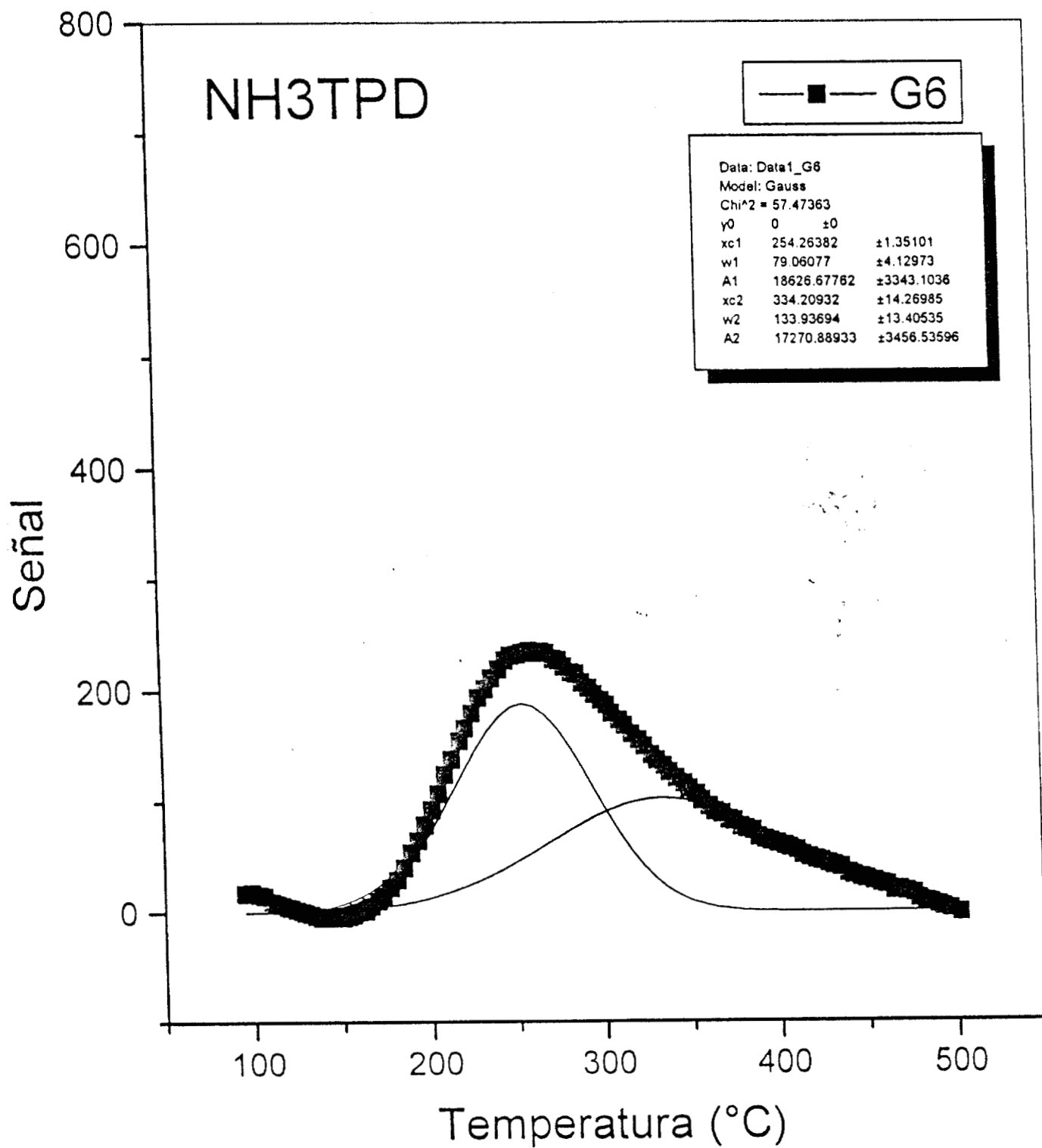
Gráfica III.2.4.5.5.-Perfiles de TPD de NH_3 del catalizador G4 Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ La Roche.



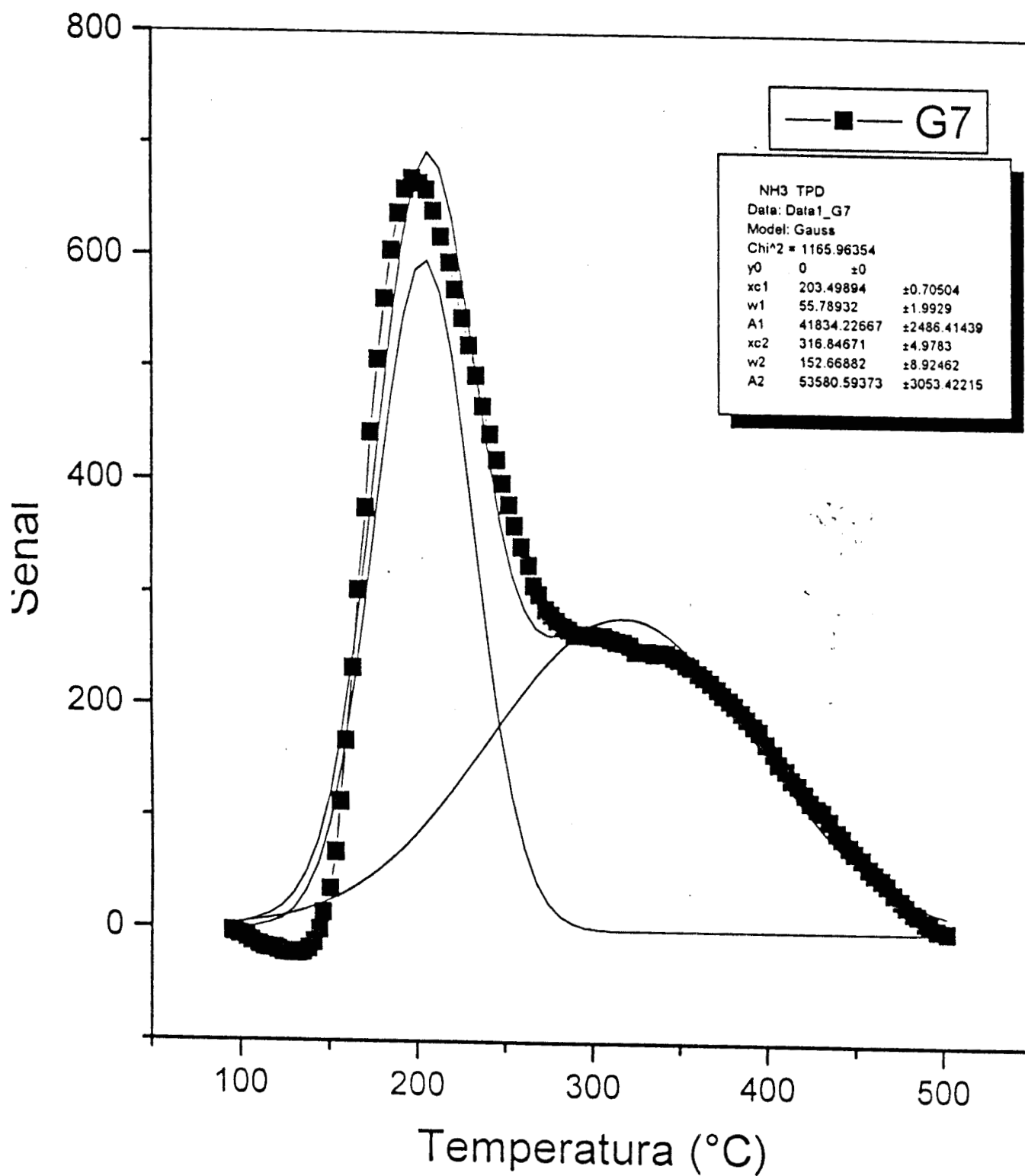
Gráfica III.2.4.5.6.- Perfiles de TPD de NH_3 del catalizador G5 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catapal B.



Gráfica III.2.4.5.7.- Perfiles de TPD de NH_3 del catalizador G6 Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catapal B.



Gráfica III.2.4.5.8.- Perfiles de TPD de NH_3 del catalizador G7 Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catapal B.



III.2.5.- DETERMINACION DE LA DISPERSION METALICA DE CATALIZADORES DE Pt Y Pt-Pb SOPORTADOS POR TERMODESORCION PROGRAMADA (TPD) DE H₂⁽³³⁾

III.2.5.1.-Objetivo del método

Este método de análisis mide la dispersión metálica y el tamaño de cristalito de catalizadores por la termodesorción programada de hidrógeno en un sistema dinámico. Este método puede ser usado en los casos en que la cinética catalizador-adsorbato no es favorable para el uso del método de quimisorción por pulsos. El cobalto metálico es uno de estos casos. Para el cobalto soportado, la quimisorción de hidrógeno es lenta a temperatura ambiente, pero acelerada si se incrementa lentamente la temperatura de la muestra hasta alrededor de 100°C. El monóxido de carbono también quimisorbe lentamente sobre cobalto y tiene la desventaja adicional de disproporcionar, a altas temperaturas, a través de la ecuación de Boudart $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$. El proceso de quimisorción se dice que es activado cuando es cinéticamente lento, requiriendo entonces mayores tiempos de equilibrio, temperaturas de adsorción más altas, o posiblemente ambos, para asegurar la cobertura total.

Una complicación adicional es la posibilidad de que ocurra spillover en el cual un adsorbato selectivamente puede quimisorber sobre un cristalito metálico y moverse dentro del soporte. El spillover es un proceso cinéticamente lento y se presenta principalmente a altas temperaturas.

Entonces, la temperatura de adsorción y el tiempo deben optimizarse para asegurar la cobertura completa pero evitando el spillover. Como una regla general, se puede iniciar la temperatura de adsorción de 100-200°C y los tiempos de adsorción entre 30-90 minutos. Del mismo modo que el método de quimisorción por pulsos de CO o de H₂, el uso del TPD de H₂ resulta en un importante ahorro del tiempo sobre otras técnicas para medir la dispersión metálica y el tamaño de cristalito metálico de catalizadores metálicos soportados.

III.2.5.2.-Alcances

Este método es una técnica rápida que mide el porcentaje de dispersión, área superficial metálica y tamaño de cristalito. El TPD tiene la ventaja adicional de dar información acerca de la termodinámica del proceso del sistema catalítico. El método de análisis describe operaciones y el manejo de equipo y materiales peligrosos. No es el propósito de éste método resolver los problemas de seguridad asociados con su uso. Es responsabilidad del usuario establecer las condiciones de seguridad apropiadas para determinar las limitaciones de aplicación antes de usarlo.

III.2.5.3.-Definiciones

III.2.5.3.1.-Dispersión.- Es una medida de la distribución del metal en el soporte catalítico. Se da en porcentaje.

III.2.5.3.2.-Tamaño de cristalito metálico.- Es una medida del tamaño del cristalito que se calcula a partir del resultado de dispersión suponiendo un cristal esférico.

III.2.5.3.3.-Estequiometría.- Es una relación de cuántas moléculas de adsorbato quimisorben por átomo metálico. El H_2 y el O_2 adsorben típicamente disociativamente. Entonces su estequiometría adsorbato metal = 0.5.

III.2.5.3.4.-Spillover.- Cuando el adsorbato quimisorbe sobre un cristalito metálico y se mueve en el soporte. Es un proceso lento que ocurre principalmente a altas temperaturas.

III.2.5.3.5.-Quimisorción activada.- Cuando es cinéticamente lenta, requiriendo entonces mayores tiempos de equilibrio, temperaturas de adsorción más altas, o posiblemente ambos, para asegurar la cobertura total.

III.2.5.3.6.-Pulsos de calibración.- Alimentación intermitente que se hace por medio de una válvula automática de seis vías a la cual se conecta un loop de volumen conocido (500 μ L).

III.2.5.4.-Desarrollo del experimento

Las medidas de TPD de Hidrógeno se efectúan usualmente a presión atmosférica en un sistema de flujo dentro del rango de temperaturas en que se desaparece la quimisorción activada y la temperatura final de hidrogenación del catalizador a evaluar. El aparato empleado es un equipo semiautomatizado de Termodesorción Programada marca Zeton Altamira (ZA), modelo AMI-3, el cual está constituido por cuatro estaciones, una estación nula en donde se coloca un reactor vacío como blanco y tres estaciones para el análisis. El aparato solo cuenta con un TCD, por lo que mientras una estación lo utiliza, las otras dos estaciones pueden avanzar en su pretratamiento o esperar por el TCD. Los hornos del equipo cuentan con un sistema de control Proporcional, Integral y Derivativo (PID) lo cual asegura la linealidad de la rampa de temperatura.

Una muestra pequeña de catalizador (0.1 g) se coloca en un reactor tubular en forma de U usualmente de cuarzo.

El método se divide en tres etapas:

I) La primera de ellas es el pretratamiento.

III) La segunda es el TPD, que se subdivide a su vez en tres etapas:

1) Adsorción de hidrógeno, usualmente a 100°C.

2) Purga con Argón grado UAP, y

3) Desorción del hidrógeno incrementando la temperatura desde la inicial hasta la final haciendo pasar un gas de arrastre (Argón grado UAP).

III) La tercera que son los pulsos de calibración.

La muestra es pretratada por calentamiento en flujo de Hidrógeno ($30 \text{ cc}^3\text{min}^{-1}$) para activar los sitios metálicos. La temperatura se incrementa de manera lineal con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde T.A. hasta la temperatura de hidrogenación de la muestra y se mantiene a esa temperatura durante 30 minutos

Seguidamente se disminuye la temperatura hasta la temperatura de adsorción del hidrógeno, normalmente 100°C .

La muestra se expone entonces al adsorbato haciendo pasar un flujo continuo de la mezcla certificada al 20% de Hidrógeno en Helio grado UAP ($30 \text{ cc}^3\text{min}^{-1}$) por la estación

que corresponde al reactor que contiene a la muestra durante 30 minutos para asegurarse de la saturación.

A la misma temperatura se hace pasar por la muestra un flujo de Argón grado UAP ($30 \text{ cc}^3 \text{ min}^{-1}$) para eliminar todo el hidrógeno que no esté quimisorbido a esta temperatura en un proceso mejor conocido como purga o flush en inglés.

Se inicia el calentamiento de la muestra desde la temperatura inicial hasta la temperatura final haciendo pasar un flujo de Argón grado UAP ($30 \text{ cc}^3 \text{ min}^{-1}$) como gas de arrastre el cual se lleva al hidrógeno que se desorbe por efecto del incremento de temperatura.

Para desorber el hidrógeno quimisorbido, se calienta la muestra desde 100°C hasta 500°C a una velocidad de calentamiento constante de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Se mide la temperatura y la respuesta del detector con respecto al tiempo hasta que se observe que la respuesta del detector alcance un mínimo. Se graba esta temperatura T_1 y la respuesta del detector R_1 en este punto.

Para muchos materiales este mínimo varía.

Se continúa la rampa de temperatura hasta alcanzar los 500°C o hasta que se observe un mínimo o ya no haya cambios en la respuesta del detector. Se graba esta temperatura T_2 y la respuesta del detector R_2 , en el fin del ciclo del TPD.

Para muchos materiales este mínimo varía.

La composición del gas que pasa por la estación nula es monitoreada cuantitativamente haciendo pasar por el TCD de 3 a 5 pulsos de $500 \text{ } \mu\text{l}$ ($30 \text{ cc}^3 \text{ min}^{-1}$ en un procedimiento llamado calibración por pulsos. Se calcula un valor promedio de los micromoles de hidrógeno en un volumen conocido y se relacionan con el valor del área bajo la curva de cada uno de los picos de los pulsos de calibración, CR.

Usando el valor integrado del área bajo la curva de R_1 y R_2 y relacionándolo con el valor promedio de los pulsos de calibración, CR, y la cantidad de muestra se calculan los micromoles de hidrógeno desorbidos por gramo de catalizador.

III.2.5.5. Cálculos

Para hacer los cálculos en cuanto al % de dispersión y tamaño de cristalito metálico se toman en cuenta las siguientes ecuaciones y los valores de la tabla III.2.5.5.1., así como los resultados del TPD:

$$CTH = [(fracción \text{ en peso del metal}/PM_{me}) * \beta]$$

$$\%D = [PM_{me} * CH / \beta * fracción \text{ en peso del metal}]$$

$$TCM = (60000 / \rho * S_G * D) = [\text{\AA}]$$

$$\%D = (CH * 100 / CTH)$$

donde

CTH = Consumo teórico de hidrógeno.

PM_{me} = Peso molecular del metal

CH = Consumo de hidrógeno (obtenido del TPD).

β = (Moles de gas absorbente/átomo metálico)

ρ = Densidad del metal en gr/cm³ (ver tabla III.2.5.5.1.)

S_G = Superficie metálica en m²/gr (ver tabla III.2.5.5.1.)

D = Dispersión metálica.

Tabla III.2.5.5.1.- Superficies metálicas y densidades de algunos metales.

METAL	S_G (m ² /gr)	ρ (gr/cm ³)
Pt	235	21.45
Ir	239	22.50
Os	242	22.50
Pd	432	12.00
Rh	445	12.40
Ru	453	12.20
Cu	641	8.96
Ni	654	8.90
Co	667	8.90
Fe	700	7.90
Sn	820	7.28
Zr	883	6.53
Ti	1265	4.54
Mg	3196	1.74

III.2.5.6.-Interpretación de resultados

El TPD de H_2 del óxido de Platino (IV) se ha analizado. Los resultados demuestran que toma lugar un proceso de adsorción en dos etapas, con dos picos, a 25 y 75°C respectivamente, siendo el primero dos veces más intenso que el último.

Los catalizadores soportados en alúmina después del secado y la calcinación presentan dos picos de desorción de H_2 , el primero a 130-140°C y el último a 240°C con un consumo de hidrógeno correspondiente a un proceso de cuatro electrones, el primero y de dos electrones el segundo. El primero es dos veces más intenso que el segundo. Se concluye que, puesto que la temperatura está tan arriba de la temperatura de reducción de los cloruros y óxidos de platino tetravalentes, debe existir una interacción entre las especies del platino y la superficie del soporte, y la interacción debe aparecer en el paso de la calcinación.

La dispersión total y el resultado de los $\mu\text{mol } H_2/g_{\text{cat.}}$, así como el tamaño del cristalito metálico determinados por el TPD se presentan en la tabla III.2.5.6.1. Los resultados obtenidos por los TPD's en diferentes rangos de temperatura se presentan en las gráficas III.2.5.6.1-III.2.5.6.9.

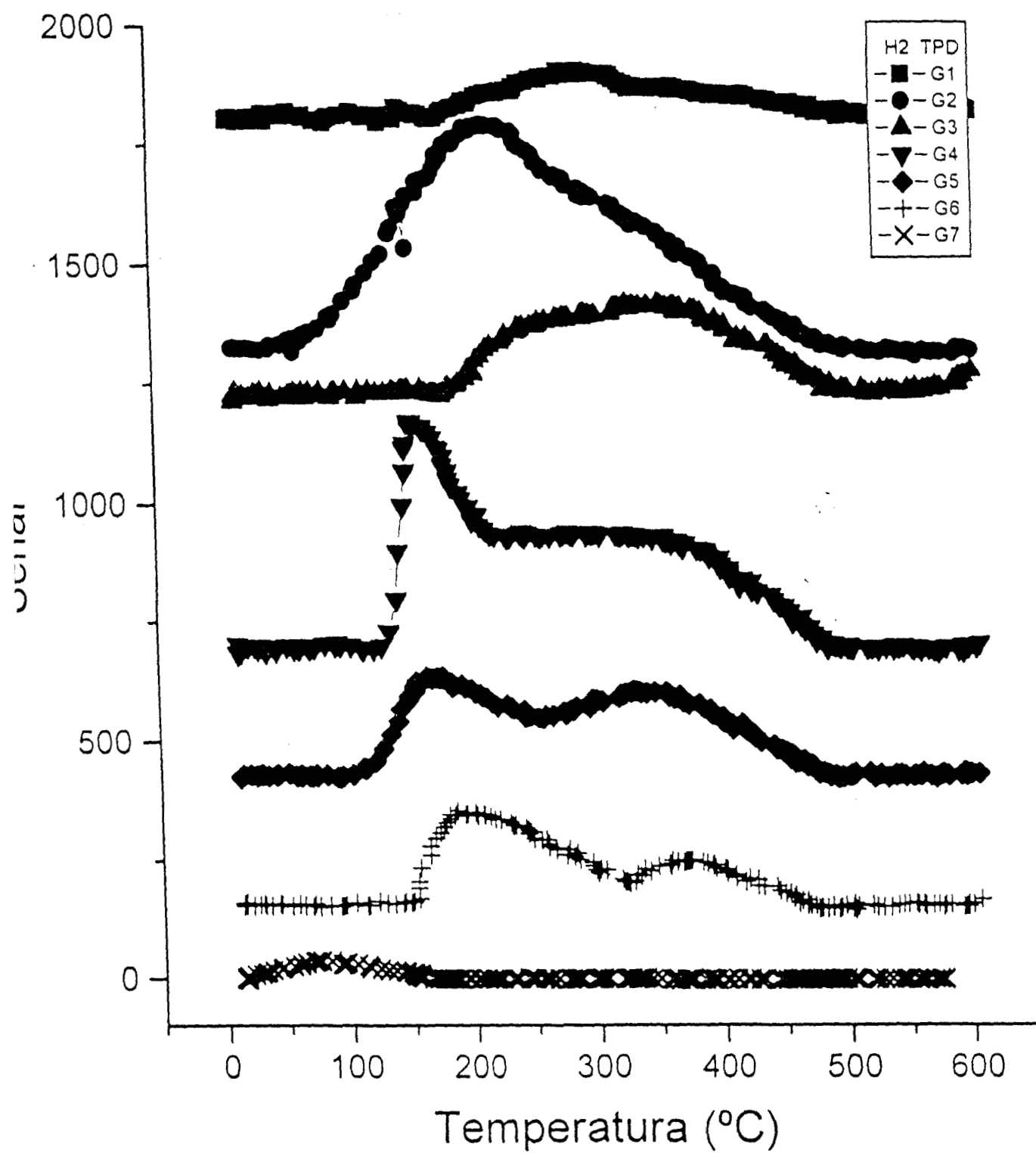
TABLA III.2.5.6.1.- Dispersión total, $\mu\text{mol } H_2/g_{\text{cat.}}$, tamaño del cristalito metálico determinados por el TPD de H_2 .

MUESTRA	Pt (% Peso)	Pb (% Peso)	CTH (μmol $H_2/g_{\text{cat.}}$)*	H_2 TPD (Pt/ H_2 = 1) ($\mu\text{mol } H_2/g_{\text{cat.}}$)	Accesibilidad (H/Pt)	TCM ($\text{\AA}$)**
G1	0.86	0.00	87.69	20.17	0.23	52
G2	0.66	0.00	67.69	45.35	0.67	18
G3	0.80	0.32	81.74	31.88	0.39	-
G4	0.66	0.35	67.69	37.91	0.56	-
G5	0.69	0.00	71.08	36.96	0.52	23
G6	0.69	0.45	71.08	29.85	0.42	-
G7	0.69	0.44	71.08	11.37	0.16	-

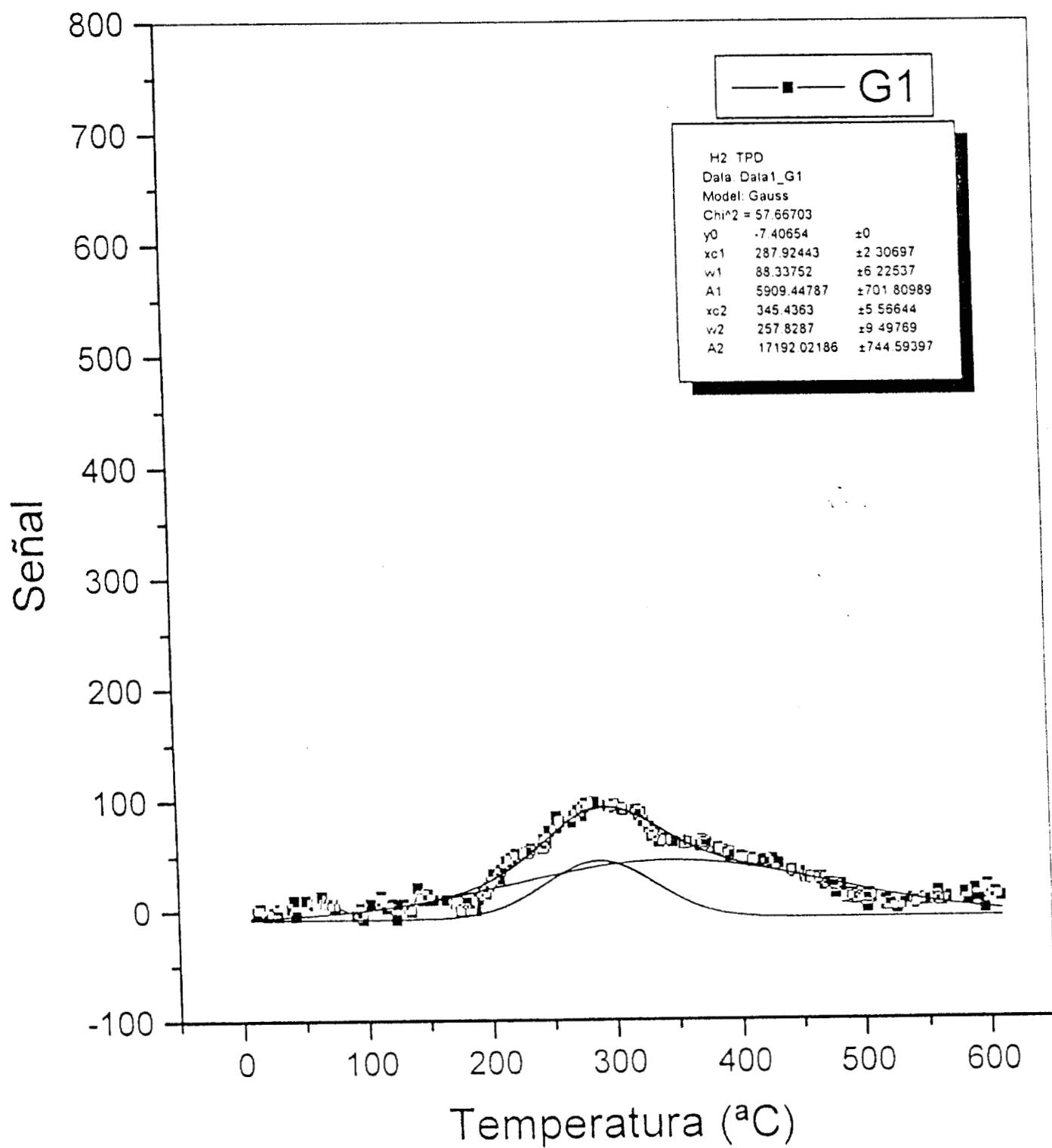
*CTH = consumo teórico de hidrógeno.

**TCM = tamaño de cristalito metálico.

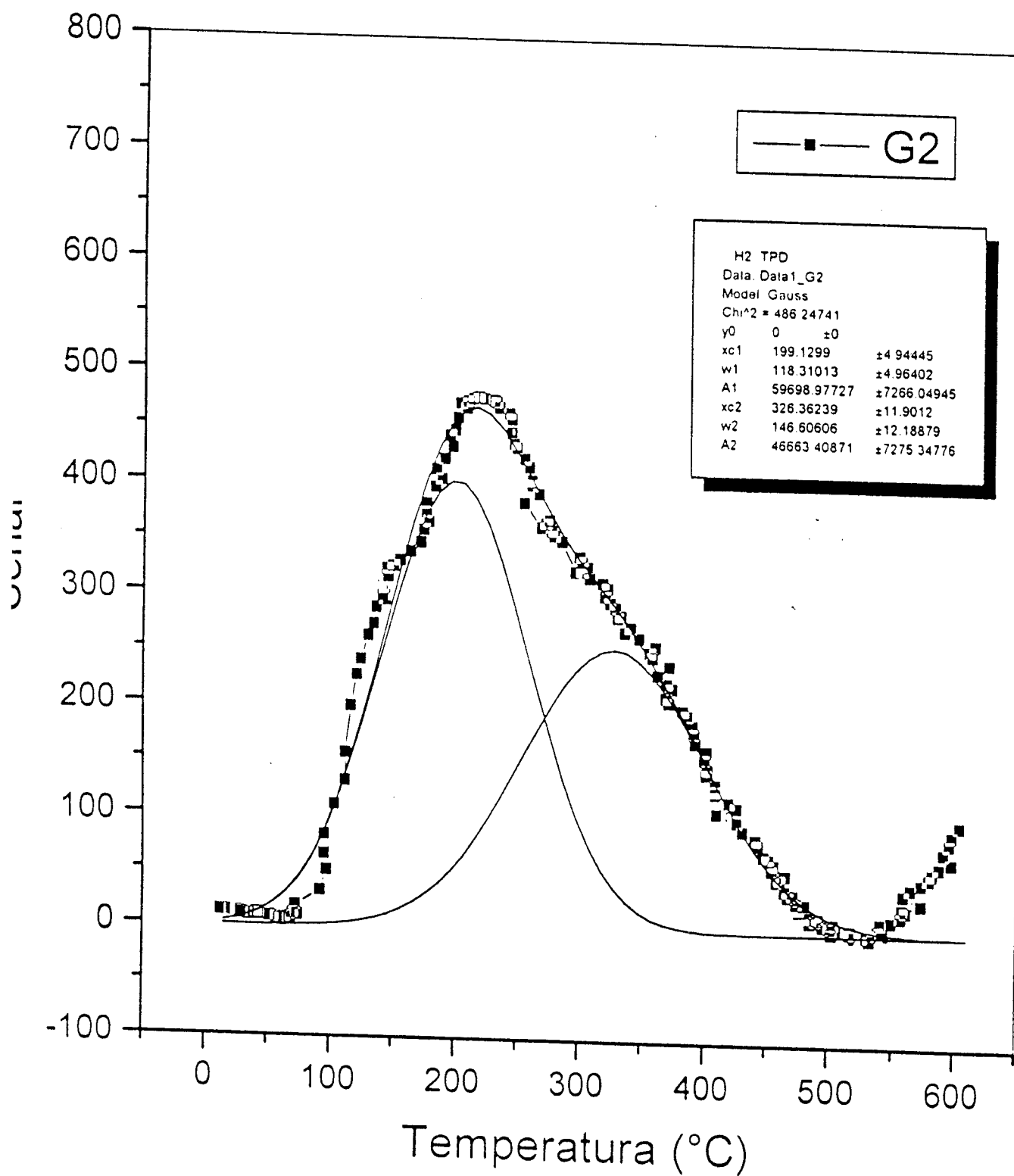
Gráfica III.2.5.6.1.-Perfiles de TPD de Hidrógeno de los catalizadores G1-G7.



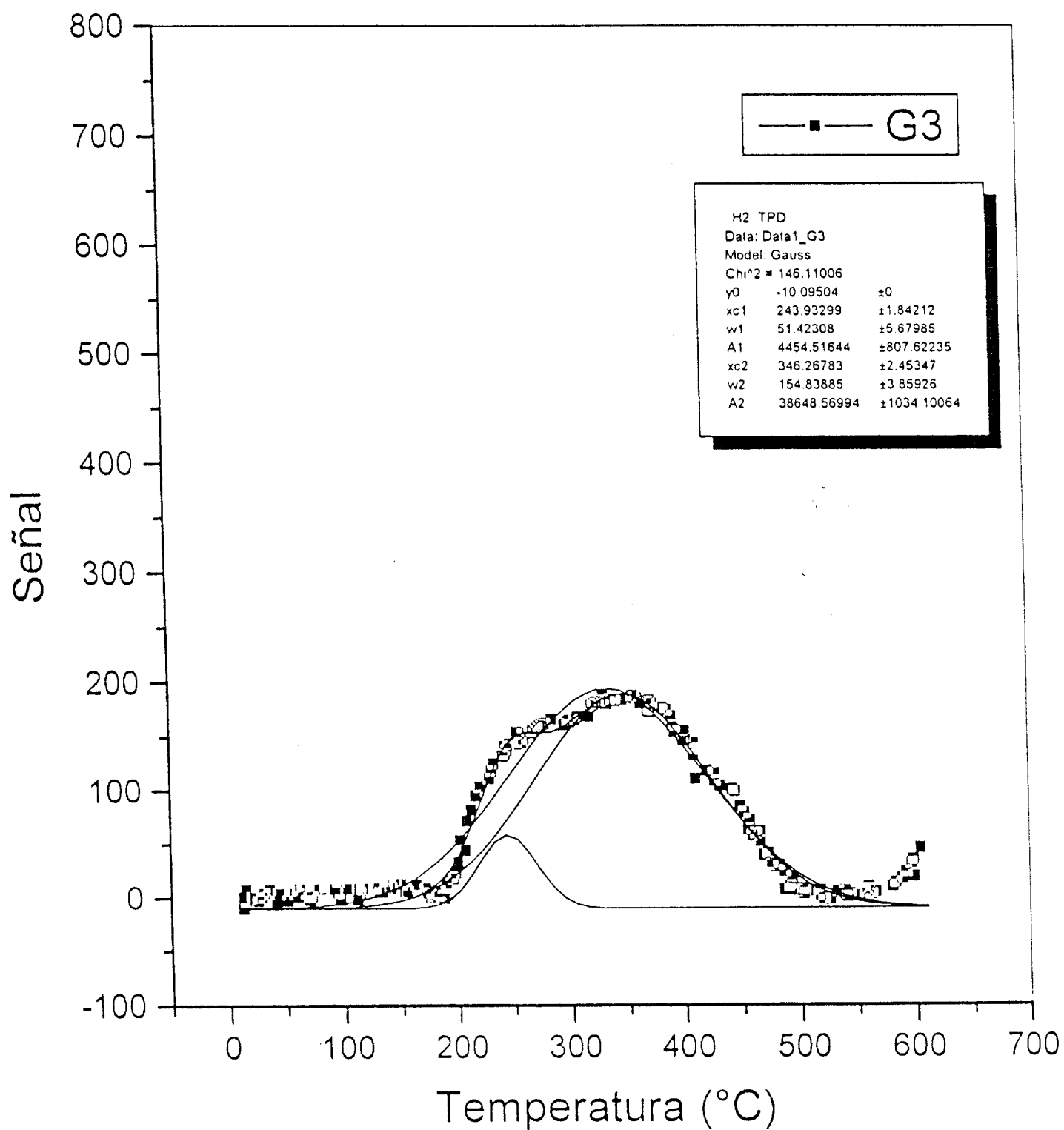
Gráfica III.2.5.6.2.-Perfiles de TPD de Hidrógeno del catalizador G1 Pt/ γ -Al₂O₃ La Roche



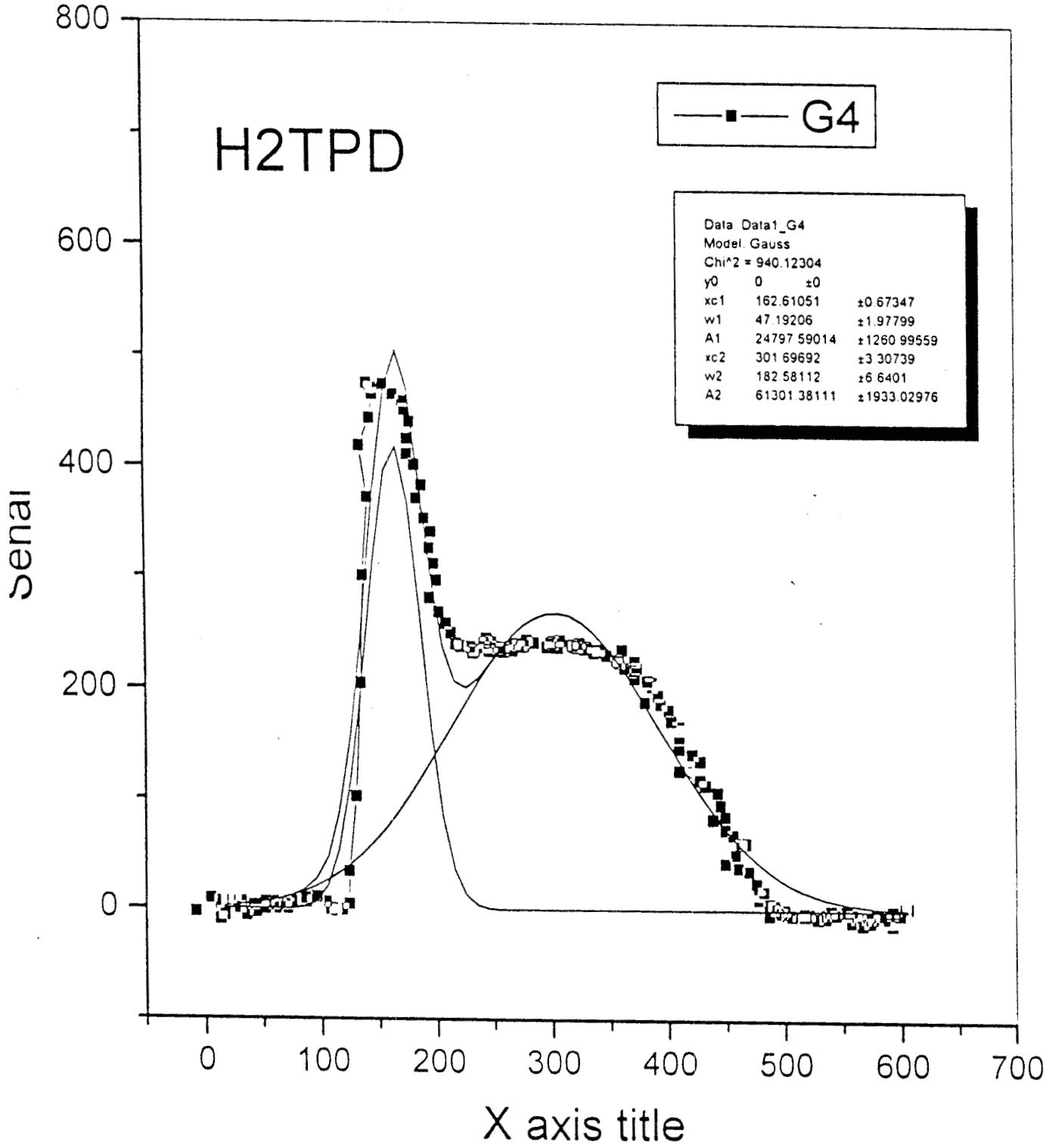
Gráfica III.2.5.6.3.-Perfiles de TPD de Hidrógeno del catalizado G2 Pt/ γ -Al₂O₃ La Roche



Gráfica III.2.5.6.4.-Perfiles de TPD de Hidrógeno del catalizador G3 Pt-Pb/ γ -Al₂O₃ La Roche.

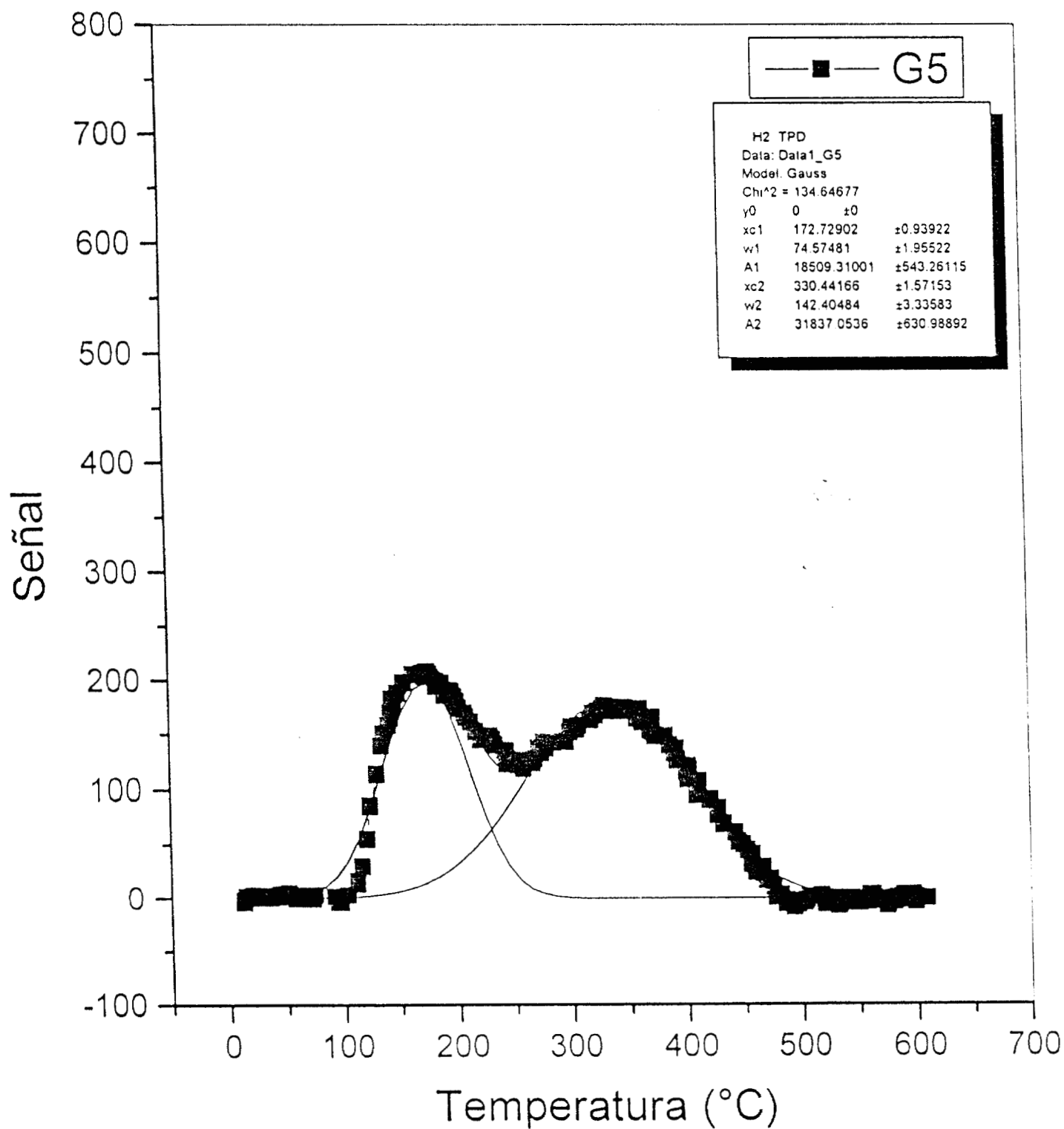


Gráfica III.2.5.6.5.-Perfiles de TPD de Hidrógeno del catalizador G4 Pt-Pb/ γ -Al₂O₃ La Roche.

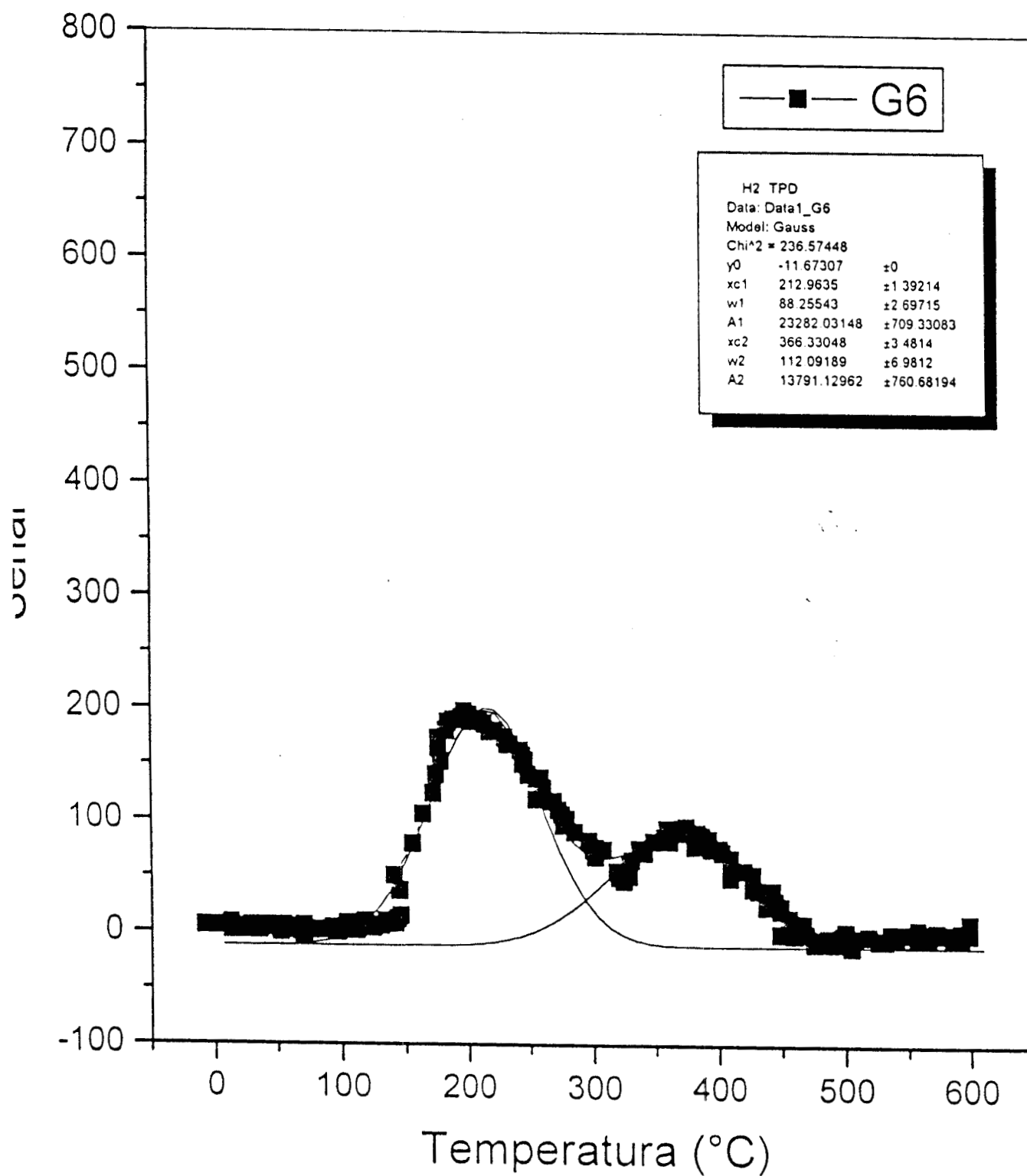


Gráfica III.2.5.6.6.- Perfiles de TPD de Hidrógeno del catalizador G5 Pt/ γ -Al₂O₃ Catapal

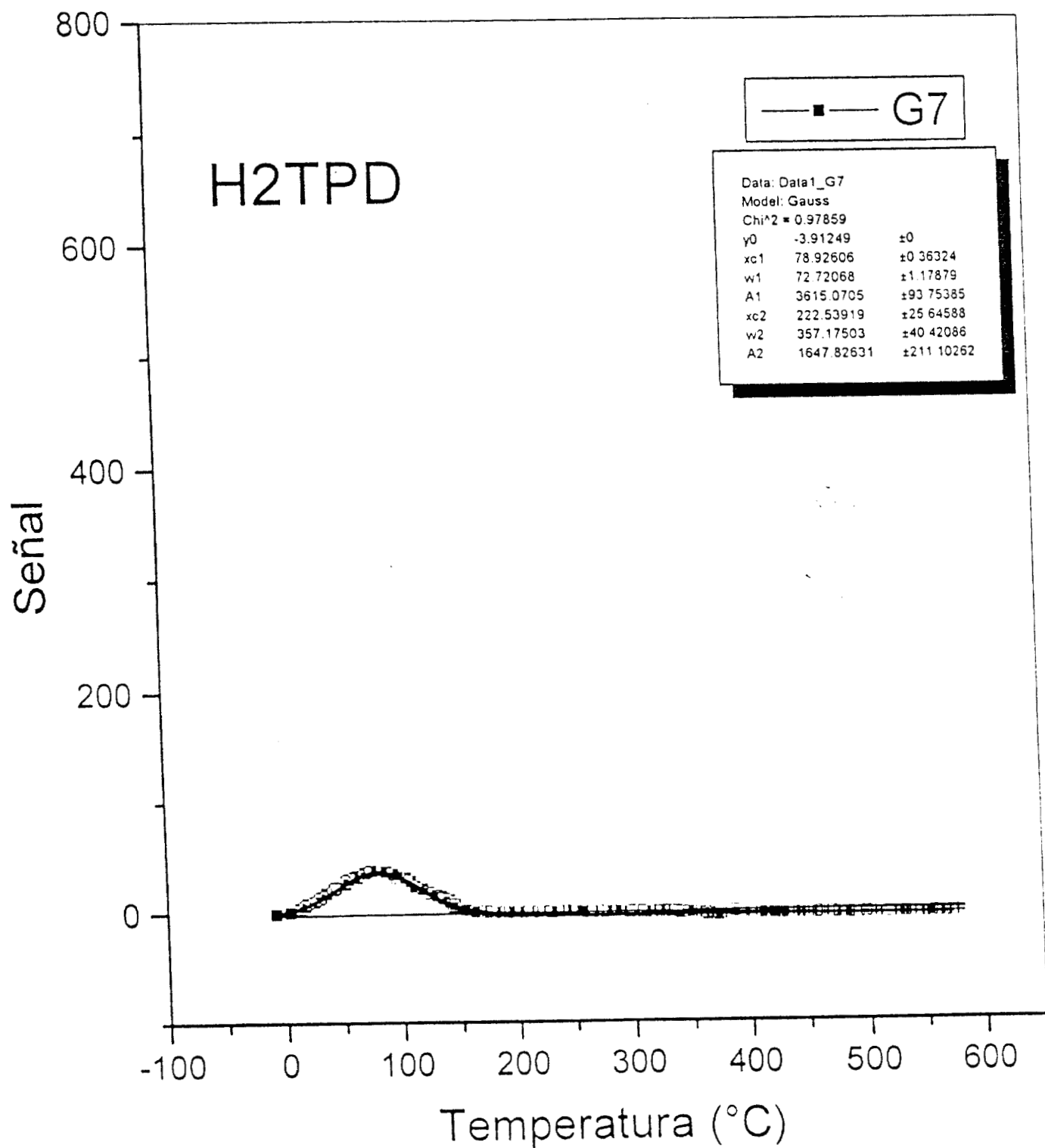
B.



Gráfica III.2.5.6.7.- Perfiles de TPD de Hidrógeno del catalizador G6 Pt-Pb/ γ -Al₂O₃
Catapal B.



Gráfica III.2.5.6.8.- Perfiles de TPD de Hidrógeno del catalizador G7 Pt-Pb/ γ -Al₂O₃
Catapal B.



III.2.6.- IR DE ADSORCION DE CO

La espectroscopía infrarroja es una técnica ampliamente utilizada en la catálisis ya que permite obtener fácilmente información sobre la naturaleza del catalizador y de sus propiedades superficiales, las interacciones adsorbato-adsorbente y las reacciones intermediarias. En efecto el dominio infrarrojo ($10,000 > \nu > 50 \text{ cm}^{-1}$) y muy particularmente el dominio de la región ($4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$) que corresponde a los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas que dependen de las constantes moleculares tales como: la simetría de la molécula, las constantes de fuerzas interatómicas, el momento de inercia entre otras⁽³⁴⁾.

III.2.6.1.- Antecedentes

El estudio de la adsorción de CO por espectroscopía infrarroja es un método que ha sido usado para caracterizar catalizadores soportados. El espectro de IR de CO generalmente presenta dos bandas para catalizadores de Pt soportados en alúmina, la primera generalmente aparece entre 2090 y 2040 cm^{-1} y se atribuye a la adsorción lineal de CO sobre un átomo de platino y la segunda aparece en el rango de 1860 - 1780 cm^{-1} es asignada a un puente de CO hecho entre dos o más átomos de platino. La intensidad de la banda del puente de CO es a menudo muy débil y dificultosa de observar en el caso del platino. La interacción CO-Pt se describe generalmente usando el modelo propuesto por Blyholder^(35,36). El mostró que existe un enlace π entre un átomo de una superficie de metal dada colocando un átomo de CO ligante cercano a los átomos del metal debido a la adición parcial de los orbitales d del metal. Esto es, el CO ligante puede competir con los átomos vecinos del metal por los electrones d de los átomos de la superficie metálica. Dos consecuencias se derivan de este modelo:

1.- El número de coordinación de un átomo de una superficie metálica, visto como un sitio potencial para la adsorción de CO, incrementa, la competencia del CO y de otros átomos vecinos decrece el efecto donador-aceptor del sitio de adsorción del metal a los orbitales π^* del CO, conduciendo a un incremento en la frecuencia $\nu_{C=O}$. El CO puede también ser usado

para probar la coordinación de la superficie de los átomos de platino. Se han hecho muchos estudios de adsorción de CO que correlacionan la frecuencia de CO con la coordinación de los átomos de platino en la superficie. Solomennikov y col.⁽³⁷⁾ observaron un incremento de $\nu_{C=O}$ cuando incrementa el tamaño de la partícula para muestras preparadas por reacción de π -alil platino con alúmina y sílica y reducidas a altas temperaturas, esto mismo fue observado por Palazov y col.⁽²⁾ para muestras de Pt/ δ -Al₂O₃ hechas a partir de H₂PtCl₆. Greenler y col.⁽³⁸⁾ reportan tres diferentes bandas a 2081, 2070 y 2063 cm⁻¹, lo cual puede asignarse a la linealidad de los límites de la superficie, ángulo y eje atómicos de las muestras Pt/SiO₂. Esto fue corroborado por resultados obtenidos sobre planos de monocristales, donde $\nu_{C=O}$ aparece a 2085 cm⁻¹ cuando adsorbe sobre sitios apilados y a 2065 cm⁻¹ sobre sitios en hilera. En catalizadores soportados de Pt Kappers y Van der Maas⁽³⁹⁾ reportan una relación lineal entre la frecuencia lineal de CO y el número de vecinos próximos de los sitios superficiales.

2.- Un recubrimiento dependiente de la caída de la frecuencia puede ser causada por el cambio en el número de orbitales $2\pi^*$ del CO que compiten con los orbitales d del electrón. Por lo tanto parte de la caída de la banda observada por recubrimiento de CO puede atribuirse a un acoplamiento dipolo-dipolo entre las especies quimisorbidas. Ha sido reportado que la caída total de la banda con el recubrimiento de CO sobre Pt(111) se debe a un acoplamiento dipolo-dipolo⁽⁴⁰⁾. De acuerdo con Stoop y col.⁽⁴¹⁾ la adsorción del electrón donador como el caso del etileno causa la separación de los dipolos de CO, esto disminuye el acoplamiento dipolo-dipolo entre moléculas adyacentes de CO y conduce a una caída en la frecuencia con un cambio en la fuerza de enlace de CO. Se puede remarcar también que a baja temperatura la adsorción de CO es fuerte e irreversible, esto es la difusión sobre la superficie es muy lenta, el CO también tiende a formar clusters, este acoplamiento dipolo-dipolo puede ocurrir eventualmente a recubrimiento lento⁽⁴²⁾.

III.2.6.2.- Desarrollo de los experimentos de FTIR de CO

III.2.6.2a.- FTIR de adsorción de CO

Las muestras fueron pastilladas sin aglutinantes (autosoportadas) y colocadas en una celda de vidrio pyrex con ventanas de CaF_2 donde fueron activadas a 400°C en vacío (10^{-6} mmHg). La adición de CO se llevó a cabo a 200°C , permitiendo en seguida bajar la temperatura hasta temperatura ambiente en atmósfera de CO. Los espectros de FTIR fueron hechos en un equipo FTIR-FX710-Nicolete. La presión de CO fue de 20 Torr.

Cuando se ha alcanzado esta temperatura, se evacúa el exceso de CO con vacío por 30 minutos para después tomar los espectros de FTIR.

III.2.6.2b.- FTIR de coadsorción de CO y NO

Los experimentos de coadsorción de CO y NO fueron hechos sobre la misma muestra del experimento anterior, es decir que después de tomar los espectros de FTIR de CO se adsorbe NO sobre la muestra a una presión de NO de 10 Torr, tomar los espectros de FTIR, para luego readsorber CO a temperatura ambiente y también a presión de CO de 20 Torr y, de la misma manera, tomar los espectros de FTIR.

Los espectros de FTIR de CO para las muestras G1-G7 pueden observarse en las figuras III.2.6.2.1-III.2.6.2.7 y los valores de las bandas observadas se resumen en la tabla III.2.6.2.1.

III.2.6.3.-Discusión de los resultados

III.2.6.3.1.-Resultados para catalizadores monometálicos

III.2.6.3.1.a.- Resultados de adsorción de CO

Los espectros de IR obtenidos para la adsorción de CO a una presión de saturación de 20 Torr y temperatura ambiente de los catalizadores de Pt y Pt-Pb son mostrados en las figuras III.2.6.2.1-III.2.6.2.7. Las muestras monometálicas de Pt/ γ -Al₂O₃, G1 y G2 correspondientes al soporte La Roche (Figuras III.2.6.2.1 y III.2.6.2.2.) y de dispersión de 23 y 67% respectivamente, muestran dos bandas en la región de 2200-1700 cm⁻¹. La primera banda de 2065 y 2067, para G1 y G2 respectivamente, corresponde a una vibración lineal de la ν_{CO} , mientras que la segunda banda más débil aparece a 1823 y 1817 (G1 y G2 respectivamente), es asignada a una vibración ν_{CO} puenteada. Se observa que en los dos catalizadores, G1 y G2, se lleva a cabo la adsorción lineal y puenteada del CO por lo que el efecto del tamaño de partícula en el tipo de adsorción no es observada en este caso. Sin embargo, la dependencia de la posición de las bandas del infrarrojo en platino ha sido reportada por varios autores^(35,43). La presencia de partículas de varios tamaños, conteniendo átomos superficiales con diferente número de coordinación explica las diferentes posiciones de las bandas de IR. Varios autores han correlacionado la frecuencia del CO con la coordinación de los átomos de Pt en la superficie en muestras preparadas a partir de π -alil platino soportadas en Al₂O₃ y SiO₂ y reducidas a altas temperaturas^().

Solomennikov y Col.⁽³⁷⁾ reportaron un aumento de la ν_{CO} cuando aumenta el tamaño de partícula en muestras de Pt. Greenler y col reportaron 3 diferentes bandas a 2081, 2070 y 2063 cm⁻¹, las cuales fueron asignadas a CO lineal enlazado en las caras, esquinas y aristas respectivamente de muestras de Pt/SiO₂, corroborado por resultados obtenidos en planos de monocristales, ya que la frecuencia ν_{CO} apareció a 2085 cm⁻¹, cuando adsorbió en sitios terrazas y 2065 cm⁻¹ en un paso y sitios "Kink".

En nuestro caso, las muestras G1 y G2 las cuales presentan diferentes dispersiones (23 y 67% respectivamente) y tamaños de partícula de 52 y 18 Å, presentan una banda de adsorción lineal de 2065 y 2067 (tabla III.2.6.2.1), valores muy próximos, los cuales

corresponderían de acuerdo a la asignación anterior al CO enlazado en sitios de baja coordinación. La banda a frecuencias mayores para enlaces con átomos altamente coordinados no se observa. Este mismo comportamiento lo presenta la muestra G5, la cual corresponde a un catalizador de Pt soportado en alúmina Catapal B con un 52% de dispersión y tamaño de partícula de 23 Å, sin embargo la banda correspondiente a la adsorción puenteada no aparece.

En todas las muestras se observan también señales a baja energía indicando la interacción del CO con el soporte (probablemente de carbonatos superficiales). En las figuras III.2.6.2.8 y III.2.6.2.9 se presentan los espectros de IR obtenidos de la adsorción de CO para los dos soportes empleados, La Roche y Catapal B. Las bandas que presentan estos soportes se encuentran en la región de 1700-1200 cm^{-1} , siendo el soporte Catapal B el que presenta una mayor interacción con el CO en comparación del soporte La Roche.

III.2.6.3.1.b.- Resultados de coadsorción de CO y NO

El espectro obtenido en la coadsorción de CO y NO en el catalizador de Pt/ γ - Al_2O_3 , muestra G5, a temperatura ambiente y presiones de CO y NO de 20 y 10 Torr respectivamente, es mostrado en la figura III.2.6.2.5 y los valores de las ν_{CO} se presentan en la tabla III.2.6.2.1.

Ha sido reportado que la frecuencia del monóxido de carbono adsorbido en platino soportado es afectada por la coadsorción de gases⁽⁴⁴⁻⁴⁶⁾. En este caso se observa en el espectro de IR, que al introducir NO al sistema, donde se encuentra CO adsorbido en el metal, la señal correspondiente al CO se pierde. Esto indica que el NO desplaza al CO adsorbido. El comportamiento del NO se considera que es similar al del CO, ya que ambos son capaces de aceptar densidad electrónica del metal⁽⁴⁸⁾. Sin embargo esta electrodonación resulta en un enlace más fuerte entre el metal y el NO que con respecto a la molécula de CO ya que la señal del CO desaparece. La señal correspondiente al NO con Pt se encuentra reportada a frecuencias más bajas. La readsorción del CO lleva a un desplazamiento de la banda de CO lineal a altas frecuencias, este desplazamiento corresponde a 29 cm^{-1} , la intensidad del pico disminuye lo que indica menor cantidad de CO adsorbido y adsorción de

NO en la superficie del metal. La dirección del desplazamiento hacia altas frecuencias indica que la naturaleza de la interacción entre adsorbato-adsorbente es de una electrodonación del metal a la molécula de CO, de igual manera que en el caso de la adsorción de NO, esta competencia entre las dos moléculas adsorbidas propicia una modificación electrónica del entorno produciendo un desplazamiento a altas frecuencias.

III.2.6.3.2.-Resultados para catalizadores bimetalicos Pt-Pb/ γ -Al₂O₃

III.2.6.3.2a.- Resultados de adsorción de CO

En el caso de los catalizadores bimetalicos preparados con el soporte La Roche, la adición del Pb al catalizador monometálico de Pt produce un desplazamiento de la banda de adsorción de CO lineal hacia frecuencias más altas en el catalizador preparado por impregnación sucesiva (G4), ver fig. III.2.6.2.4. y tabla III.2.6.2.1. El corrimiento de la frecuencia es de 12 cm⁻¹ (de 2067 a 2075 cm⁻¹). La banda correspondiente a la adsorción de CO puenteada es la misma (1817 cm⁻¹) que en el catalizador monometálico Pt/ γ -Al₂O₃ (G2).

En el catalizador preparado por coimpregnación no se observa diferencia en la posición de la banda de adsorción del CO lineal con respecto a los monometálicos, sin embargo la banda de adsorción puenteada es eliminada. La diferencia observada en los dos catalizadores (G3 y G4) se debe seguramente al método de preparación del catalizador. El catalizador preparado por impregnación sucesiva (G4), proviene del monometálico G2, como se ve en la tabla III.2.6.2.1., la adición del Pb disminuye la accesibilidad metálica del Pt, ésta se ve reducida en aproximadamente 10%. Esto indica que el plomo se encuentra en contacto con el platino, en sitios contiguos probablemente. La naturaleza de la interacción entre dos metales puede explicarse en dos formas: un efecto ligando o un efecto electrónico. Palazov y col⁽²⁾ encontraron que la adición de Pb al catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ disminuye la frecuencia de la vibración de CO adsorbido, ellos explican este corrimiento a una transferencia electrónica del Pb al Pt.

En nuestro caso el desplazamiento de la banda es hacia altas frecuencias, esto corresponde más bien a lo observado por Menorval y col⁽⁴²⁾ en el caso del sistema Pt-Sn. Estos autores reportan en un estudio sobre la quimisorción de CO en catalizadores de Pt soportados en una alúmina no ácida y empleando como precursor Pt-acetilacetato. La

adsorción de CO en catalizadores de Pt y Pt modificados por Ge y Sn, presentan efectos diferentes: el Ge disminuye el acoplamiento dipolo-dipolo en la capa adsorbida, mientras que el estaño no lo hace, explican que el Sn segrega en sitios de baja coordinación en la superficie del Pt, mientras que el Ge es homogéneamente distribuido en la superficie. En el presente caso aun cuando existe un corrimiento de la frecuencia ν_{CO} de la adsorción lineal de CO, este es pequeño y contrario a lo esperado, si consideramos que pudiera haber una transferencia electrónica del Pb al Pt. En todo caso la transferencia electrónica sería contraria de acuerdo al resultado de IR.

El aumento de la frecuencia de CO podría correlacionarse también con un cambio en la coordinación de los átomos superficiales de Pt, debido a la adición del Pb. Si el Pb tiende a situarse en los sitios de baja coordinación dejando los sitios de alta coordinación libres, esto explicaría el incremento en la frecuencia de vibración del CO.

El catalizador preparado por coimpregnación presenta una accesibilidad menor que el catalizador preparado por impregnación sucesiva. En este catalizador se observa ausencia de corrimiento de la banda de adsorción de CO lineal y la desaparición de la banda de adsorción puenteada con respecto al catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃. Esto último indicaría que el Pb se deposita en sitios donde la adsorción puenteada se lleva a cabo.

La ausencia de corrimiento de las bandas de frecuencia podrían explicarse debido a que el Pb, como el Ge, Cu y Re⁽⁴⁷⁾, simplemente diluye la superficie del platino. Podría proponerse la existencia de un solo tipo de sitios de Pt y que no existe una distribución preferencial de sitios de Pb.

En cuanto a los catalizadores bimetalícos preparados con el soporte catapal B, en este caso en las dos preparaciones (impregnación sucesiva y coimpregnación) la frecuencia de adsorción de CO es la misma, así como la eliminación de la banda de CO de adsorción puenteada (ver tabla III.2.6.2.1 muestras G6 y G7 y figuras III.2.6.2.6 y III.2.6.2.7).

En el catalizador preparado por impregnación sucesiva del Pb al Pt/ γ -Al₂O₃ se observa una disminución de la accesibilidad metálica, esta es todavía menor que en el catalizador coimpregnado. Esto contrasta con lo obtenido en las preparaciones con soporte La Roche, sobre todo en la muestra preparada por impregnación sucesiva. En este caso la ausencia de desplazamiento, como se mencionó anteriormente puede deberse a una dilución

del Pb en la superficie del Pt hecha al azar y la existencia de un solo tipo de átomos de Pt en la superficie.

III.2.6.3.2b.- Resultados de coadsorción de CO y NO

Los espectros de IR correspondientes a los catalizadores bimetálicos en la coadsorción de CO y NO están representados en las figuras III.2.6.2.4, III.2.6.2.6 y III.2.6.2.7.

La banda de la frecuencia de adsorción lineal del CO en la coadsorción de NO y CO se ve desplazada (tabla III.2.6.2.1) hacia altas frecuencias en todos los catalizadores, independientemente del soporte y método de preparación, adicionalmente se observa la aparición de una banda a altas frecuencias correspondiente a la adsorción del NO, esta banda presenta un desplazamiento de la frecuencia de adsorción que va de 2136 cm^{-1} a $2118\text{-}2122\text{ cm}^{-1}$. El corrimiento que sufre la banda de CO en los bimetálicos es de 12 cm^{-1} para el catalizador G4, preparado por impregnación sucesiva en el soporte La Roche y de 20 cm^{-1} para los catalizadores G6 y G7 preparados por impregnación sucesiva y coimpregnación en el soporte Catapal B.

El desplazamiento hacia frecuencias altas es similar al que presenta el monometálico, que como se mencionó anteriormente es explicado por una electrodonación del metal a la molécula de CO. La presencia del NO adsorbido en coadsorción presenta el mismo tipo de interacción pero más fuerte. Como se observa en el IR de adsorción de NO, este modifica el entorno electrónico provocando un desplazamiento a altas frecuencias. La presencia del Pb en este caso no muestra algún tipo de interacción electrónica entre las especies presentes.

TABLA III.2.6.2.1.- Frecuencias de FTIR de CO.

CATALIZADOR	Clave	Accesibili- dad H/Pt	TCM Å	$\nu^1_{C=O}$	$\nu^2_{C=O}$	$\nu^3_{C=O}$	$\Delta\nu^4_{C=O}$
SOPORTE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ LA ROCHE							
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (550°C)	G1	0.23	52	2065	1823		
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500°C)	G2	0.67	18	2067	1817		
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500°C) IMPREGNACION SUCESIVA	G4	0.56	21	2075	1817	2087	12
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500°C) COIMPREGNACION.	G3	0.39	31	2065			
SOPORTE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CATAPAL B							
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500°C)	G5	0.52	23	2063		2092	29
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500°C) IMPREGNACION SUCESIVA	G6	0.42	28	2067		2087	20
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500°C) COIMPREGNACION	G7	0.16	75	2067		2087	20

¹ dada en cm^{-1} señal intensa que indica la interacción del CO con la fase metálica.

² dada en cm^{-1} señal que se atribuye a geometría tipo puente.

³ dada en cm^{-1} señal intensa que indica la interacción del CO con la fase metálica después de la readsorción de CO.

⁴ $\Delta\nu_{C=O} = \nu^3_{C=O} - \nu^1_{C=O}$

FIG. III.2.6.2.1.- Espectro de FTIR para la adsorción del CO del catalizador G1
Pt γ -Al₂O₃ La Roche.

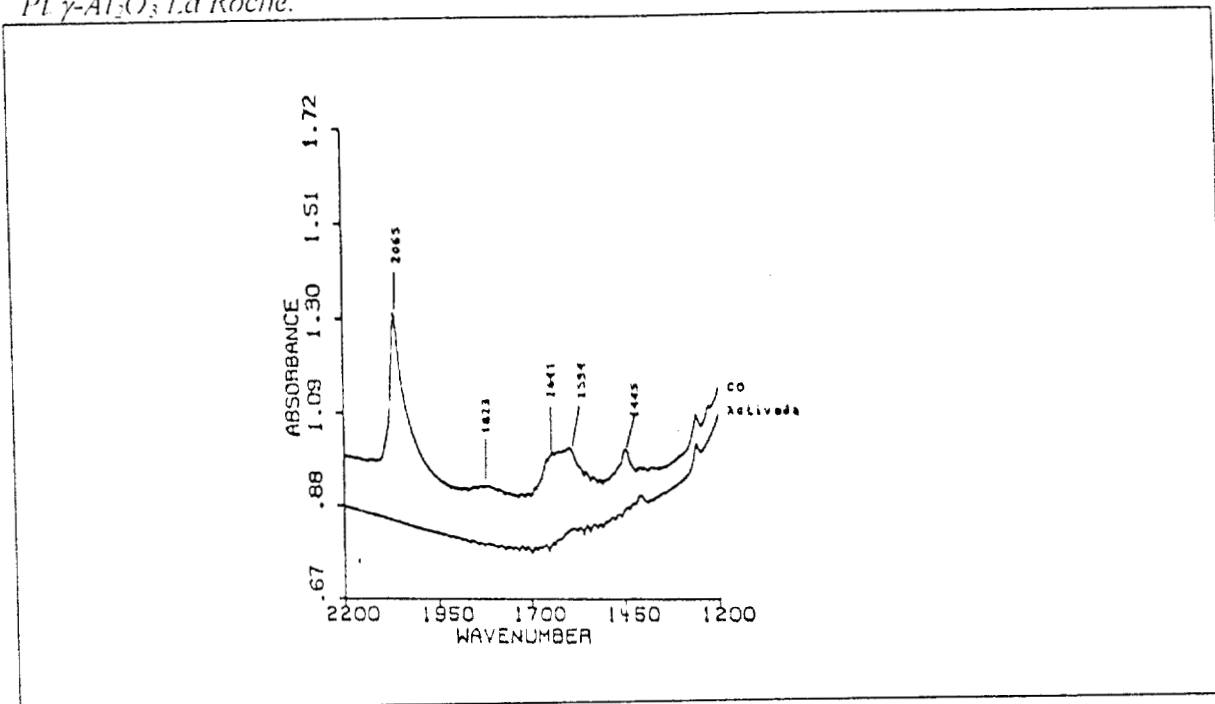


FIG. III.2.6.2.2.- Espectro de FTIR para la adsorción del CO del catalizador G2
Pt γ -Al₂O₃ La Roche.

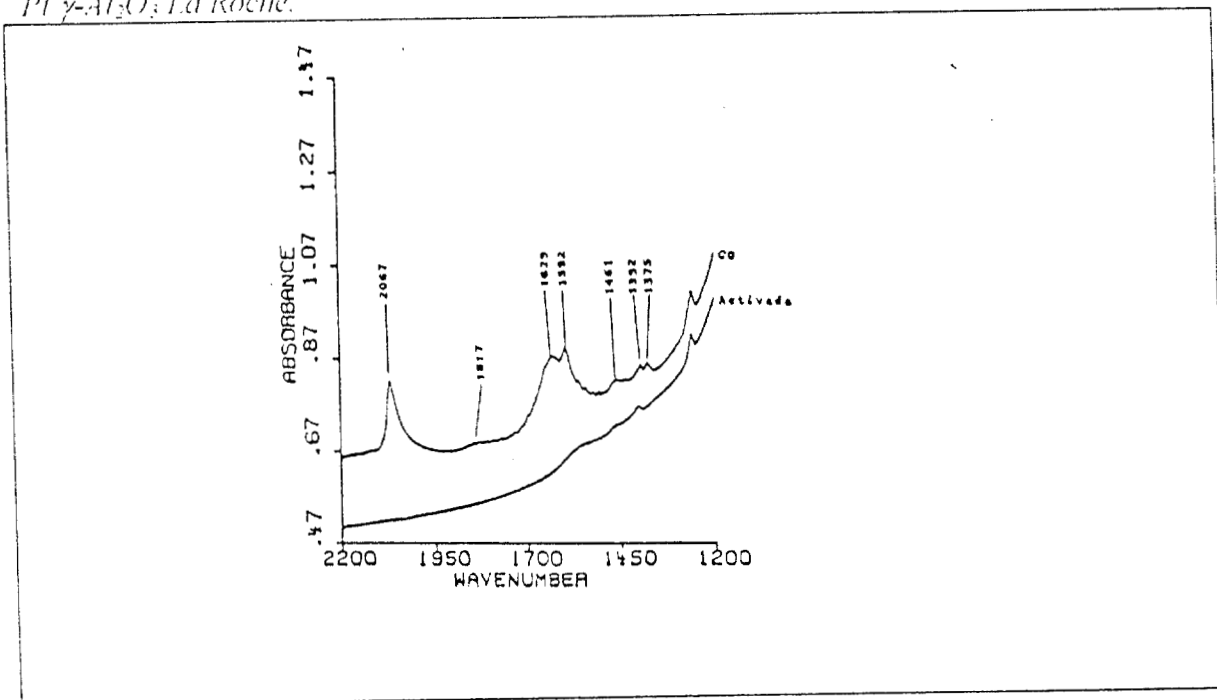


FIG. III.2.6.2.3.- Espectro de FTIR para la adsorción del CO del catalizador G3
Pt-Pb γ -Al₂O₃ La Roche.

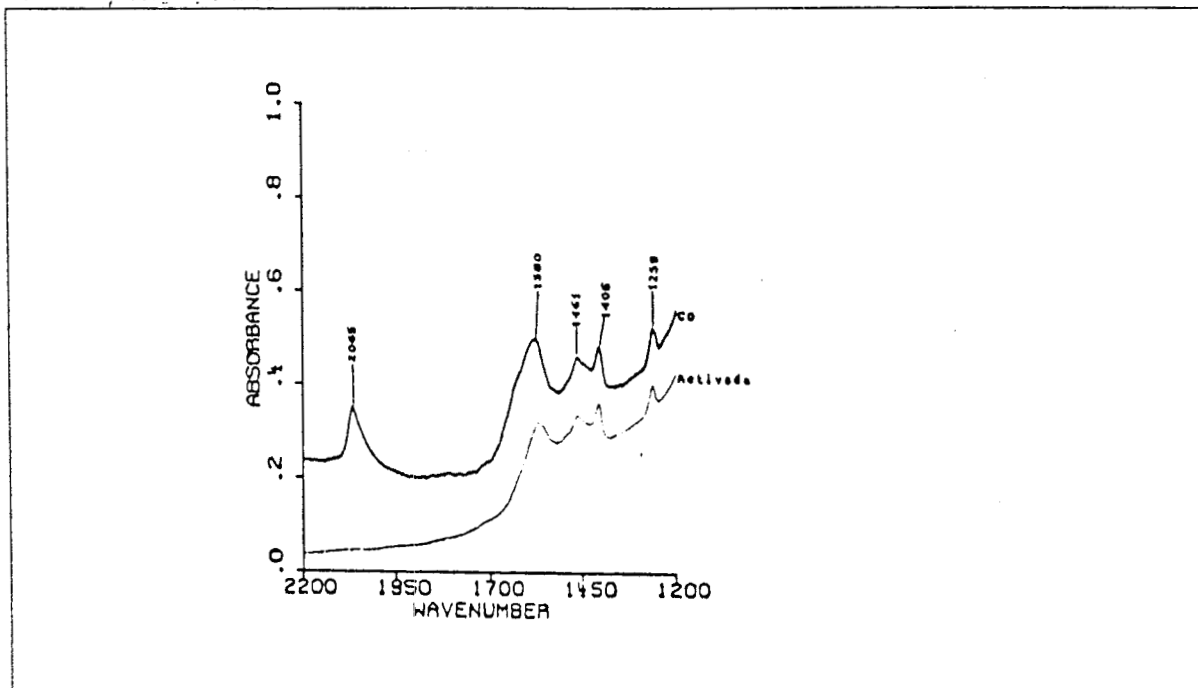


FIG. III.2.6.2.4.- Espectro de FTIR para la adsorción del CO y de la coadsorción del CO y
NO del catalizador G4 Pt-Pb γ -Al₂O₃ La Roche.

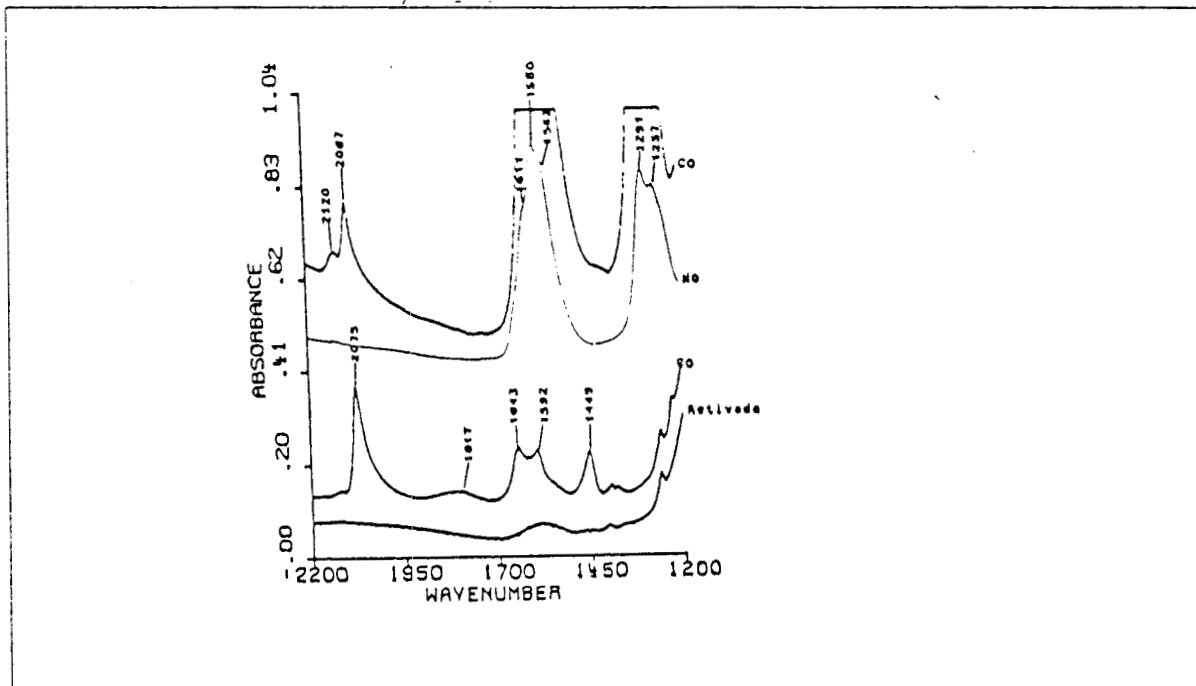


FIG. III.2.6.2.5.- Espectro de FTIR para la adsorción del CO y de la coadsorción del CO y NO del catalizador G5 Pt γ -Al₂O₃; Catapal B.

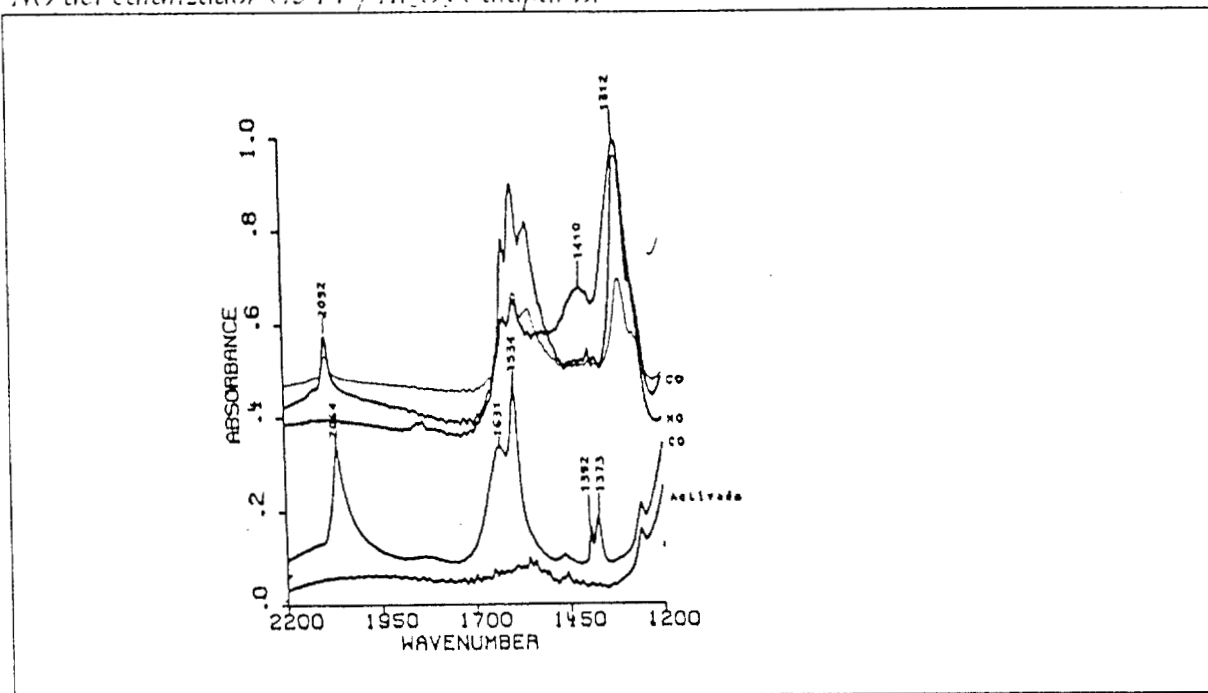


FIG. III.2.6.2.6.- Espectro de FTIR para la adsorción del CO y de la coadsorción del CO y NO del catalizador G6 Pt-Pb γ -Al₂O₃; Catapal B.

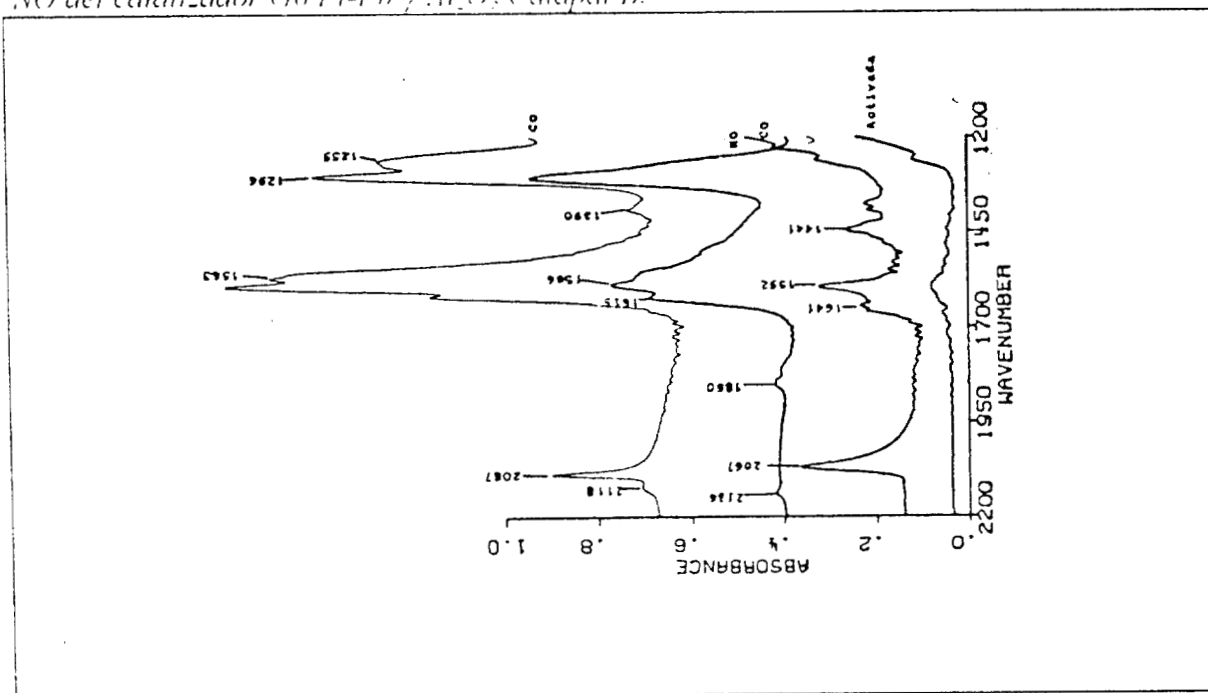


FIG. III.2.6.2.7.- Espectro de FTIR para la adsorción del CO y de la coadsorción del CO y NO del catalizador G7 Pt-Pb γ -Al₂O₃ Catapal B.

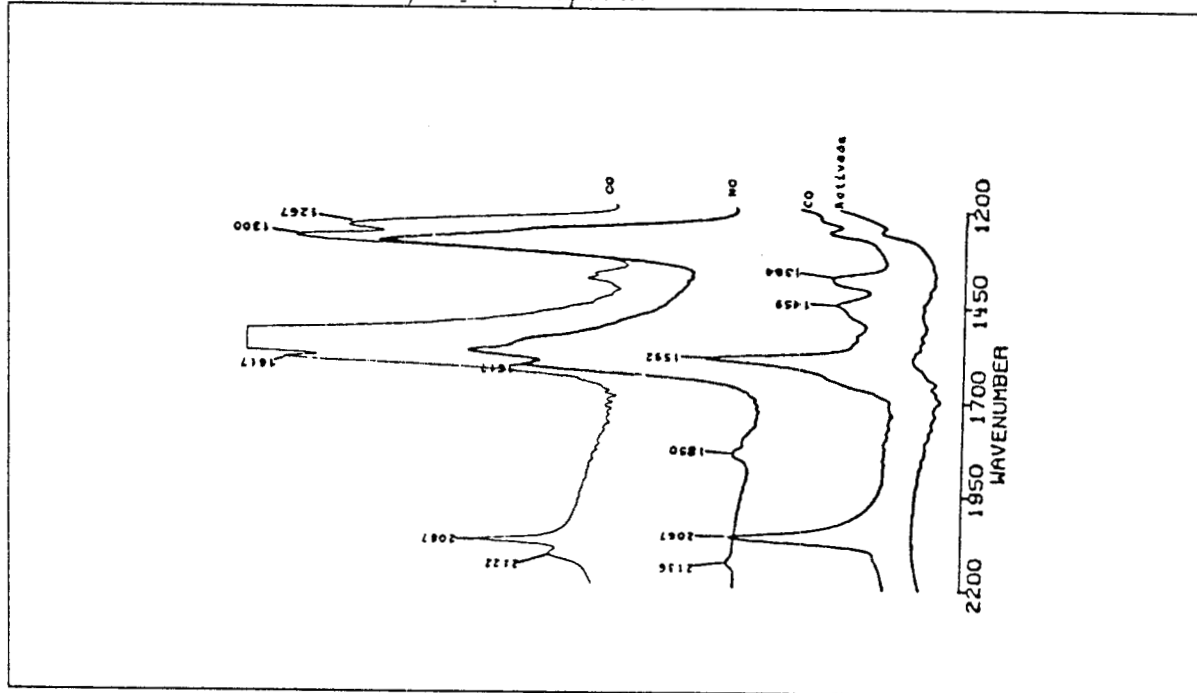


FIG. III.2.6.2.8.- Espectro de FTIR para la adsorción del CO de la γ -Al₂O₃ La Roche.

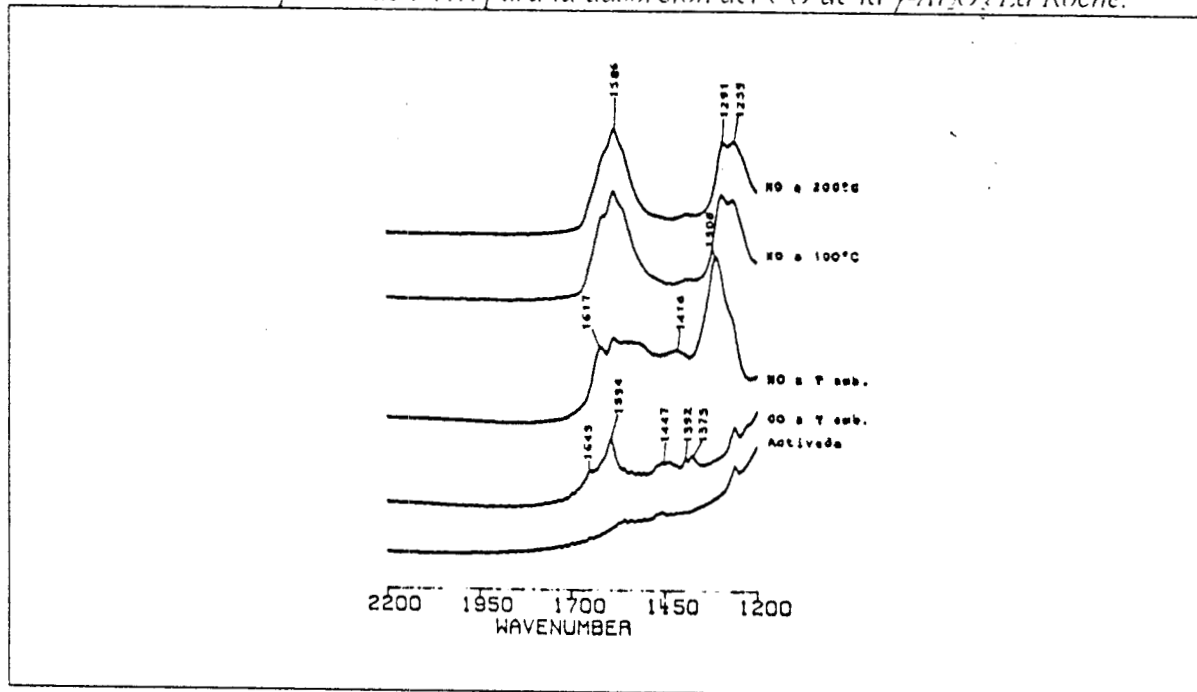
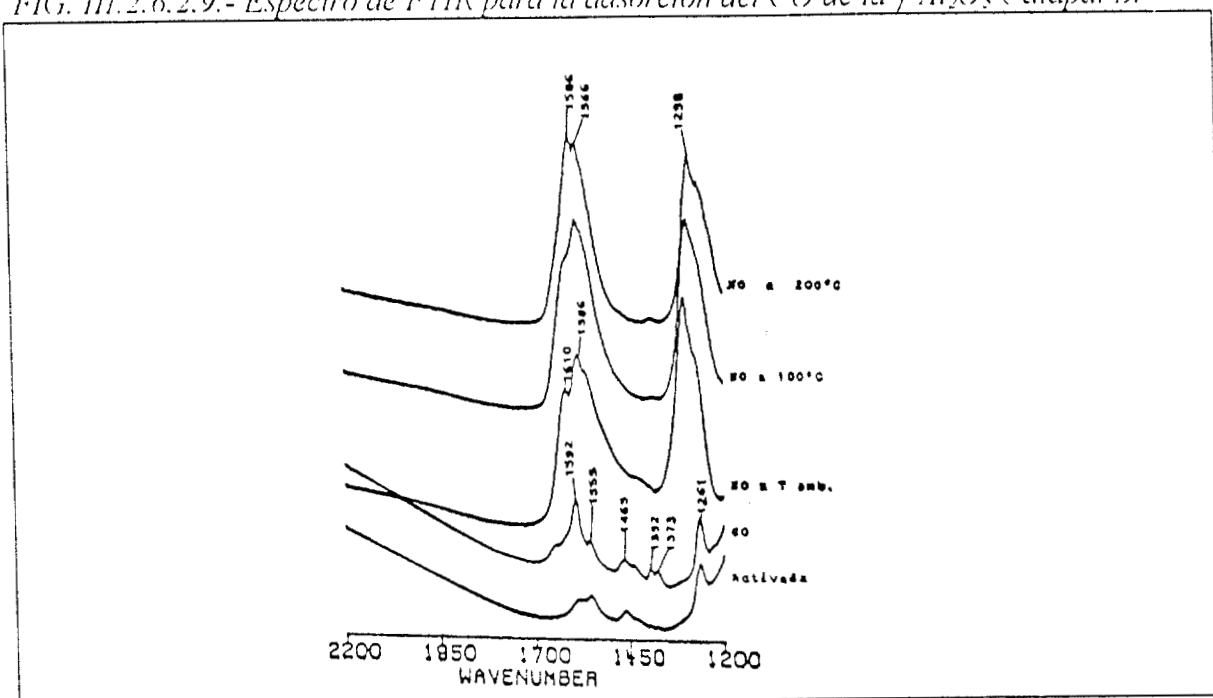


FIG. III.2.6.2.9.- Espectro de FTIR para la adsorción del CO de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catapal B.



III.2.7.-CALCULOS DE ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE N-HEPTANO.

La reacción de reformación de n-heptano ha sido ampliamente estudiada para distintos sistemas catalíticos ya que es la reacción base en la reformación de la gasolina debido a que el n-heptano presenta un valor de 0 en el número de octano lo que hace que sea el compuesto idóneo para llevar a cabo estudios de reformación en diferentes sistemas catalíticos. En este caso los catalizadores bimetalicos estudiados son los de Pt-Pb/ γ -Al₂O₃.

Para llevar a cabo el estudio de la actividad y selectividad de este sistema se usó como reacción modelo el n-heptano a las condiciones siguientes:

Temp. de reacción = 490°C

Temp. del saturador = 0°C

Flujo de Hidrógeno = 2 ml/seg.

Masa de catalizador = 5 mg.

Temp. Activación del catalizador = 500°C

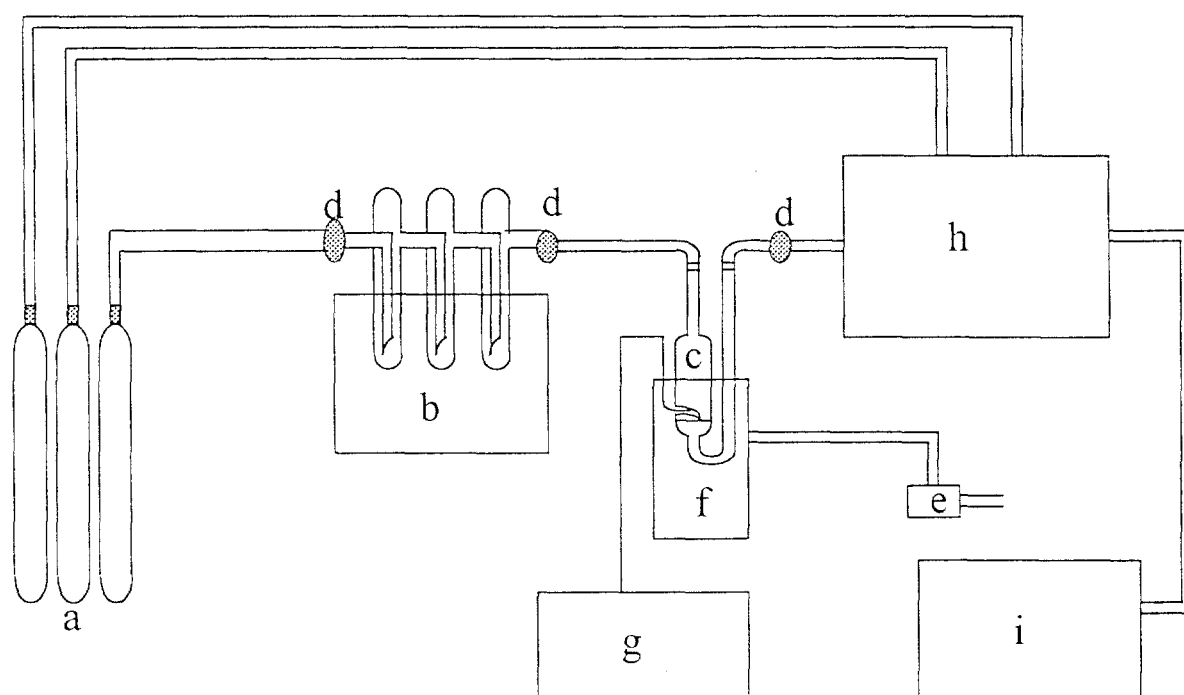
Tiempo de Activación = 1 hora

P_{vap} = 11.03 Torr.

El sistema de reacción, como puede observarse en la figura III.2.7.1., consta de:

- a) Suministro de H₂, N₂ y aire.
- b) Saturador.
- c) Reactor diferencial de lecho fijo.
- d) Válvulas de cuatro vías. que permiten el aislamiento del saturador o del reactor.
- e) Reóstato
- f) Horno eléctrico.
- g) Lector de temperatura.
- h) Cromatógrafo de gases.
- i) Integrador-registrador.

Fig.III.2.7.1.- Esquema del sistema de reacción catalítica empleado en la reacción de reformación de *n*-heptano.



Para la identificación de los productos se usó un Cromatógrafo de gases Varian Star CX-3400 equipado con una columna GS-Alúmina de 30 m. de longitud y 0.53 μm . de diámetro interno. El Flujo de Nitrógeno como gas de arrastre en la columna fue de 10 ml/min, esta columna está conectada a un inyector con sistema de Split y a un detector tipo FID. El tiempo de corrida para la identificación de los productos fue de 25 min por inyección comenzando las inyecciones a los 10 minutos de haber iniciado la reacción. Asimismo se hicieron pruebas de identificación de productos en un cromatógrafo HP-6890-Plus equipado con una columna capilar de Phenyl-methyl-siloxane de 30 m de longitud y 0.25 μm . de diámetro interno y con flujo de Helio como gas de arrastre de 1.2 ml/min conectada a un inyector con sistema de Split y acoplada a un espectrómetro de masas MS-5973 para corroborar los resultados sobre los productos obtenidos en algunas reacciones (catalizador monometálico G2 y bimetálico G7).

III.2.7.1.- Cálculos para la obtención de la actividad específica.

A la actividad específica se le llama también velocidad de la reacción y se define como moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. Está determinada por la concentración total del reactivo que pasa por la superficie del catalizador menos las concentraciones de los productos formados en la reacción (C_T), por los parámetros experimentales como flujo (F), presión de vapor (P_v), masa del catalizador (M) y temperatura ambiente (T),

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

$$V = (F/22400) * (P_v/585) * (1000/M) * (273/T) * (\%C_T/100)$$

donde:

F = Flujo de Hidrógeno que pasa por el saturador (ml/seg).

P_v = Presión de vapor del reactivo en el saturador (Torr).

M = Masa del catalizador en mg.

T = Temperatura ambiente ($^{\circ}K$)

$\%C_T$ = Porcentaje de conversión total.

V = Velocidad de reacción en mol/g.cat * seg.

III.2.7.2.-Cálculos para la obtención de la actividad por sitio (TOF).

El TOF es un parámetro que expresa la relación de moléculas de n-heptano transformadas en la unidad de tiempo y por sitio activo de metal. Para esto se utiliza la siguiente expresión matemática:

$$TOF = (V * N) / A.S.T.$$

donde:

V = Velocidad (mol/g.seg)

N = Número de Avogadro.

A.S.T. = Átomos superficiales totales.

TOF = Molec./sitio* seg.

III.2.7.3.- Cálculos para la obtención de la selectividad.

La determinación de la selectividad es uno de los parámetros de mayor importancia que se consideran para un catalizador. Su determinación permite hacer hipótesis sobre el mecanismo de reacción del sistema catalítico. Termodinámicamente una reacción química tiene la posibilidad de seguir varias direcciones, luego entonces, el catalizador posee las propiedades de activar y orientar la reacción química hacia la formación de un producto en particular.

La selectividad se calcula a partir de la cantidad de un producto determinado, en relación al total de reactante transformado, o lo que es lo mismo:

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

donde:

F_i = Fracción molar del producto i.

F_{tot} = Fracción molar total transformada.

%Se=Porcentaje de Selectividad.

Los resultados obtenidos pueden observarse en las tablas III.2.7.1 y III.2.7.2. De igual manera en las gráficas III.2.7.3.1-III.2.7.3.7 se puede observar como cambia la selectividad de los catalizadores mono y bimetalicos estudiados durante un periodo de 6 horas de reacción.

III.2.7.4.- Cálculos para la obtencion de la constante de la desactivacion K_d .

La desactivación de los catalizadores, o sea, la disminución de la actividad catalítica, se presenta cuando se depositan sobre los sitios activos del catalizador, partículas extrañas inhibidoras de la reacción específica. Entonces, la pérdida de actividad de un catalizador con respecto al tiempo se denomina desactivación. Este proceso puede ser selectivo o no selectivo, reversible o irreversible. Cuando es reversible, el catalizador puede reactivarse mediante una regeneración, en el caso contrario debe reemplazarse. En nuestro caso

podemos obtener autodesactivación de los catalizadores por depósito de residuos carbonáceos en la superficie del catalizador debido a que esta es una reacción de hidrocarburo en la cual se involucran los rompimientos de enlace C-C. Para realizar nuestros cálculos emplearemos la ecuación III.2.7.4.8 donde se propone que la velocidad r de la reacción a un tiempo t y condiciones de temperatura T y concentración C está dada por:

$$r(T, C, t) = r_0(T, C, 0) a(T, C, t) \quad (\text{III.2.7.4.1})$$

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

$$-(da/dt) = \rho(T, C, t) = \kappa(T)\phi(C)\phi(a) \quad (\text{III.2.7.4.2})$$

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

$$-(da/dt) = K_d a^m \quad (\text{III.2.7.4.3})$$

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

$$(W/F_{A0}) = (C/-r) \quad (\text{III.2.7.4.4})$$

C es la conversión del hidrocarburo a productos, a un tiempo t . Sustituyendo r de la ecuación anterior como $-r = K_0 a$ tenemos que:

$$(1/C) = (F_{A0}/W) (1/-r) = (1/K_a) (F_{A0}/W) \quad (\text{III.2.7.4.5})$$

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

$$(1/C) = (F_{A0}/W K_0) + [(F_{A0}/W K_0) K_d] t \quad (\text{III.2.7.4.6})$$

la cual combinada con la expresión $K_0 = r_0 = F_{A0} C_0 / W$ nos lleva a:

$$(1/C) = (1/C_0) + (K_d/C_0) t \quad (\text{III.2.7.4.7})$$

esta expresión puede rearrreglarse para dar:

$$(C_0/C) = 1 + K_d t \quad (\text{III.2.7.4.8})$$

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

Para calcular esta constante se estudió la reacción de *n*-heptano durante 6 horas obteniéndose los resultados vistos en las Tablas III.2.7.1 y III.2.7.2 y que se presentan en las gráficas III.2.7.4.1-III.2.7.4.7.

III.2.7.5.-Resultados y discusiones

Los resultados de actividad y selectividad para los catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt-Pb/ γ -Al₂O₃ preparados con los soportes alúmina La Roche y Catapal B están reportados en las tablas III.2.7.1 y III.2.7.2, respectivamente.

En el caso de los catalizadores preparados con alúmina La Roche tenemos que los catalizadores monometálicos de Pt/ γ -Al₂O₃, G1 y G2, presentan accesibilidades determinadas por quimisorción de hidrógeno diferentes, el catalizador G2 presenta una dispersión mayor que el catalizador G1. Esta diferencia se ve reflejada en la actividad, el catalizador menos disperso es el más activo. En cuanto a la selectividad vemos que en ambos catalizadores se produce igual cantidad de benceno y tolueno, siendo la selectividad hacia tolueno mucho mayor. La cantidad de benceno formada es baja y está entre 2.24 y 2.89 para los dos catalizadores. La formación de olefinas del C₇ es importante, arriba del 50% de la transformación total, mientras que los isómeros de C₇ se producen en menor proporción. La diferencia en selectividad más importante en los dos catalizadores es que los productos de craqueo C₁-C₄ se forman en mayor proporción en el catalizador de más baja dispersión (G1). Los productos de craqueo están relacionados con el tamaño de partícula y acidez del soporte. El catalizador G1 presenta un mayor tamaño de partícula que el catalizador G2, es probable que la mayor selectividad hacia los productos de C₁-C₄ del catalizador G1 se favorezca debido a la mayor disposición de sitios constituidos por un gran número de átomos requeridos para esta reacción. El catalizador G2 presenta una mayor acidez que el catalizador G1 (tabla III.2.4.5.1), sin embargo esta diferencia en acidez no se manifiesta claramente en los productos de craqueo ni en los de isomerización, reacción que requiere de sitios ácidos.

La formación del benceno puede venir de una desalquilación del tolueno llevada a cabo por un mecanismo bifuncional y puede verse favorecida en el metal en partículas grandes ya que es considerada una reacción sensible a la estructura, sin embargo la diferencia en tamaño de partícula no es suficiente para predecir un cambio.

La deshidrociclización y posterior deshidrogenación para la formación de tolueno proceden de la misma manera en los dos catalizadores. La alta formación de olefinas que aparecen pueden ser debido a una alta participación de la acidez del soporte, entre las

olefinas detectadas se tienen principalmente, en este catalizador, olefinas lineales, olefinas ramificadas y cíclicas (ver anexo 1).

La adición de Pb al Pt/ γ -Al₂O₃ en la impregnación sucesiva (G4), tabla III.2.7.1, produce un ligero aumento en la actividad, la selectividad a benceno disminuye y la selectividad a tolueno e isómeros de C₇ permanecen constantes. El craqueo disminuye aproximadamente a la mitad, mientras que la formación de olefinas del C₇ se ve incrementada. Como se puede constatar la adición del plomo produce la disminución de productos como es el benceno, el cual con mayor probabilidad proviene de la desalquilación del tolueno, la cual se ve inhibida, así como el craqueo profundo. La reacción de deshidrociclización así como la isomerización son reacciones que se llevan a cabo tanto en el metal como en el soporte, por lo que la acidez juega un papel importante en estas reacciones. De igual manera la acidez es importante ya que la formación de productos de desintegración es favorecida con el incremento de la acidez. En este caso la adición del Pb podría modificar de alguna manera la acidez del soporte, por lo que se esperaría una disminución del craqueo como es el caso.

Se ha reportado también que la deshidrociclización podría llevarse a cabo totalmente en el metal. La adición del Pb puede producir una disminución de átomos de platino en la superficie, por lo que las reacciones que se verían afectadas serían aquellas que requieren sitios constituidos por varios átomos contiguos, así como la isomerización, sin embargo esta no se ve modificada, esto podría ser debido al tipo de acidez presente (Lewis o Bronsted), de la misma manera la reacción de desalquilación.

La desalquilación como se ha mencionado es una reacción sensible a la estructura, la disminución en selectividad podría deberse a que los sitios donde se lleva a cabo son modificados o bloqueados por el Pb en la superficie del Pt.

Las olefinas, precursoras de la formación de tolueno aumentan, probablemente debido a la desorción de éstas de la superficie del platino debido al depósito de Pb en la superficie o una desorción más rápida del soporte cuya acidez disminuye por acción del Pb.

El catalizador preparado por coimpregnación presenta una actividad similar al catalizador preparado por impregnación sucesiva. El patrón de selectividad presenta una distribución de productos algo diferente. En este caso en el catalizador G3, se observa una

mayor formación de benceno y craqueo catalítico, contrariamente al catalizador G4. La selectividad a tolueno disminuye. La desalquilación promovida por el metal se ve incrementada en este caso. Podemos decir que existe un efecto del modo de preparación en la distribución de átomos de Pb en la superficie del Pt, que favorece la reacción de desalquilación.

Los productos de desintegración son favorecidos por una acidez fuerte como es la que presenta este catalizador (Tabla III.2.4.5.1), lo que explica su alta conversión.

En la tabla II.2.7.2. se encuentran reportados los resultados de actividad y selectividad para los catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt-Pb/ γ -Al₂O₃ soportados en alúmina Catapal B.

La actividad y selectividad del catalizador monometálico es similar al que presenta el catalizador preparado con el soporte La Roche. La adición del Pb al Pt no modifica la actividad pero sí la selectividad (G6). La selectividad hacia tolueno se ve incrementada, se obtiene aproximadamente el doble que el monometálico de Pt. El benceno permanece igual así como los productos de isomerización y olefinas mientras que el craqueo disminuye de 20 a 5%. Como ha sido mencionado la acidez más baja es mostrada por el bimetalico podría ser la responsable de esta disminución, o de la misma manera que el Pb disminuye de alguna manera el tipo de acidez. Lo que es notable aquí es el incremento en la deshidrociclización, con la inhibición de la desintegración. Un comportamiento similar es observado en el catalizador preparado por coimpregnación (G7), en donde la formación hacia benceno es inhibida totalmente (ver anexo 1, donde se presenta la identificación de productos para la reacción con este catalizador por espectrofotometría de masas) así como son disminuidos también los productos de craqueo C₁-C₄ aumentando la isomerización y la formación del tolueno.

Podría decirse que el arreglo de los átomos de Pb en la superficie del metal es tal que favorece la formación de productos deseados, en este caso, disminución del craqueo y del benceno y aumento de la isomerización y del tolueno.

La distribución del Pb en la superficie en las 2 preparaciones podría considerarse muy parecida, esto está en acuerdo con los resultados de adsorción de CO presentados

anteriormente, donde se propone que efectos geométricos pueden ser responsables de las propiedades catalíticas por este sistema Pt-Pb soportado.

Se puede mencionar que existe un efecto del soporte en cuanto a los bimetalícos preparados por impregnación sucesiva y coimpregnación. En lo que respecta a estabilidad en función del tiempo de estos catalizadores, se siguió la reacción durante 6 horas, se calculó la constante de desactivación, la cual se encuentra reportada en las tablas III.2.7.1 y III.2.7.2.

La constante de desactivación para los catalizadores de Pt y Pt-Pb en el soporte La Roche es casi la misma en todos los casos, en cuanto a la selectividad en el monometálico se observó un ligero cambio en la selectividad con la disminución de tolueno, el benceno se mantiene y el craqueo aumenta ligeramente. En el bimetalíco la selectividad no cambia significativamente en el transcurso de las 6 horas.

En el caso del soporte Catapal B, se puede ver que las Kd son ligeramente mayores que en el caso del soporte La Roche en todos los casos mono y bimetalícos.

En cuanto a la selectividad estos se comportan de la misma manera que la mencionada para el soporte La Roche.

En el caso de la actividad del catalizador monometálico de Pb γ -Al₂O₃ (G7a), se observa una ligera actividad que es 100% selectiva hacia los productos de craqueo por lo que se podría decir que esta actividad es atribuida al soporte ya que como está reportado el Pb no presenta actividad catalítica.

TABLA III.2.7.1.- Selectividades, %C, Kd, Vel. y TOF de los catalizadores mono y bimetalicos de Pt y Pt-Pb para la reacción de n-heptano a 490°C y P atmosférica sobre el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ La Roche.

CATALIZA DOR	Cla ve	H/Pt	% C	Kd X 10^4	Vel X 10^5	TOF X 10^2	% C ₁ -C ₄	% C ₇	% olef C ₇	% Benc.	% Tol.
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (550°C)	G1	0.23	7.99	8	2.46	243	22.71	4.14	52.53	2.24	18.38
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500°C)	G2	0.67	7.33	7	2.26	99.0	13.34	5.90	58.96	2.89	18.93
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500°C) IMPREGNA- CION SUCESIVA	G4	0.56	8.75	12	2.69	142	7.45	5.21	66.58	1.9	18.57
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500°C) COIMPREG- NACION.	G3	0.39	8.63	7	2.66	166	14.99	5.12	63.85	4.14	11.9

TABLA III.2.7.2.- Selectividades, %C, Kd, Vel. y TOF de los catalizadores mono y bimetalicos de Pt y Pt-Pb para la reacción de n-heptano a 490°C y P atmosférica sobre el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catapal B.

CATALIZA- DOR	Cla- ve	H/Pt	% C	Kd X 10^4	Vel X 10^5	TOF X 10^2	% C ₁ -C ₄	% C ₆	% C ₇	% olef C ₇	% Benc.	% Tol.
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500°C)	G5	0.52	10.93	13	3.37	183	20.69	1.84	6.12	52.21	2.07	16.46
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500°C) IMPREGNA- CION SUCESIVA	G6	0.42	9.81	23	3.03	204	5.09	0.0	7.66	55.93	2.00	29.32
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500°C) COIMPREG- NACION	G7	0.16	11.16	15	3.44	608	2.74	0.0	14.29	48.99	0.0	33.98
Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	G7a	-	0.32	-	4.93*	-	100	-	-	-	-	-

Kd = 1/min.

V = moles/g.cat.*seg.

TOF = molec./sitio*seg.

*X 10^x

III.2.8.- CALCULOS DE ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE N-HEPTANO CON CATALIZADORES INDUSTRIALES DE Pt-Re y Pt-Sn.

Para llevar a cabo la reacción de reformación de n-heptano con catalizadores industriales, se siguen las mismas condiciones ya descritas en la sección III.2.7, así como el tren de reacción del esquema III.2.7.1. En este caso se hicieron pruebas de identificación de productos en el cromatógrafo acoplado con espectrofotometría de masas únicamente en el catalizador Pt-Re(Ind1) y que pueden observarse en el anexo 1 de este trabajo.

Los resultados de los estudios de la constante de la desactivación, velocidad de reacción y selectividades pueden verse en la tabla III.2.8.1. Las gráficas III.2.8.1-III.2.8.3 muestran como se desactiva el catalizador conforme el tiempo de reacción sigue su curso hasta llegar a 6 horas, en ellas se presenta el valor de la Kd. Las gráficas III.2.8.4-III.2.8.6, muestran las selectividades para cada uno de estos catalizadores para un tiempo de reacción de 6 horas.

TABLA III.2.8.1.- Selectividades, %C, Kd y Vel. de los catalizadores industriales Pt-Re y Pt-Sn para la reacción de n-heptano a 490°C y P atmosférica.

CATALIZA DOR	% C	Kd X 10 ⁴	Vel X 10 ⁵	% C ₁ -C ₄	% C ₆	% C ₇	% olef C ₇	% Benc	% Tol.
Pt-Re Ind1 (0.28-0.28)	14.33	60	1.10	23.1	1.79	22.85	20.97	0.0	31.29
Pt-Re Ind2 (0.30-0.30)	14.33	22	1.10	22.43	1.07	9.54	38.91	3.95	24.09
Pt-Sn Ind3 (0.37-0.37)	7.64	50	0.59	32.6	7.0	28.14	5.23	0.0	25.61

Kd = 1/min,
V= moles/g.cat.*seg.

III.2.8.1.- Resultados

Como puede observarse en la tabla III.2.8.1, de los resultados de selectividad de los catalizadores industriales Pt-ReInd1, Pt-ReInd2 y Pt-SnInd3, se observa que los tres catalizadores presentan alto craqueo en comparación con los catalizadores G2, G3, G4, G5, G6 y G7, la cantidad de craqueo es parecida al catalizador G1 que es un catalizador monometálico de Pt soportado.

En cuanto a la formación de productos de C_6 se observa que todos los catalizadores industriales presentan esta selectividad aunque en muy bajos porcentajes para los catalizadores bimetálicos de Pt-Re y seis veces más para el bimetálico de Pt-Sn. En el caso de nuestros sistemas estudiados solamente el catalizador monometálico de Pt sobre alúmina Catapal B presenta un porcentaje de formación de C_6 muy parecido al de Pt-ReInd1.

En cuanto a los productos de isomerización de C_7 se puede observar que los catalizadores industriales de Pt-ReInd1 y Pt-SnInd3 son los catalizadores que presentan una mayor selectividad hacia estos productos, esto es, del orden del 60 % más para el catalizador Pt-ReInd1 en comparación con el Pt-ReInd2 y del orden del 75% mayor en el caso del catalizador Pt-SnInd3 en comparación con el de Pt-ReInd2. En nuestro caso solamente el catalizador G7 puede competir con los catalizadores industriales en cuanto a la formación de isomerizados de C_7 ya que es el catalizador que presenta la mayor cantidad de éstos, más sin embargo solo alcanza a formarse el 50% de lo que se forma en el catalizador Pt-SnInd3, es decir solo el 14.29% de los productos finales.

En cuanto a la formación de olefinas de C_7 se observa que en todos los casos los catalizadores industriales forman menor cantidad de éstas, siendo el catalizador de Pt-SnInd3 el que forma la menor cantidad con solo el 5.23% de los productos finales. Solamente el catalizador Pt-ReInd2 presenta altas cantidades de olefinas comparadas con las formadas por el catalizador G7, sin embargo en éste (Pt-ReInd2) se presentan 10 unidades porcentuales menores que en el catalizador G7.

Por lo que respecta a la formación de Benceno vemos que solamente el catalizador Pt-ReInd2 llega a formarlo, en general en cantidades del 50% más altas que nuestros sistemas vistos en las tablas III.2.7.1 y III.2.7.2 y solamente comparable en cantidad con el catalizador G3. Para el caso de los catalizadores Pt-ReInd1 y Pt-SnInd3, el Benceno no llega

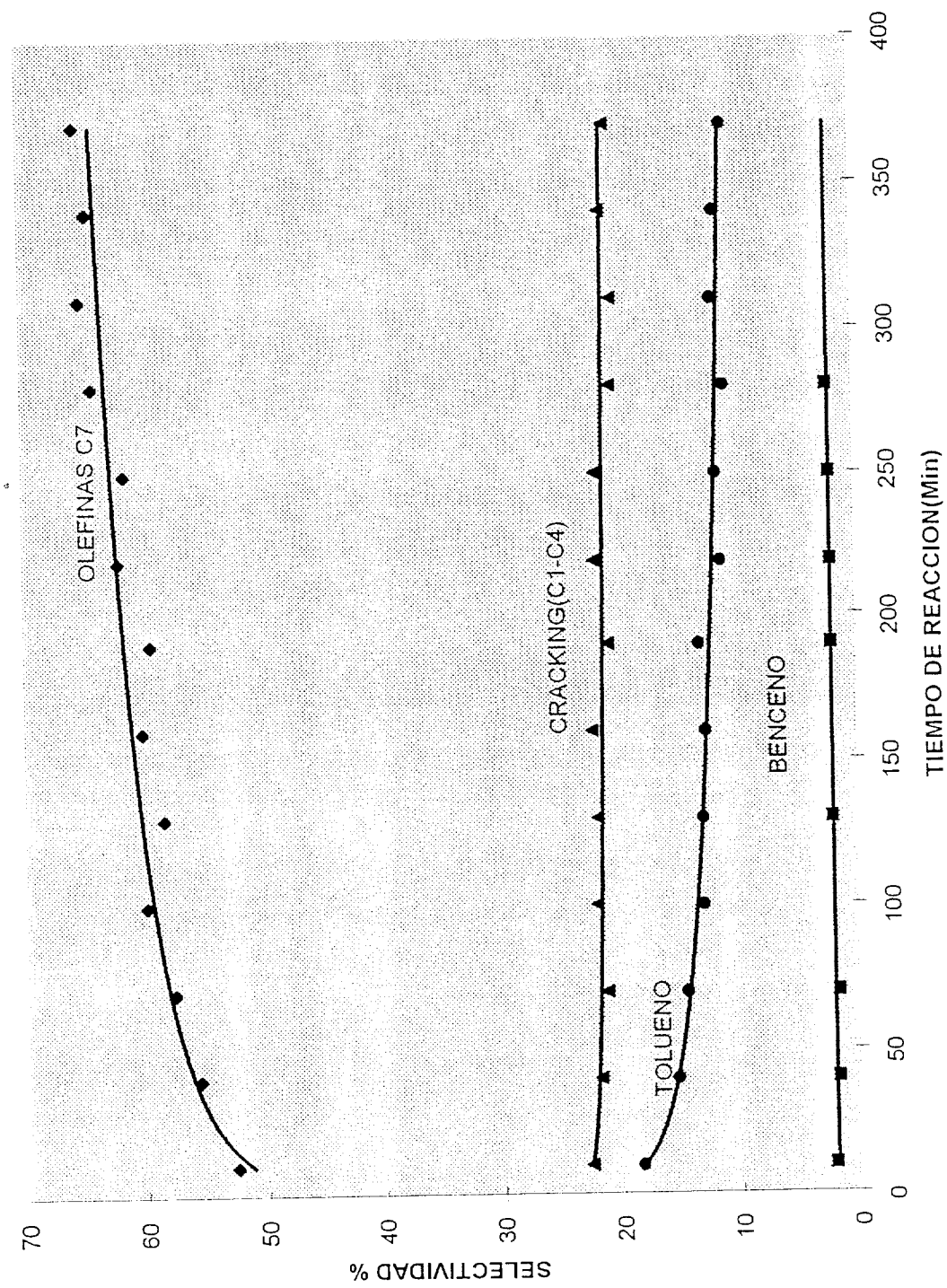
a formarse de la misma manera que pasa en el catalizador G7 de los catalizadores estudiados en este capítulo.

En cuanto a la formación del Tolueno vemos que los tres catalizadores industriales presentan cantidades que van desde el 24.09% al 31.29% de los productos finales, en este caso solo los catalizadores G6 y G7 pueden compararse con estos resultados ya que son los catalizadores preparados en el laboratorio para nuestros estudios con mayor formación de Tolueno, 29.32 y 33.98% repectivamente.

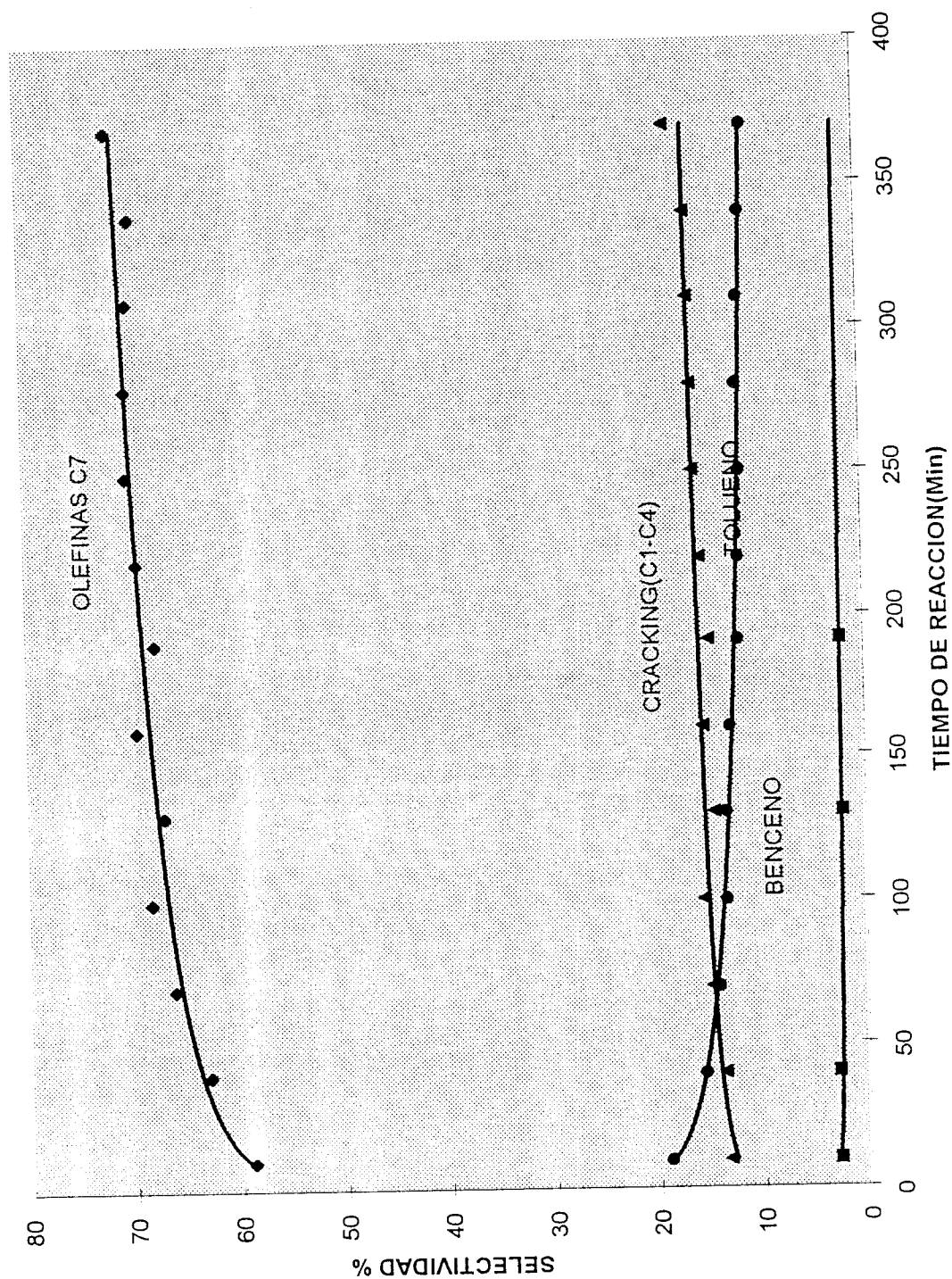
En cuanto a la desactivación, se observa que los catalizadores industriales presentan mayor desactivación que los catalizadores preparados en el laboratorio, por ejemplo como puede oservarse en la tabla III.2.7.1, todos los catalizadores presentan valores de desactivación del orden de 7 a $12 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, más sin embargo los catalizadores industriales presentan constantes que van desde 22 a $60 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Esto puede atribuirse a la cantidad de productos de craqueo que se presentan en los catalizadores industriales, la cual es mayor que en los catalizadores preparados para nuestro estudio.

En general se podría decir que los catalizadores bimetálicos de Pt-Pb soportados son sistemas que podrían tener aplicaciones a nivel industrial ya que los resultados obtenidos son comparables con los sistemas industriales utilizados en la actualidad en la industria petroquímica nacional y que bien podrían contribuir al desarrollo de catalizadores alternativos para la reformación catalítica.

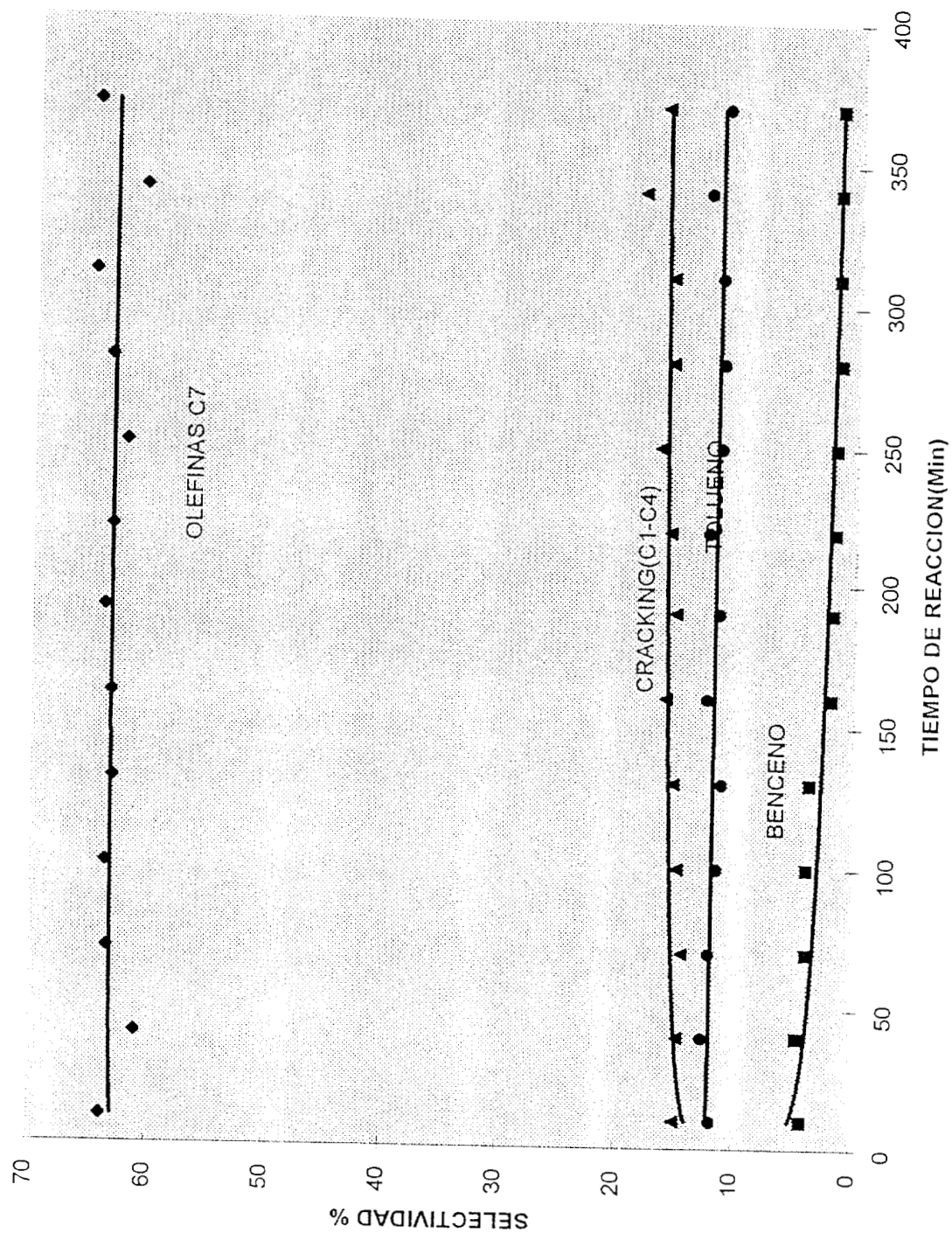
Gráfica III.2.7.3.1.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G1 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



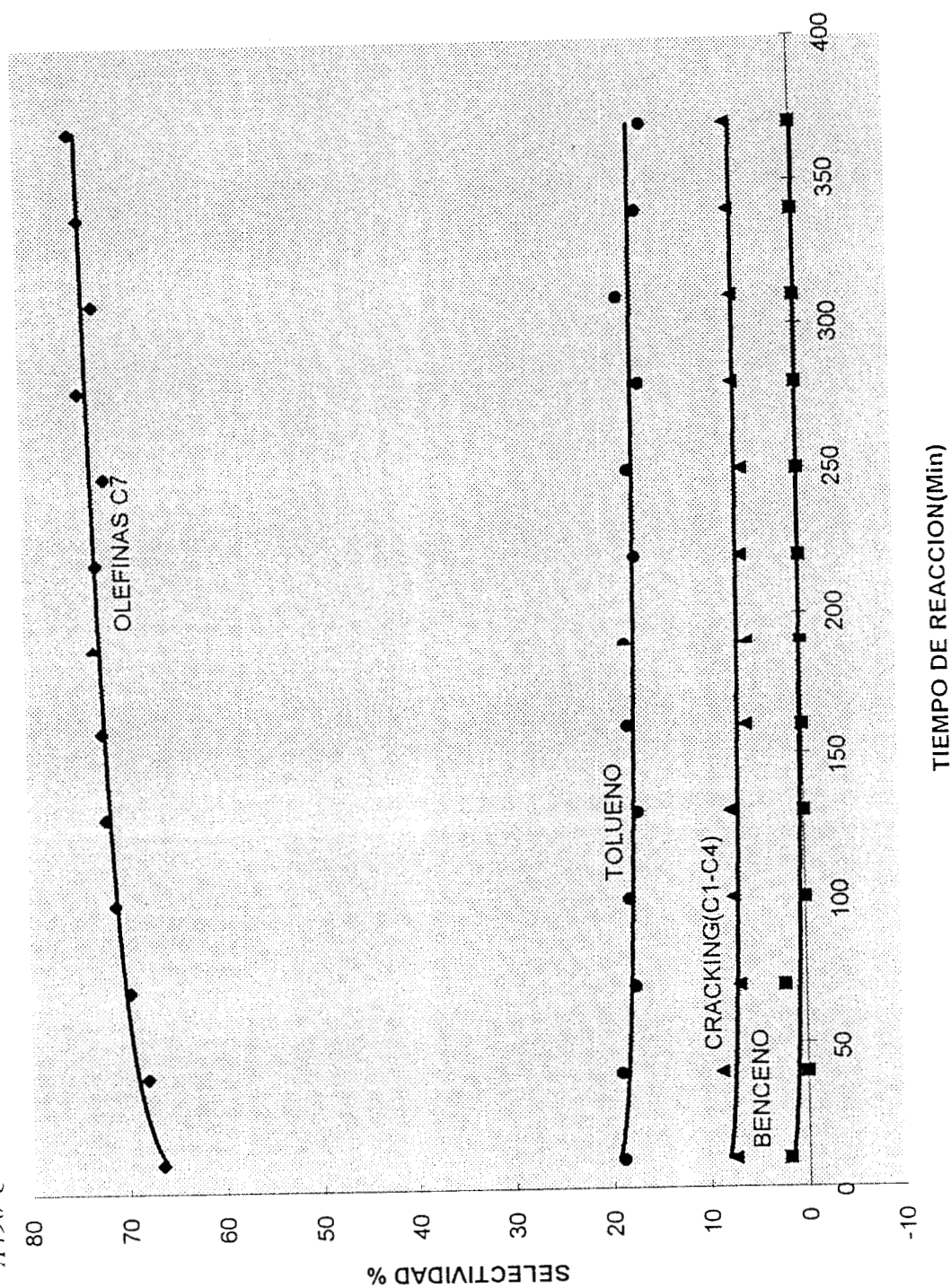
Gráfica III.2.7.3.2.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G2 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



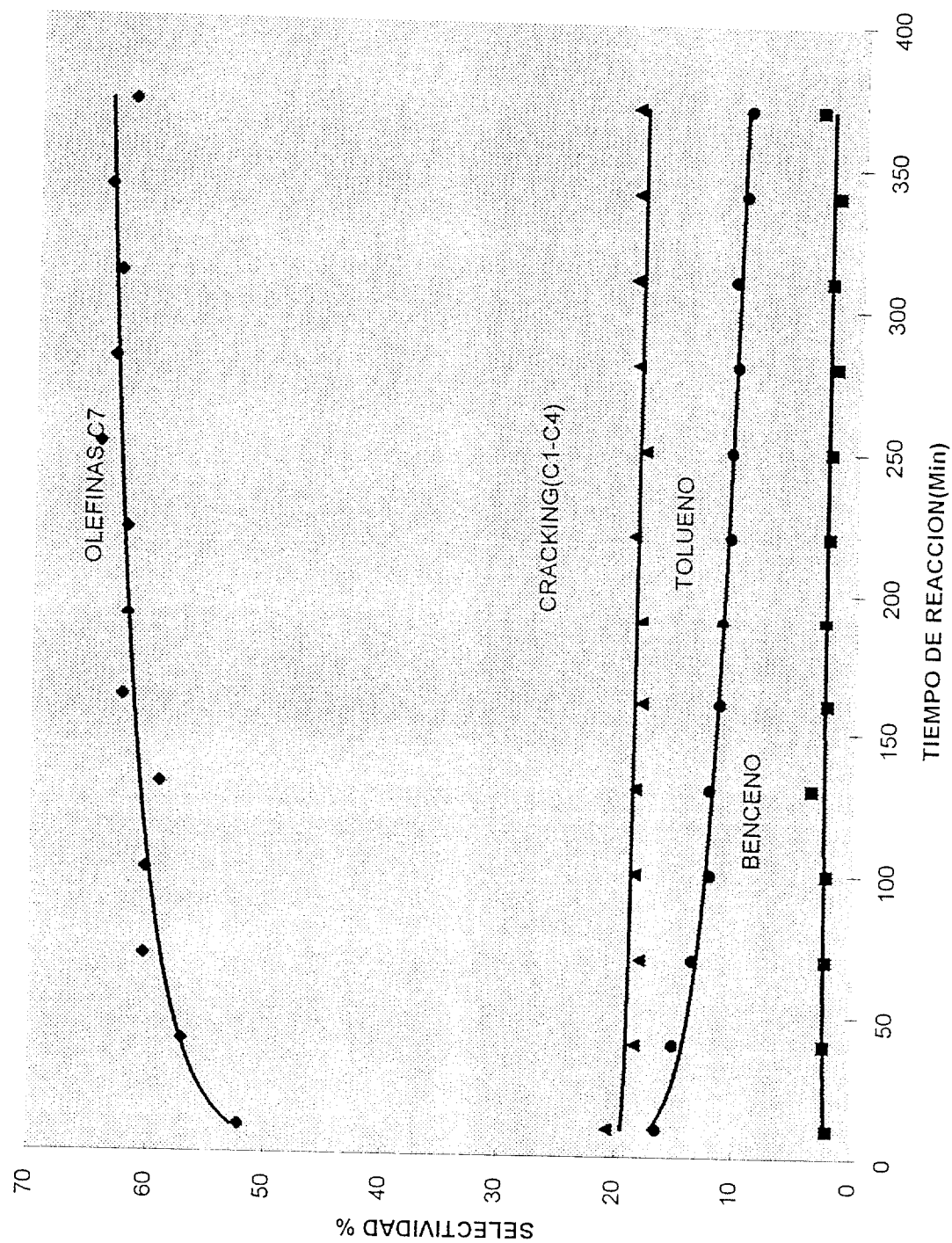
Gráfica III.2.7.3.3.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G3 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



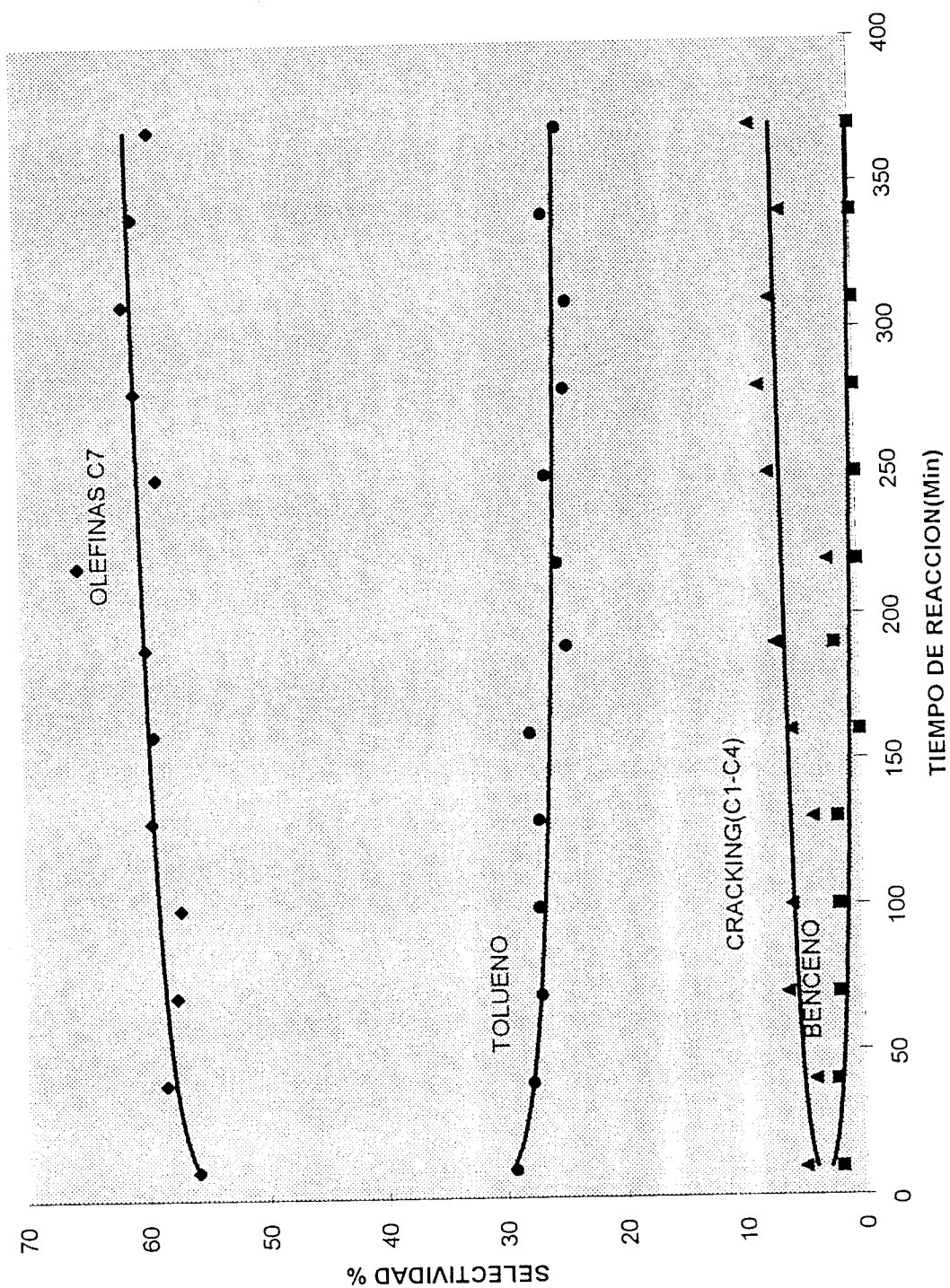
Gráfica III.2.7.3.4.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G4 EN LA REACCION DE N-HEPTANO
A 490°C



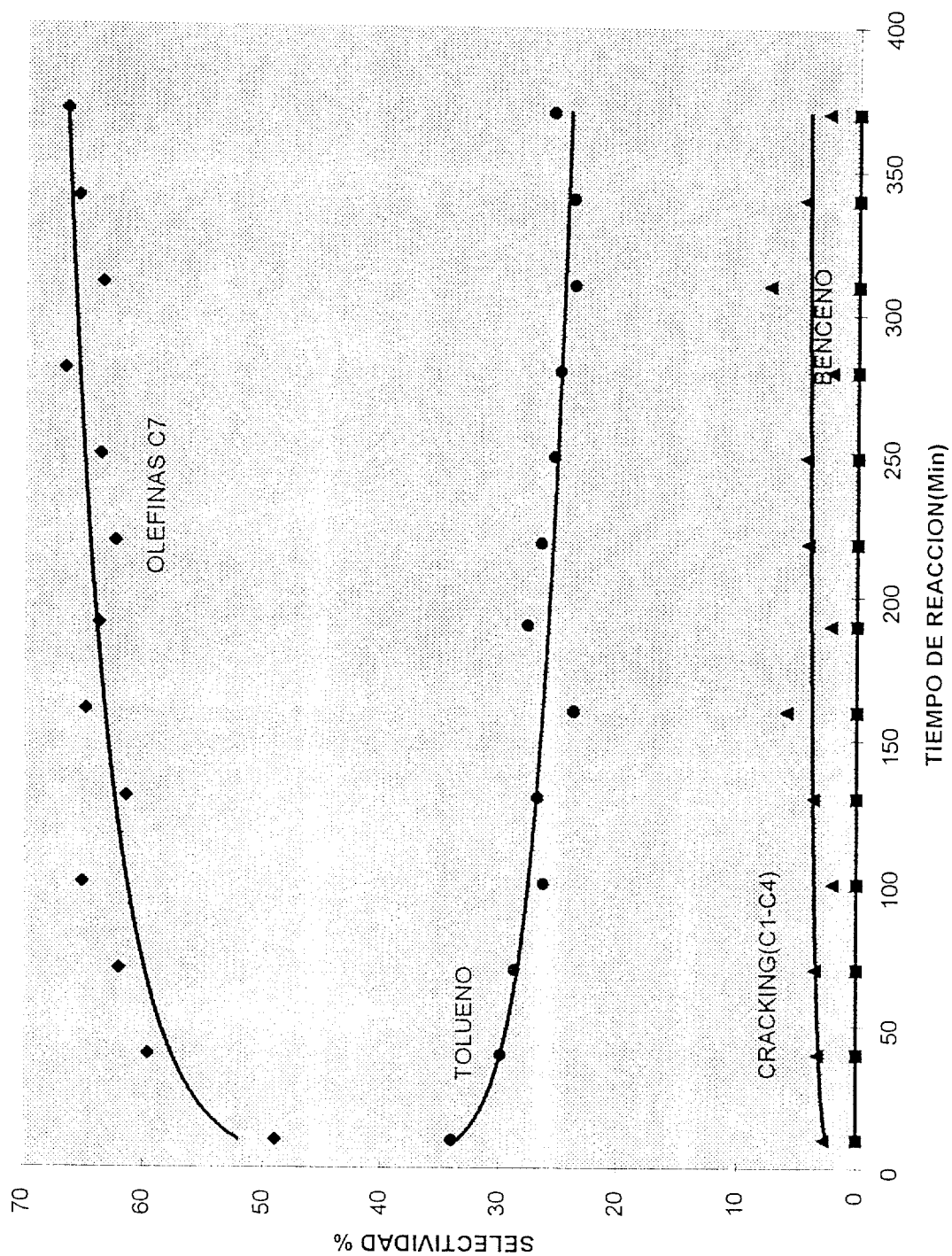
Gráfica III.2.7.3.5.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G5 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



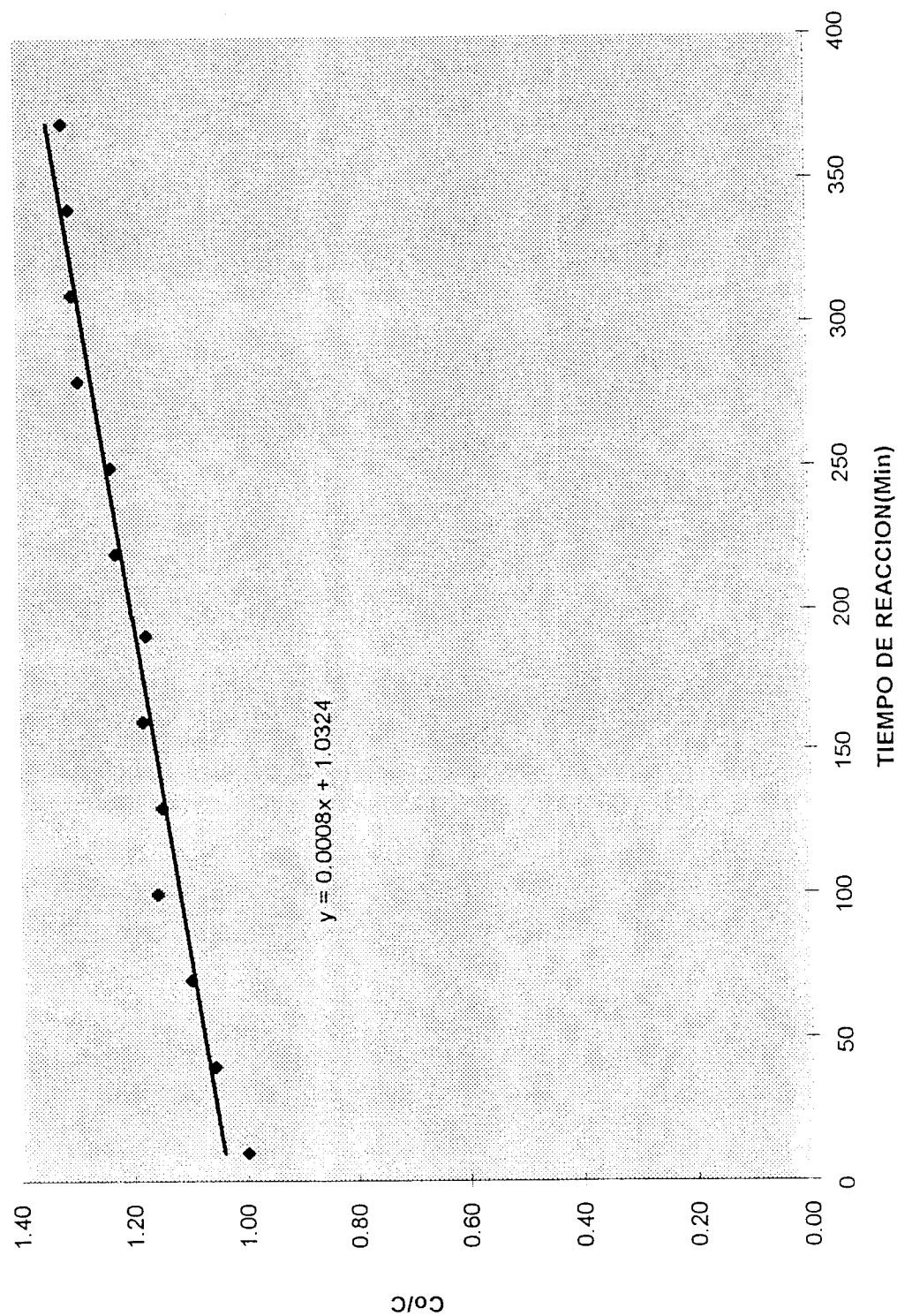
Gráfica III.2.7.3.6.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G6 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



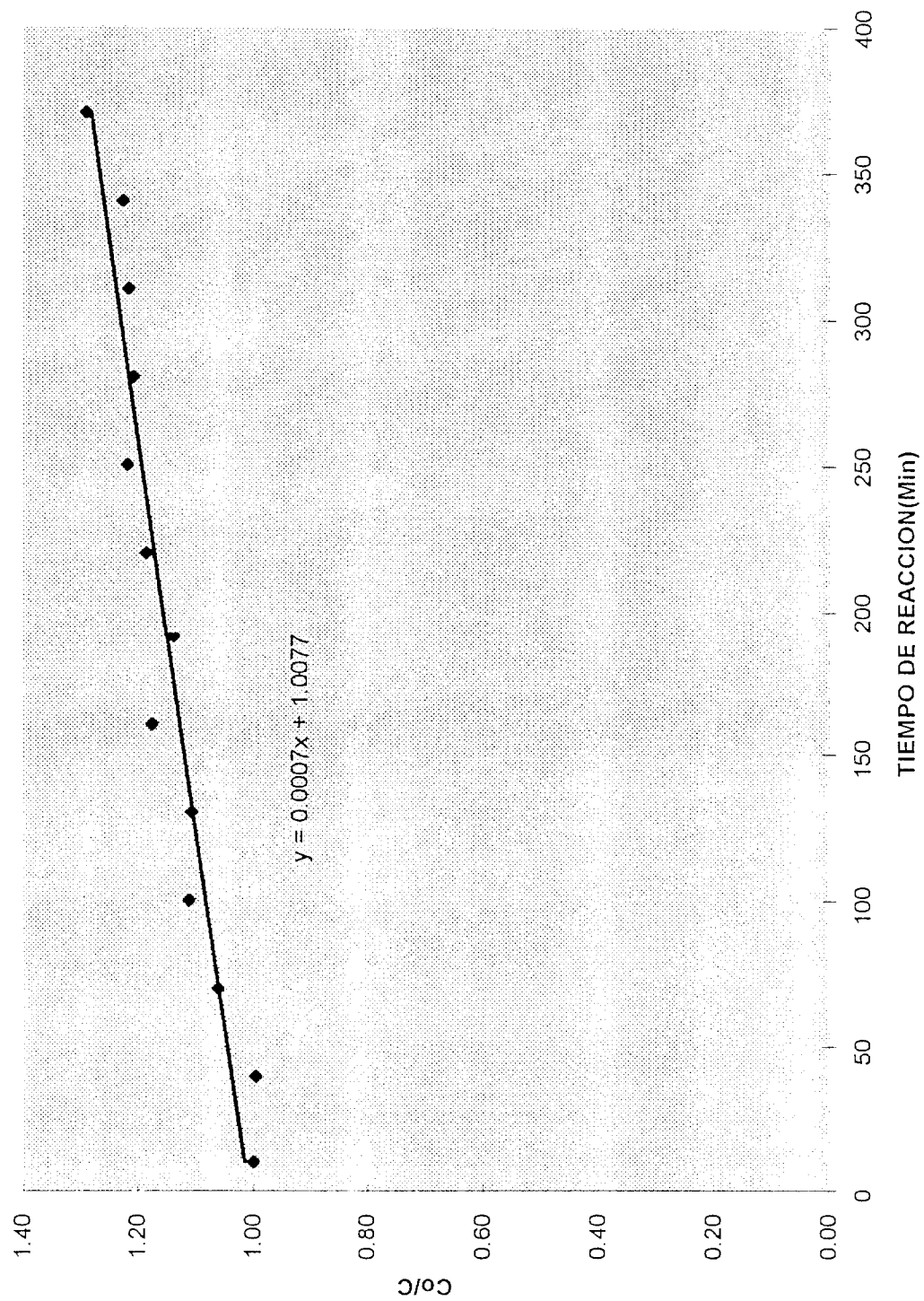
Gráfica III.2.7.3.7.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G7 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



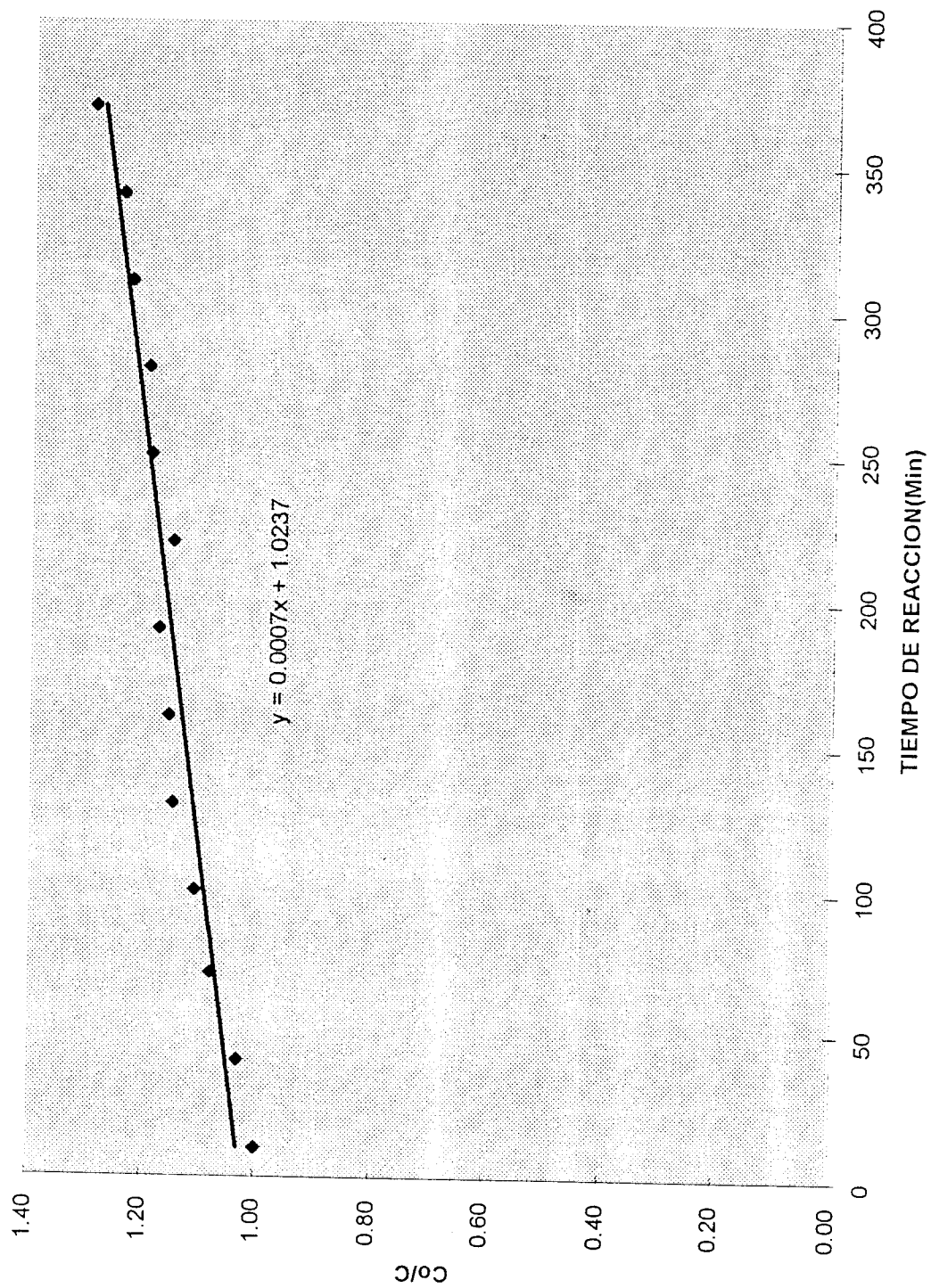
Gráfica III.2.7.4.1.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION K_d PARA EL CATALIZADOR
G1 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



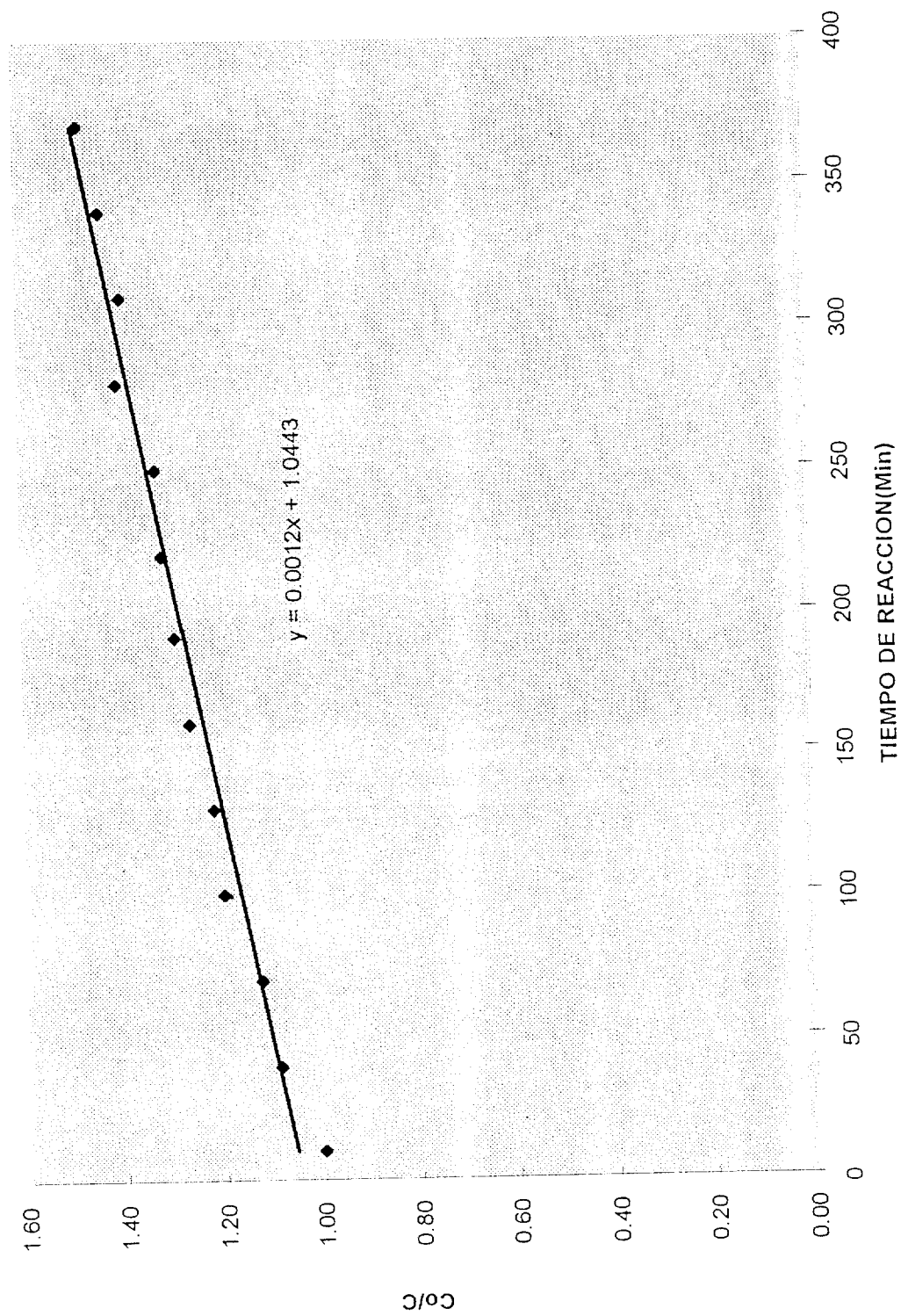
Gráfica III.2.7.4.2.CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION Kd PARA EL CATALIZADOR G2 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



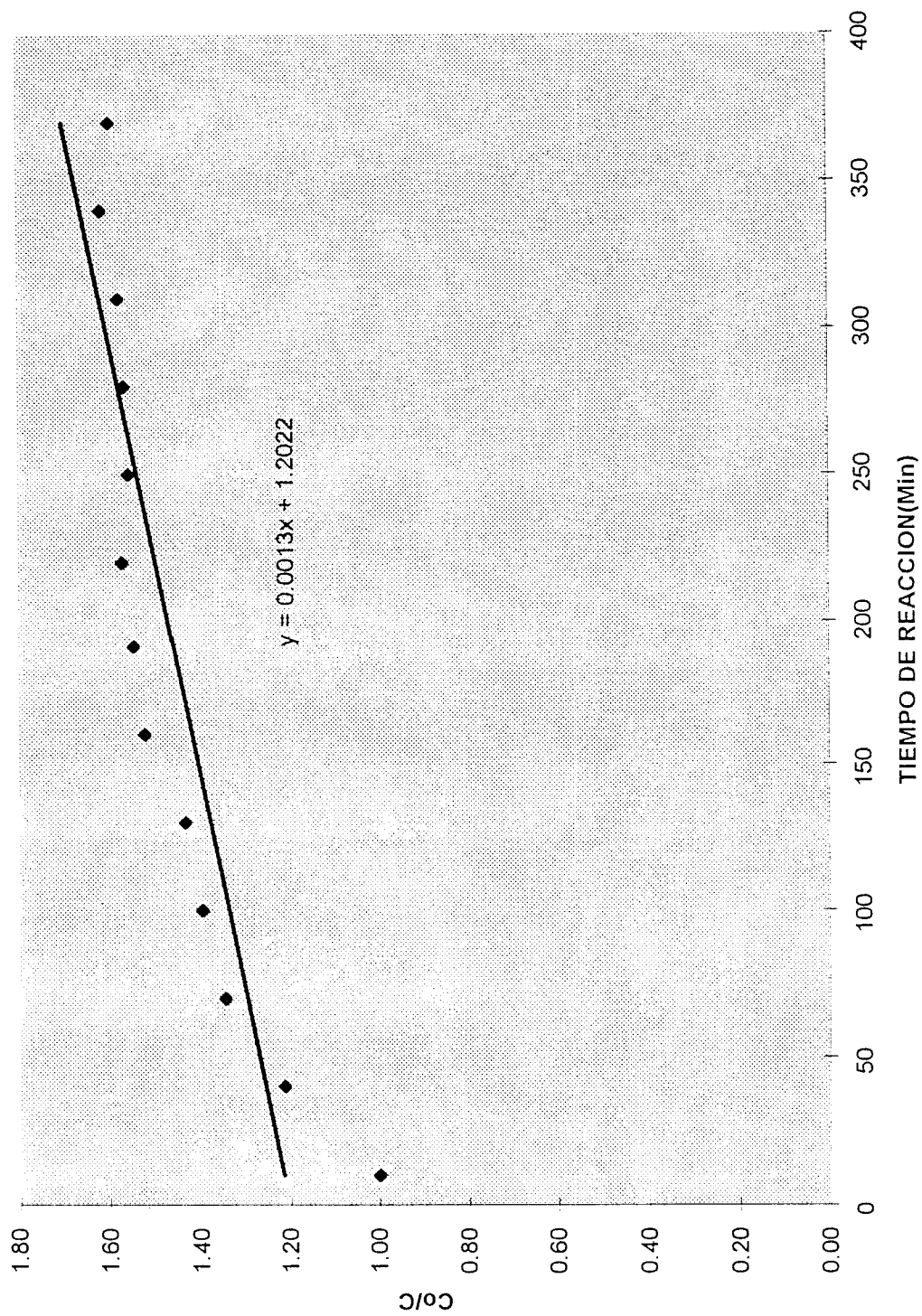
Gráfica III.2.7.4.3.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION K_d PARA EL CATALIZADOR G3 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



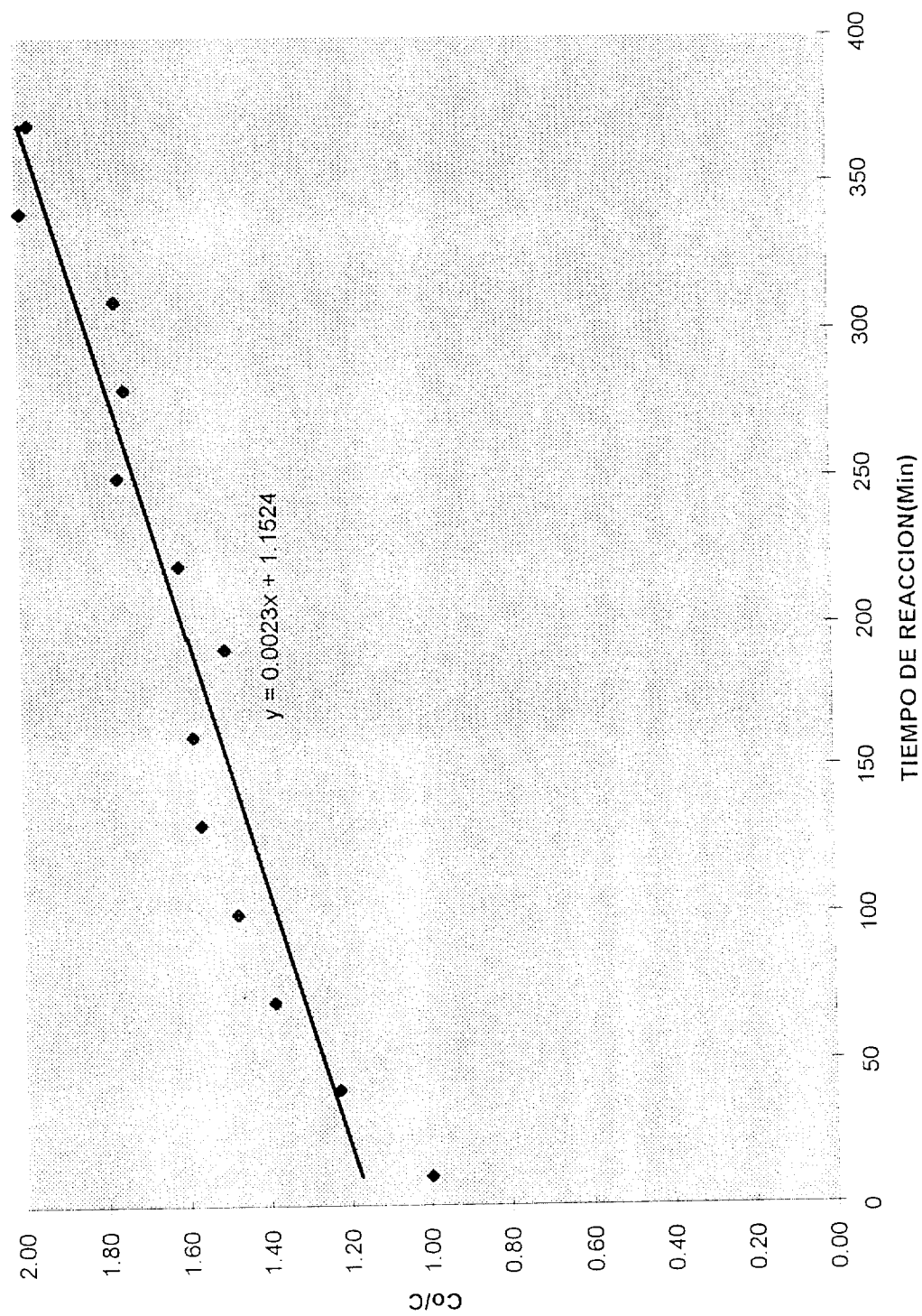
Gráfica III.2.7.4.4.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION Kd PARA EL CATALIZADOR
G4 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



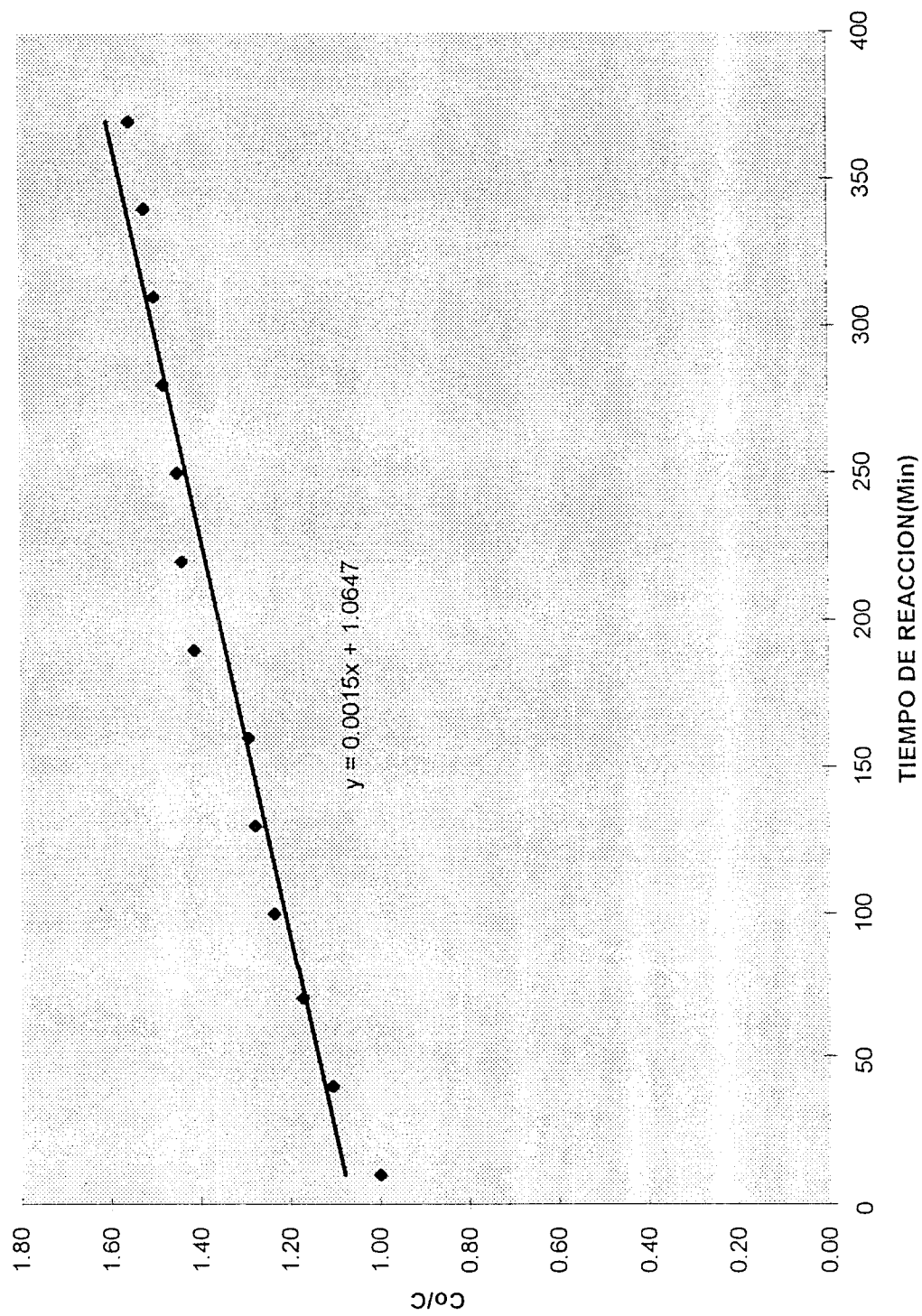
Gráfica III.2.7.4.5.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION K_d PARA EL CATALIZADOR G5 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



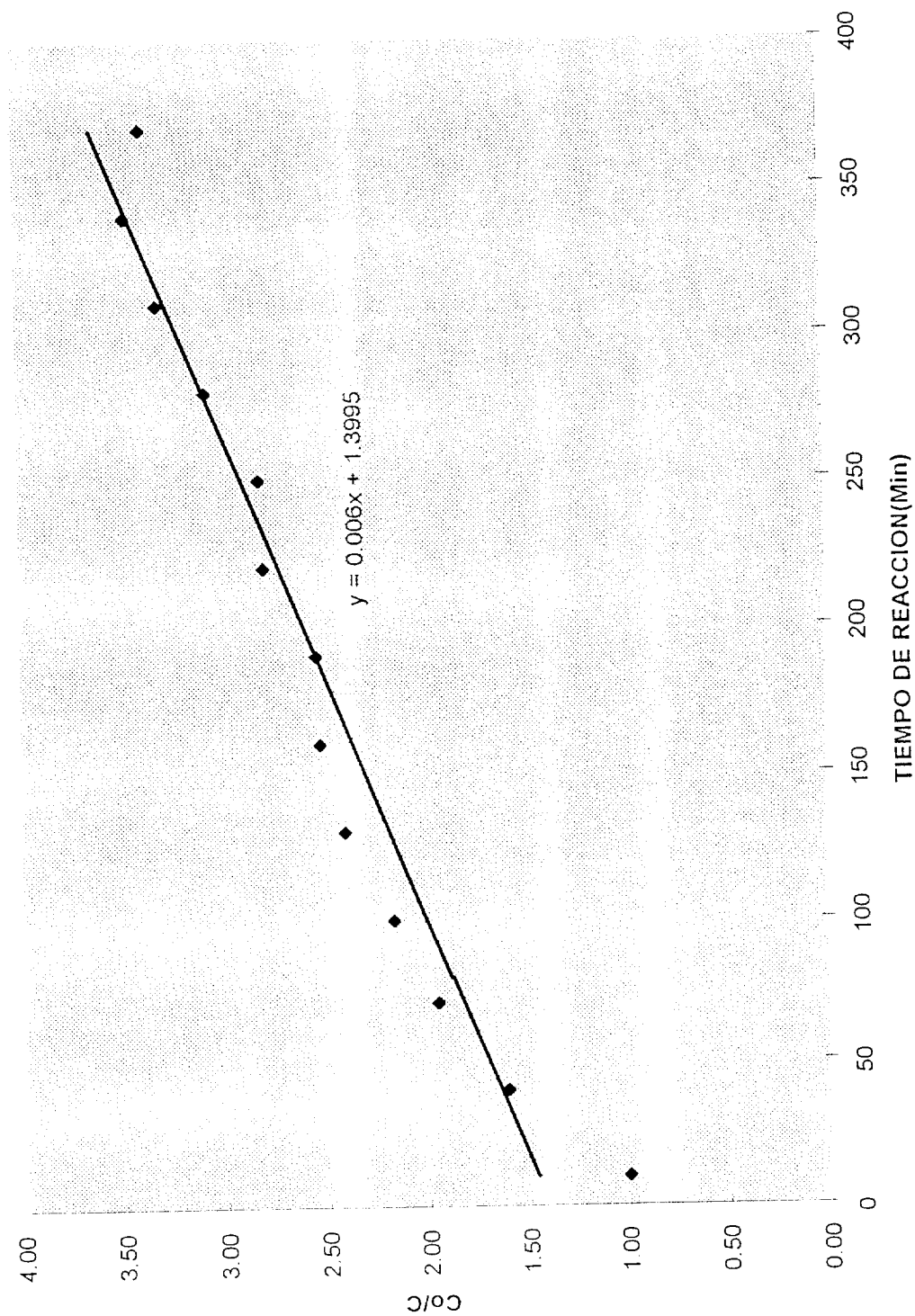
Gráfica III.2.7.4.6.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION K_d PARA EL CATALIZADOR G6 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



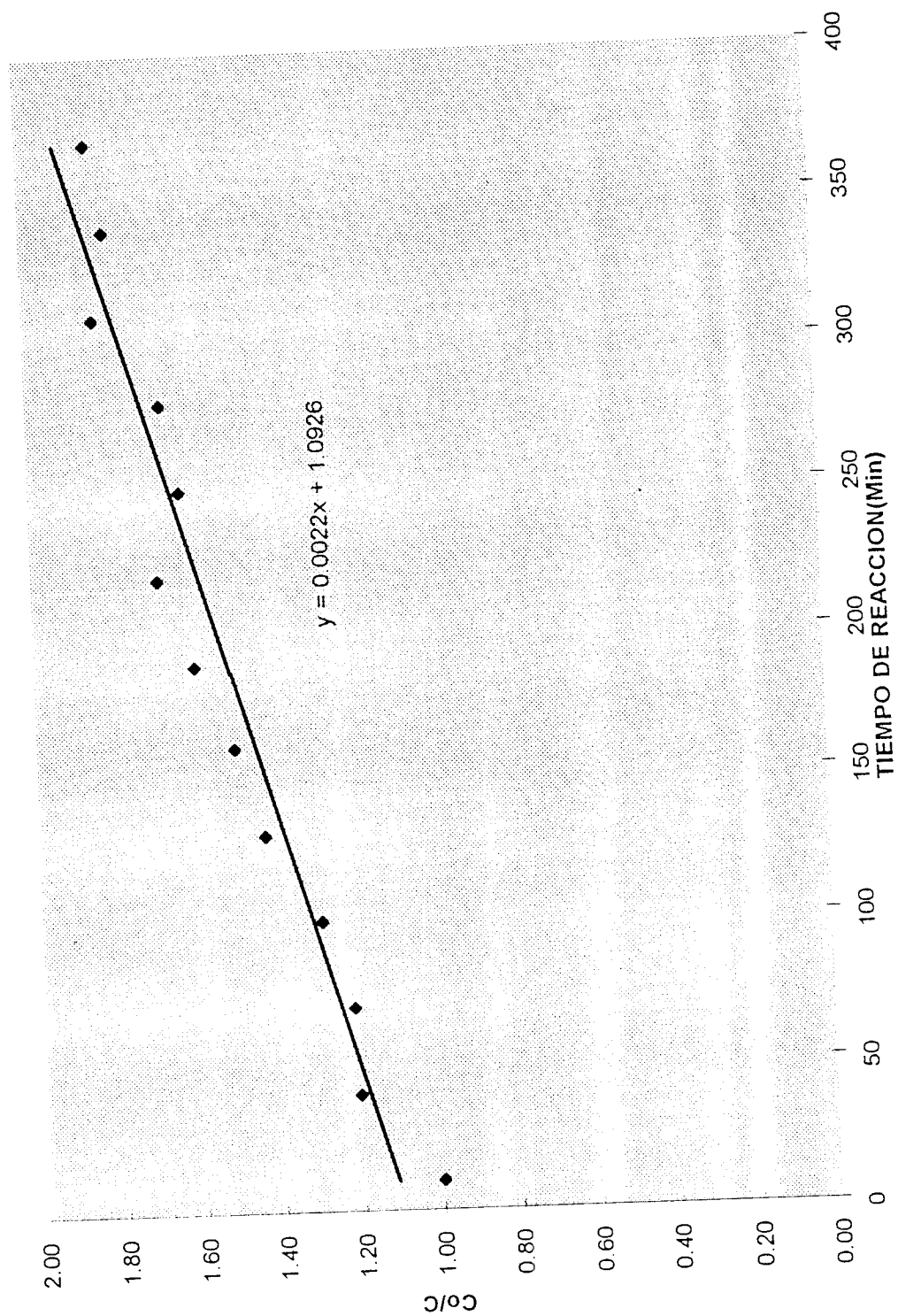
Gráfica III.2.7.4.7.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION Kd PARA EL CATALIZADOR G7 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



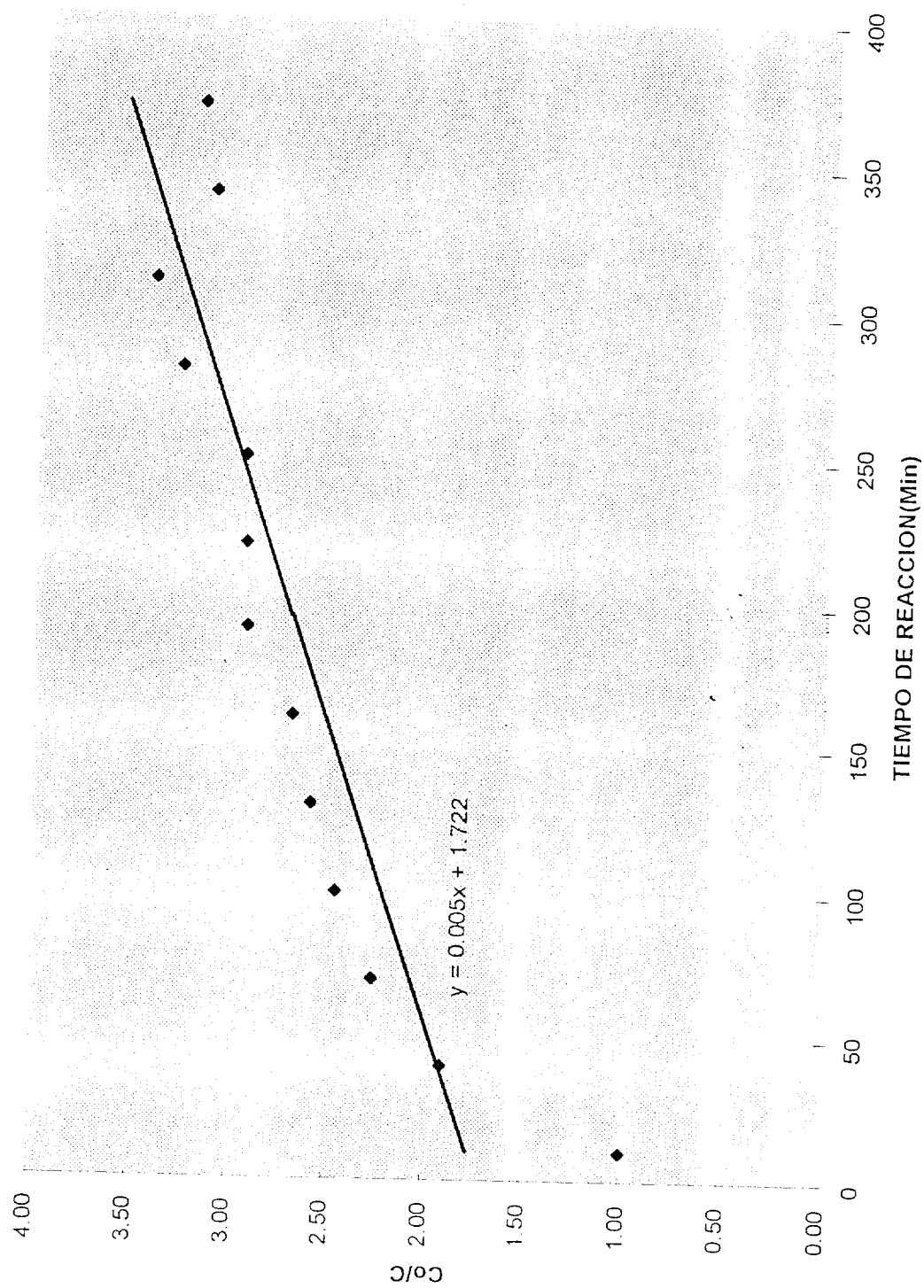
Gráfica III.2.8.1.-CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACIÓN K_d PARA EL CATALIZADOR Pt-Re Ind1 PARA LA REACCIÓN DE N-HEPTANO A 490°C



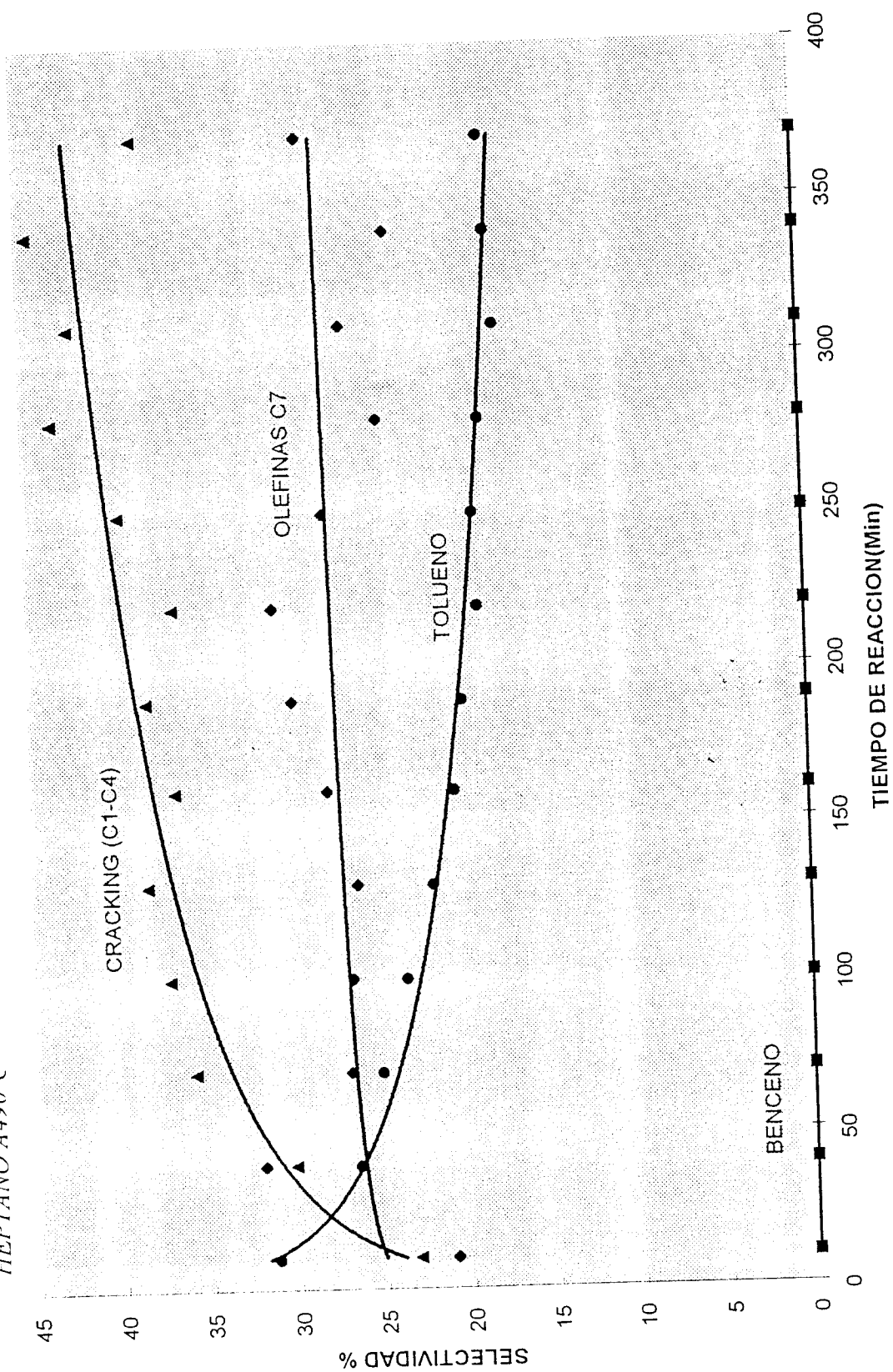
Gráfica III.2.8.2.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION K_d PARA EL CATALIZADOR Pt-Re Ind2 PARA LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



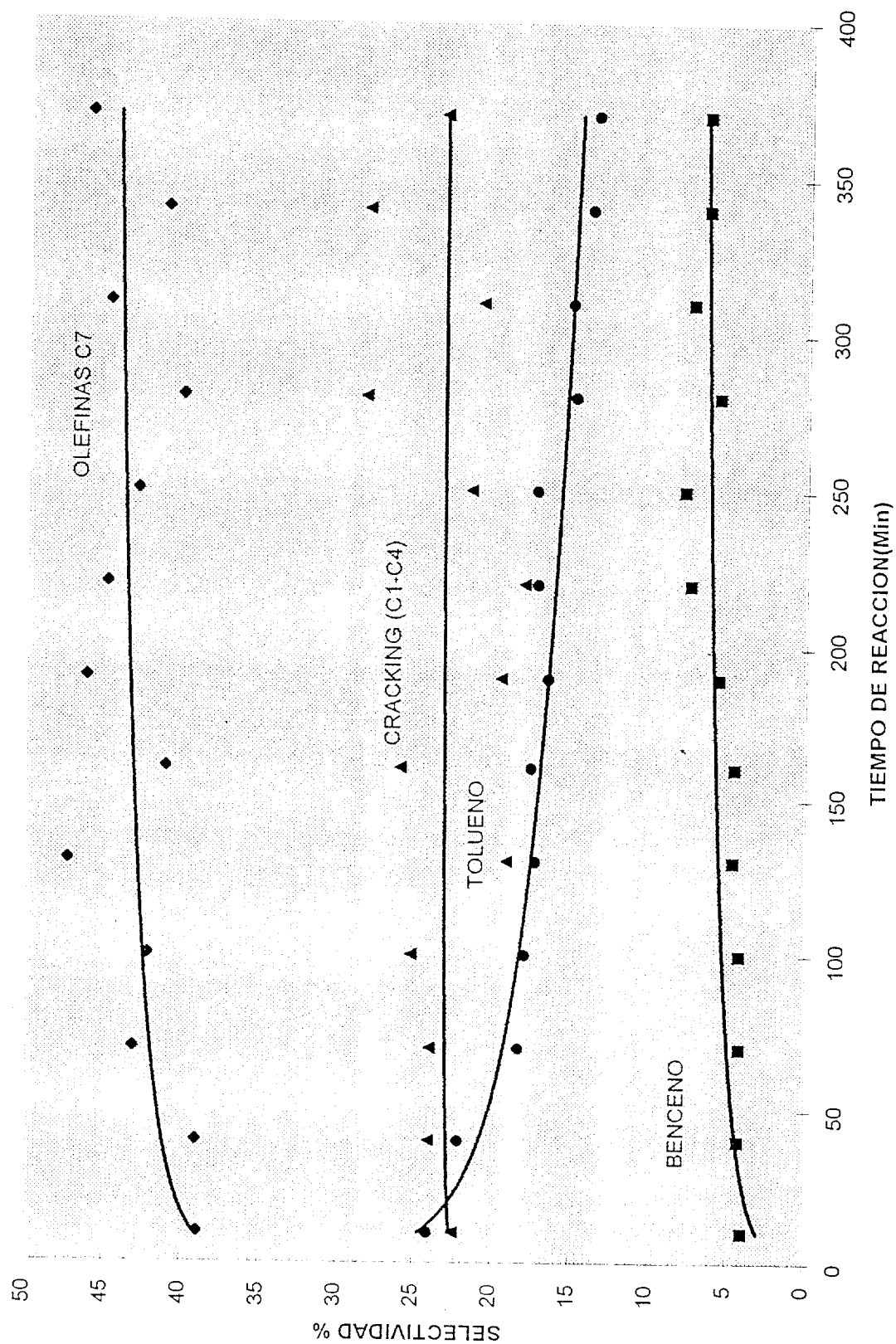
Gráfica III.2.8.3.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION Kd PARA EL CATALIZADOR Pt-Sn Ind3 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



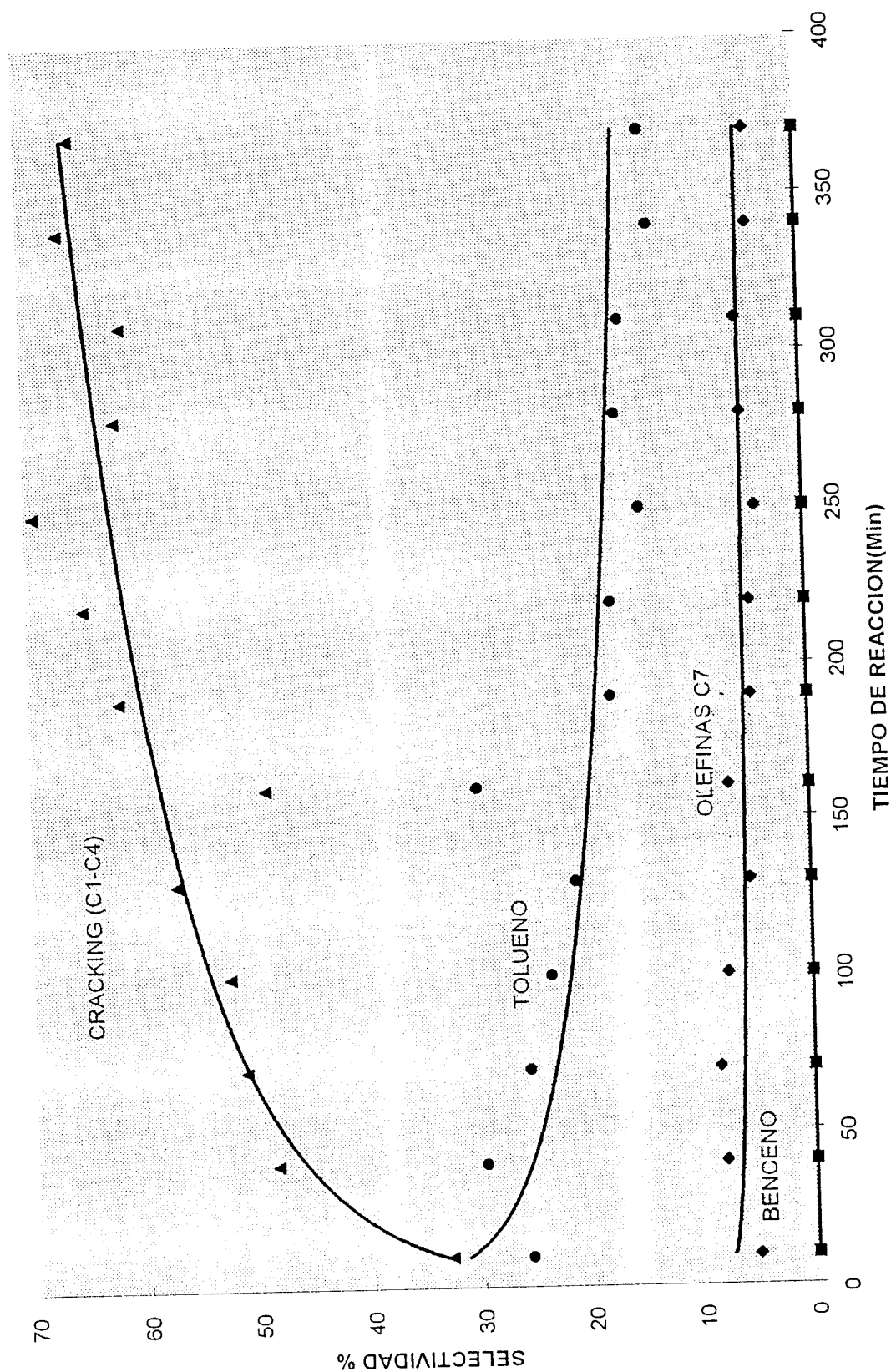
Gráfica III.2.8.4.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR Pt-Re Indl PARA LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



Gráfica III.2.8.5.- SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR Pt-Re Ind2 PARA LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



Gráfica III.2.8.6.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR Pt-Sn Ind3 PARA LA REACCION DE N-
HEPTANO A 490°C



CAPITULO IV

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

Pt-Pb/ γ -Al₂O₃-La

IV.1.INTRODUCCION

Un gran esfuerzo se ha hecho en Catálisis para hacer catalizadores termoestables. Para ganar alta estabilidad en combinación con altas superficies de área, muchos sistemas catalíticos constan de un soporte en el cual el catalizador es depositado. Uno de los soportes más comunes es el de γ -Al₂O₃. Para evitar sinterizaciones del soporte y además darle algunas otras propiedades como la variación de la acidez diversos experimentos se han hecho dopando la alúmina con lantano y encontrándose las siguientes conclusiones:

El dopado con Lantano produce un bajo número de coordinación de los cationes de aluminio a la superficie del sistema La/Al₂O₃, lo cual induce a que el sistema incremente su porosidad ya que los iones Al y O se mueven en forma ascendente, mientras que los iones del La bajan dentro de la estructura o permanecen en un lugar más alto. Este rearrreglo estructural posibilita la formación de microporos y por lo tanto el incremento en la superficie de área a temperaturas bajas y bajos contenidos de La. Se ha observado la formación de puentes de Al-O-La y que los cationes de La tienen altos números de coordinación en comparación con los de Al y por lo que la ocupación de los sitios octaédricos por el Al se inhibe, previniendo así la drástica sinterización a altas temperaturas⁽⁴⁹⁾.

El óxido de Lantano decrece la sinterización de la γ -Al₂O₃ por la formación de aluminato de Lantano en la superficie. La adición de óxidos de Lantano pospone la transformación de la fase en 100°C por el decremento del radio de nucleación⁽⁵⁰⁾.

La redistribución de la carga sobre los ensambles de Al-O-La implica una modificación de las propiedades ácido básicas de los sitios activos⁽⁵¹⁾.

En este capítulo se presenta un estudio del efecto del dopado con La al soporte γ -Al₂O₃ en las propiedades catalíticas de los catalizadores de Pt y Pt-Pb soportados, en la reacción de n-heptano.

IV.2. DOPADO DE LA γ -Al₂O₃ CON La.

Para el dopado de la γ -Al₂O₃ se sigue el método de preparación reportado por F. Oudet y col.⁽⁵²⁾ quienes doparon la boehmita (AlOOH) con nitrato de lantano en solución acuosa y después la calcinaron a 650°C para formar la fase γ -Al₂O₃. En nuestro caso se impregnó la boehmita Catapal B, durante 3 horas, con la sal de La(NO₃)₃·6H₂O en solución acuosa pesando las cantidades necesarias para tener 1, 10 y 20% en peso dentro de la γ -Al₂O₃ tomando en cuenta la relación estequiométrica de la cual a partir de la boehmita se forma el 85% de γ -Al₂O₃, esto fue corroborado por estudios de TGA. El tratamiento térmico dado después de la impregnación fue el siguiente: calcinación en flujo de aire (1ml/seg) a temperatura de 650°C durante 24 horas. En la tabla IV.2.1. se presentan los contenidos de lantano en el soporte en % Peso.

Tabla IV.2.1.- Contenidos de Lantano en % Peso en el soporte.

Soporte	% Peso La
γ -Al ₂ O ₃ (Catapal B)	1
γ -Al ₂ O ₃ (Catapal B)	10
γ -Al ₂ O ₃ (Catapal B)	20

IV.3 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES MONO Y BIMETALICOS CON γ - Al_2O_3 DOPADA.

Se prepararon catalizadores mono y bimetalicos con soporte de γ - Al_2O_3 -La al 1, 10 y 20% en peso de La. Estos catalizadores aparecen en la tabla IV.4.1. con sus respectivas claves de identificación.

IV.3.1.-Preparación de los catalizadores con soporte de γ - Al_2O_3 -La(1%).

IV.3.1.1.- Catalizador monometálico de Pt/ γ - Al_2O_3 -La(1%). Se pesaron las cantidades necesarias de la sal de H_2PtCl_6 y de soporte de γ - Al_2O_3 -La(1%). Enseguida se procedió a diluir la sal en una solución de HCl 0.1 M. Al soporte también se le agregó la solución ácida suficiente para poder realizar la impregnación de la sal de Pt. La impregnación se realizó en un rotavapor, agitando la mezcla de la solución salina y el soporte durante 3 horas. Acto seguido se procedió a la evaporación del agua, sumergiendo el matraz del rotavapor en baño maría cuidando que la temperatura tuviera el rango de 60-70°C y aplicando al mismo tiempo vacío para hacer el secado con mayor eficiencia. Posteriormente se guarda el catalizador ya seco en la estufa a 120°C durante 12 horas. Enseguida se proceden a efectuar los tratamientos térmicos necesarios como son la calcinación y la reducción. En el caso de la calcinación, esta se realizó en flujo de aire de 1 ml/seg (la temperatura del horno se incrementó a una velocidad de 9°C/min hasta 120°C), dejando esta temperatura por espacio de 1/2 hora para poder evaporar el agua que pueda contener el catalizador, enseguida se procede a continuar con el calentamiento hasta llegar a la temperatura de 500°C, dejando esta por espacio de 4 horas. Después de haber calcinado el catalizador se procede a reducir el metal en el soporte aplicando las mismas condiciones de flujo y tiempo que en la calcinación pero, en este caso, bajo un flujo de H_2 y temperatura de 500°C durante 5 horas. Este proceso se puede observar en el diagrama III.1. Este catalizador será denominado en lo sucesivo como G8a.

IV.3.1.2.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ γ - Al_2O_3 -La(1%) preparado por impregnación sucesiva del segundo metal. Para preparar este catalizador se toma una porción del

catalizador monometálico de Pt previamente calcinado, esta se moja con una solución de HCl 0.1 M para poderle impregnar la solución salina de plomo, la cual se prepara diluyendo la cantidad necesaria de la sal de plomo (PbCl_2) en HCl 0.1M para después impregnársela al catalizador monometálico. La impregnación se lleva a cabo adicionando la solución de Pb al catalizador monometálico, inmediatamente se procede a evaporar el agua en un rotavapor aplicando vacío en baño maría. Este se mantiene en un rango de temperatura de 60-70°C. Ya seco el catalizador se guarda en la estufa a 120°C durante 12 horas para después reducirlo. La reducción se realiza a las mismas condiciones ya descritas en el punto IV.4.1.1. y también observadas en el diagrama III.1. Este catalizador será denominado como G9a.

IV.3.1.3.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(1\%)$ por coimpregnación. Este catalizador se prepara coimpregnando al soporte al mismo tiempo las soluciones de H_2PtCl_6 y de PbCl_2 , previamente preparadas en HCl 0.1 M. La mezcla, el soporte con las sales, se agita en un rotavapor durante 3 horas para después secarla. El procedimiento de secado y los procedimientos posteriores siguen exactamente el mismo camino ya descrito en el punto IV.4.1.1. y visto también en el diagrama III.1. A este catalizador se le denominará como G10a.

IV.3.2.-Preparación de los catalizadores con soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(10\%)$.

IV.3.2.1.- Catalizador monometálico de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(10\%)$. Este catalizador sigue la misma secuencia de preparación que el catalizador monometálico ya descrito en la sección IV.4.1.1. con la sola diferencia que en este caso el soporte contiene 10% de La. Esta secuencia puede observarse en el diagrama de preparación mostrado en el capítulo III de este trabajo, el cual se denomina diagrama III.1. A este catalizador se le denominará como G8.

IV.3.2.2.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(10\%)$ por impregnación sucesiva del segundo metal. Al igual que el catalizador bimetalico descrito en el punto IV.3.1.2., este catalizador sigue el mismo procedimiento tanto de preparación como de los tratamientos

térmicos posteriores vistos también en el diagrama III.1. Este catalizador será denominado en lo sucesivo como G9.

IV.3.2.3.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ γ -Al₂O₃-La(10%) por coimpregnación . Este catalizador se prepara coimpregnando las soluciones salinas de H₂PtCl₆ y PbCl₂ en HCl 0.1 M previamente preparadas al soporte, en este caso la gamma alúmina con el contenido de 10% en peso de lantano. Los procedimientos de agitación, secado y tratamientos térmicos posteriores, siguen la secuencia ya descrita para la preparación del catalizador IV.4.1.1., la cual puede observarse en el diagrama III.1. Este catalizador será denominado como G10.

IV.3.3.-Preparación de los catalizadores con soporte de γ -Al₂O₃-La(20%).

IV.3.3.1.- Catalizador monometálico de Pt/ γ -Al₂O₃-La(20%). Este catalizador sigue la misma secuencia de preparación que el catalizador monometálico ya descrito en la sección IV.3.1.1. con la sola diferencia que en este caso el soporte contiene 20% de La. Esta secuencia puede observarse en el diagrama de preparación mostrado en el capítulo III de este trabajo, el cual se denomina diagrama III.1. Para efectos de identificación se denominará a este catalizador como G11.

IV.3.3.2.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ γ -Al₂O₃-La(20%) por impregnación sucesiva del segundo metal. Al igual que el catalizador bimetalico descrito en el punto IV.3.1.2., este catalizador sigue el mismo procedimiento tanto de preparación como de los tratamientos térmicos posteriores vistos también en el diagrama III.1. Este catalizador será identificado como G12.

IV.3.3.3.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ γ -Al₂O₃-La(20%) por coimpregnación . Este catalizador se prepara coimpregnando las soluciones salinas de H₂PtCl₆ y PbCl₂ en HCl 0.1 M previamente preparadas al soporte, en este caso la gamma alúmina con el contenido de 20% en peso de lantano. Los procedimientos de agitación, secado y tratamientos térmicos

posteriores, siguen la secuencia ya descrita para la preparación del catalizador IV.3.1.1., la cual puede observarse en el diagrama III.1. A este catalizador se le denominará como G13.

Tabla IV.4.1.- Catalizadores preparados con soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$.

CATALIZADOR	Clave
SOPORTE <i>$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(1\%)$</i>	
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(1\%)$	G8a
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(1\%)$ IMPREGNACION SUCESIVA	G9a
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(1\%)$ COIMPREGNACION.	G10a
SOPORTE <i>$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(10\%)$</i>	
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(10\%)$	G8
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(10\%)$ IMPREGNACION SUCESIVA	G9
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(10\%)$ COIMPREGNACION	G10
SOPORTE <i>$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(20\%)$</i>	
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(20\%)$	G11
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(20\%)$ IMPREGNACION SUCESIVA	G12
Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(20\%)$ COIMPREGNACION	G13

IV.4.- CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES SOBRE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$.

Para caracterizar los catalizadores se han elegido las siguientes técnicas que nos podrán llevar a la explicación del comportamiento catalítico de éstos:

IV.4.1. ESTUDIOS DE DIFRACCION DE RAYOS X PARA LA IDENTIFICACION DE LA $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$.

Se hicieron estudios de difracción de rayos X para comprobar que la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es formada por el método descrito en la sección IV.2. En los difractogramas IV.4.1.1. y IV.4.1.2 se puede observar que los picos presentados coinciden con la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que por lo tanto el método es efectivo tal y como está reportado por Oudet y Col⁽⁵²⁾.

IV.4.2.- DETERMINACION DEL AREA POR EL METODO BET.

Se determinó el área por el método BET de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la impregnación del La y el tratamiento térmico de 650°C durante 24 horas, siguiendo los principios y la metodología ya descritos en la sección III.2.3 dando los resultados que se presentan en la tabla IV.4.2.1.

TABLA IV.4.2.1.- Determinación del área BET para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la adición de 1, 10 y 20% de La..

SOPORTES	AREA BET(m ² /g)	DIAMETRO DE PORO (Å)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{--La}(1\%)$	171.22	78.89
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(10\%)$	170.14	67.00
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(20\%)$	112.44	68.27

FIG. IV.4.1.1.-Difractograma de rayos X donde se presentan los picos correspondientes a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(1\%)$.

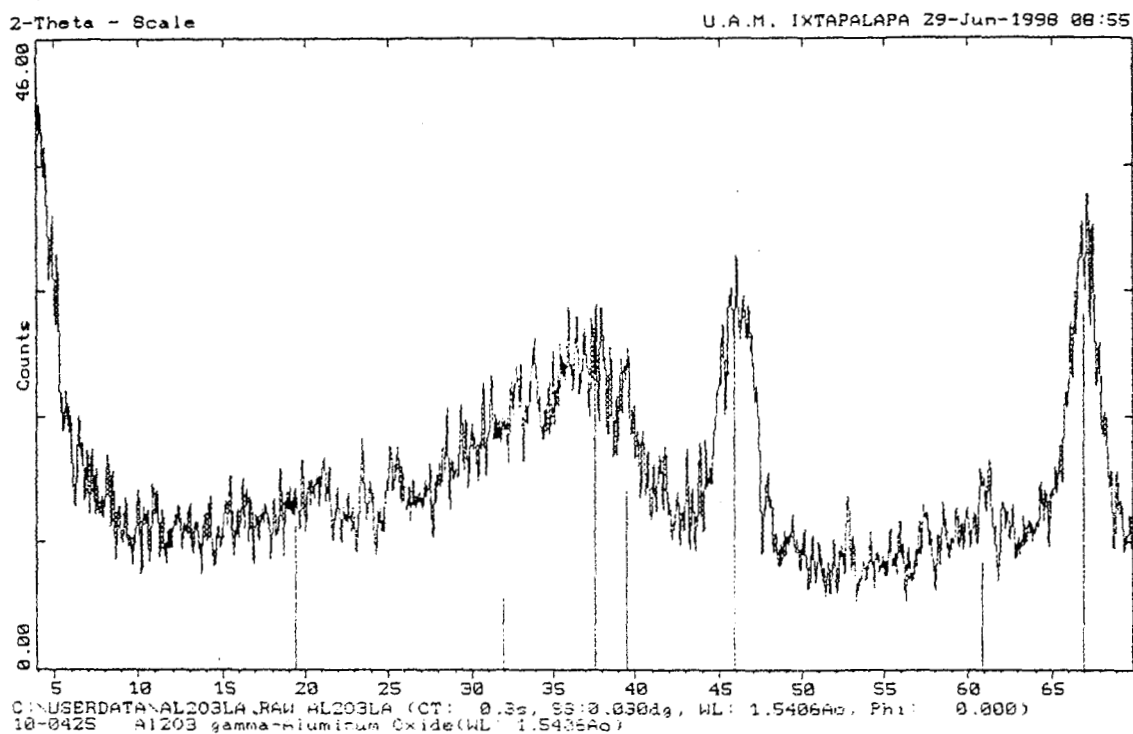
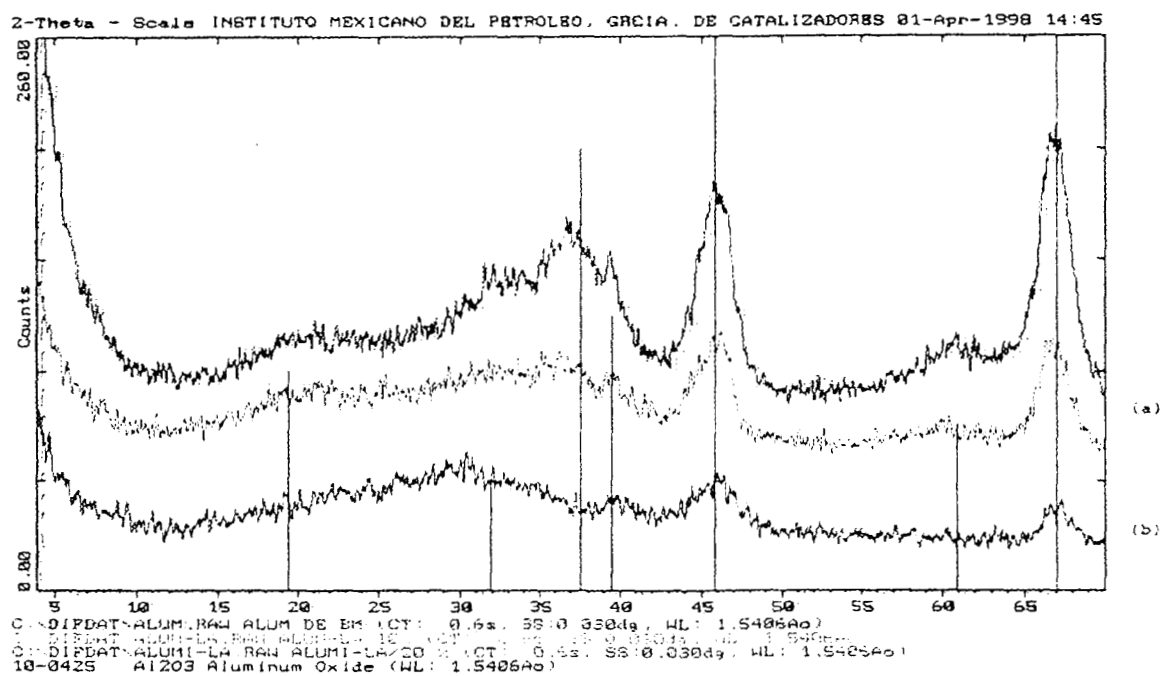


FIG. IV.4.1.2.-Difractograma de rayos X donde se presentan los picos correspondientes a la (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(10\%)$ y (b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}(20\%)$



IV.4.3.- ABSORCION ATOMICA.

Como ya se ha descrito en la sección III.3.3., la espectroscopía de absorción atómica nos permite conocer la cantidad real de metal que contienen los catalizadores.

En la tabla IV.4.3.1. se presentan los resultados obtenidos por absorción atómica del contenido metálico de Pt y Pb así como las relaciones molares Pb/Pt calculadas a partir de los porcentajes de metal.

TABLA IV.4.3.1.- Contenido metálico de los catalizadores de Pt y Pt-Pb.

CATALIZADOR	Clave	% peso Pt	% peso Pb	Rel. mol. Pb/Pt
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ La(1%)	G8a	0.50		
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ - La(1%) IMPREGNACION SUCESIVA	G9a	0.50	0.53	1.00
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ - La(1%) COIMPREGNACION.	G10a	0.50	0.53	1.00
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -La(10%)	G8	0.36		
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ - La(10%) IMPREGNACION SUCESIVA	G9	0.36	0.42	1.10
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ - La(10%) COIMPREGNACION	G10	0.42	0.52	1.17
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -La(20%)	G11	0.52		
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ - La(20%) IMPREGNACION SUCESIVA	G12	0.52	0.56	1.02
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ - La(20%) COIMPREGNACION	G13	0.54	0.41	0.71

IV.4.4.- DETERMINACION DE ACIDEZ TOTAL POR TERMODESORCION PROGRAMADA (TPD) Y DE LA ACIDEZ PARCIAL POR:

- TPD EN TODO EL RANGO DE TEMPERATURA

- DECONVOLUCION DE LA CURVA DE TPD DE NH₃

Se realizaron las medidas de acidez en los sistemas con gamma alúmina dopada con cerio siguiendo la misma metodología ya descrita en la sección III.2.4.

IV.4.4.1.-Interpretación de los resultados

Los patrones de TPD de amoníaco para estos sólidos exhiben picos múltiples de desorción similares mostrados en la gráfica IV.4.4.1. Las señales de desorción corresponden a amoníaco quimisorbido sobre sitios ácidos de superficie con señales múltiples que se encuentran entre 126 y 500°C. La naturaleza de estas señales puede relacionarse directamente con la acidez del catalizador. La naturaleza de la acidez también se ha investigado por éste método. Se ha observado que las señales que desorben entre 320 y 600°C desaparecen después de la deshidroxilación. Se puede concluir entonces que estas señales corresponden a amoníaco desorbido de sitios Bronsted.

En todos los casos la temperatura de desorción del NH₃ puede correlacionarse con la fuerza ácida de los sitios. Estos sólidos presentan dos tendencias diferentes. Las muestras G11, G12 y G13 presentan acidez débil ($T_{\max}=126-183^{\circ}\text{C}$), intermedia ($T_{\max}=216-246^{\circ}\text{C}$) y fuerte ($T_{\max}=277-445^{\circ}\text{C}$). La muestra G10 presenta solamente acidez intermedia y fuerte.

El orden de acidez total en las muestras es el siguiente:

$$\mathbf{G12>G10>G11>G13}$$

El orden de acidez débil ($T_{\max}=126-183^{\circ}\text{C}$) es el siguiente:

$$\mathbf{G11>G13>G12}$$

El orden de acidez intermedia ($T_{\max}=216-246^{\circ}\text{C}$) es el siguiente:

$$\mathbf{G12>G11>G10>G13}$$

El orden de acidez fuerte ($T_{\max}=277-445^{\circ}\text{C}$) es el siguiente:

$$\mathbf{G12>G10>G13>G11}$$

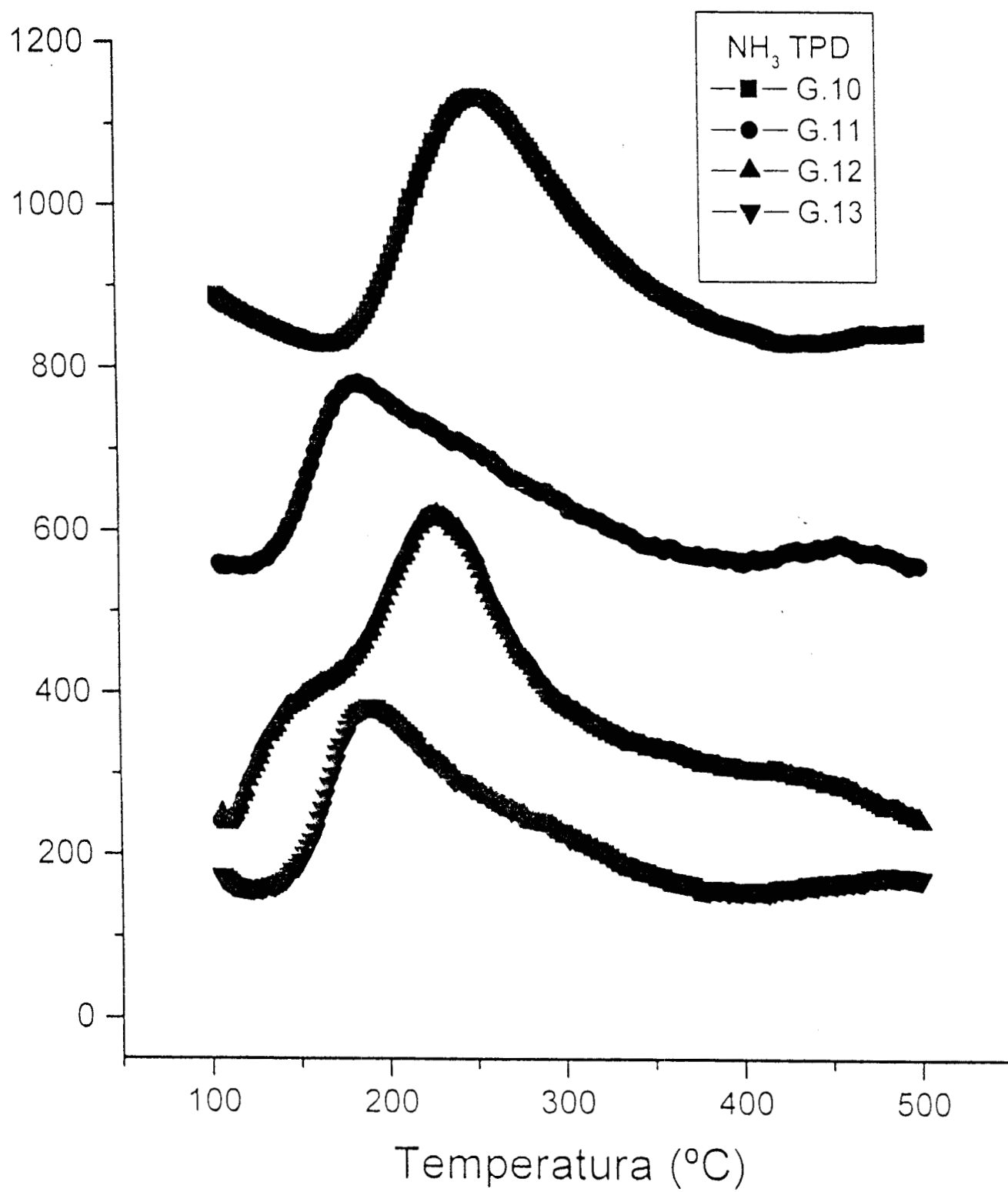
Para el caso de la acidez total solamente se toman en cuenta los resultados de acidez intermedia y fuerte ya que la acidez débil está por debajo de los 200°C lo cual corresponde a fisisorción del amoníaco.

La acidez total y el resultado de las acideces parciales determinadas por la deconvolución de los datos obtenidos por el TPD en el rango de 100-500°C se presentan en la tabla IV.4.4.1. Los resultados obtenidos por los TPD's en diferentes rangos de temperatura se presentan en las gráficas IV.4.4.1-IV.4.4.4.

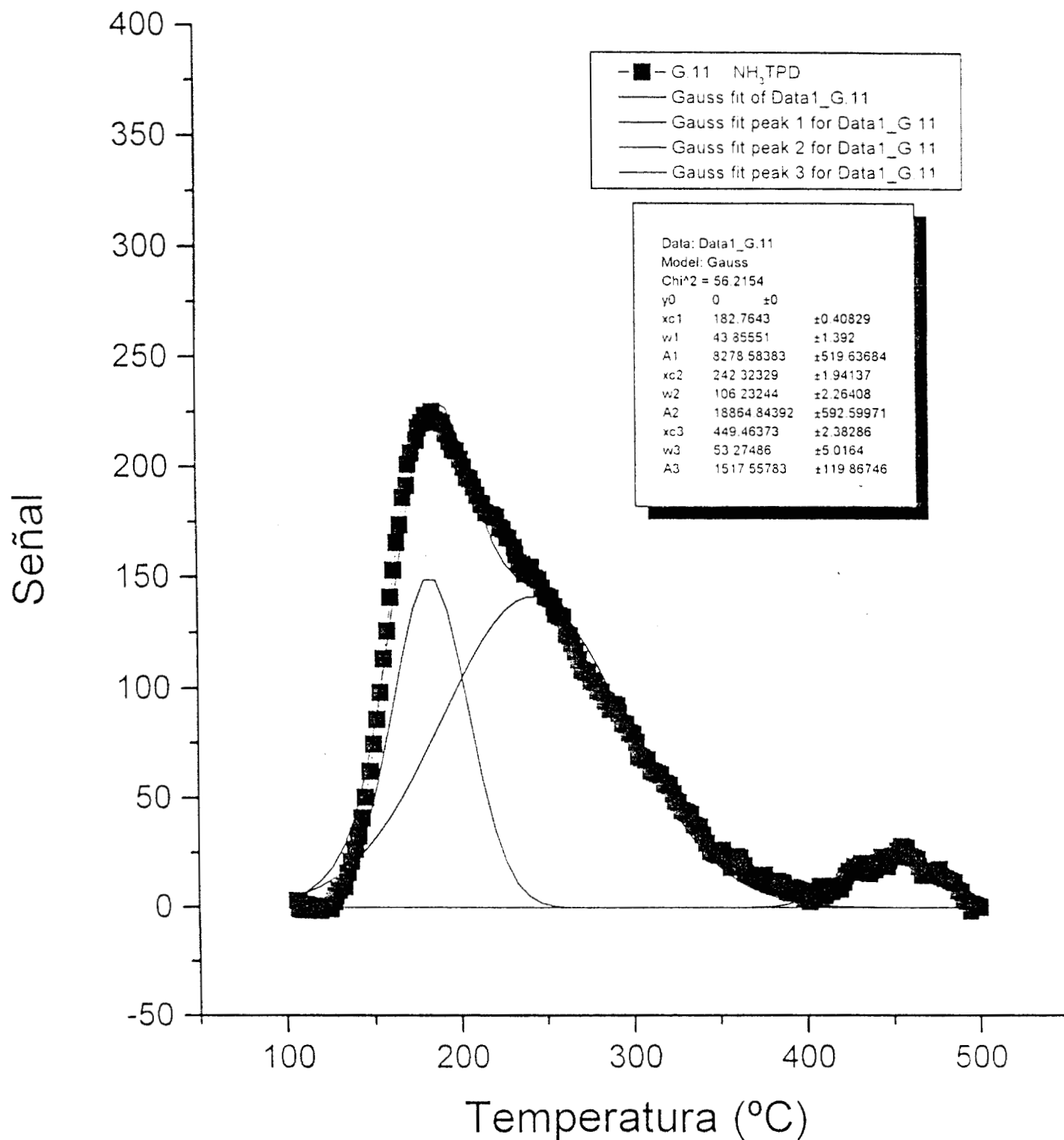
Tabla IV.4.4.1.- Resultados de la acidez total y de las acideces parciales determinadas por la deconvolución de los datos obtenidos por el TPD en el rango de 100-500°C.

MUESTRA (CLAVE)	MICROMOLES DE NH ₃ /GRAMO DE CATALIZADOR			
	ACIDEZ TOTAL	ACIDEZ PARCIAL		
		DEBIL	INTERMEDIA	FUERTE
G10	420	0	213	207
G11	287	105	238	49
G12	615	58	373	242
G13	200	95	98	102

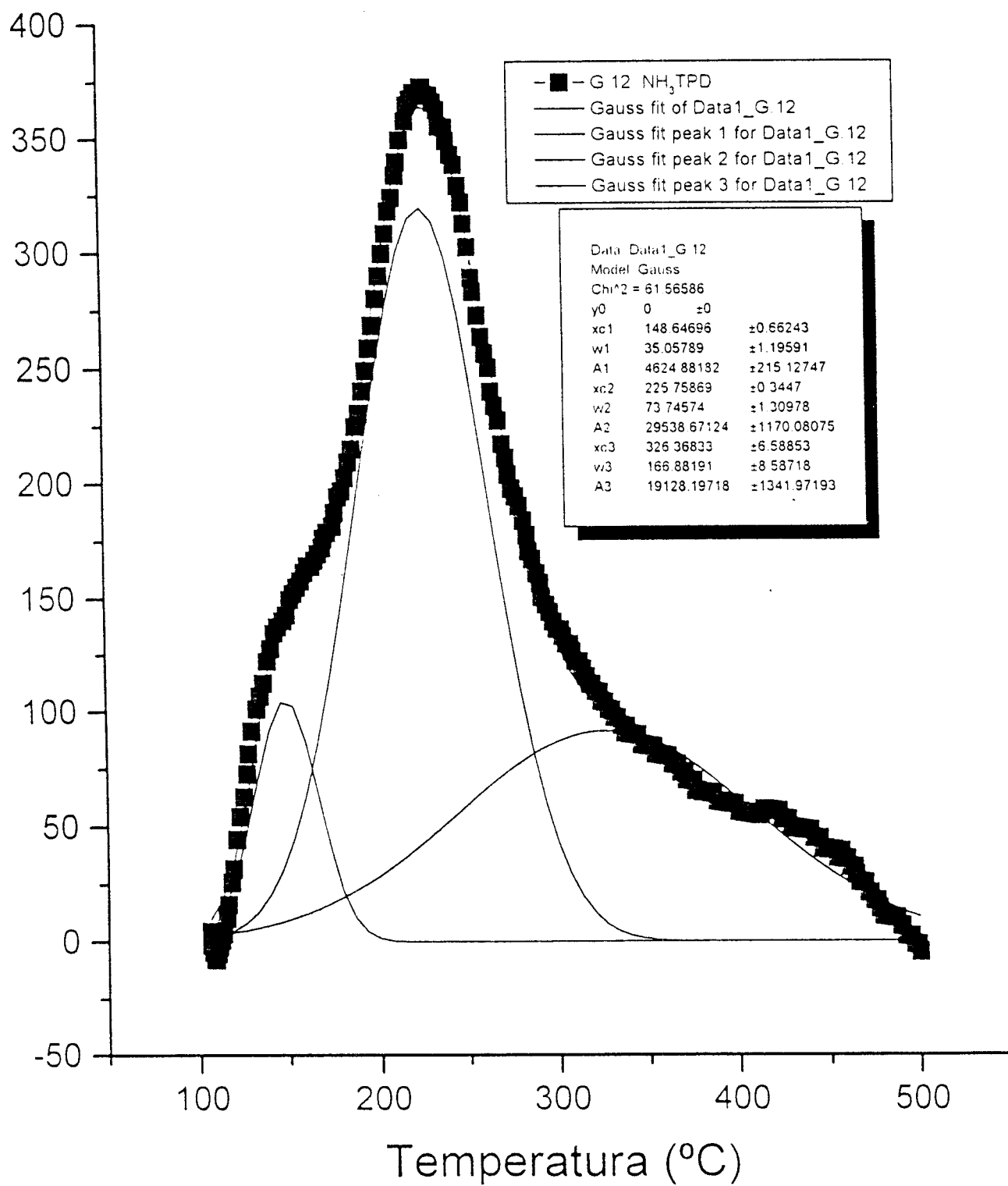
Gráfica IV.4.4.1.- Perfiles de TPD de NH_3 de los catalizadores G10-G13.



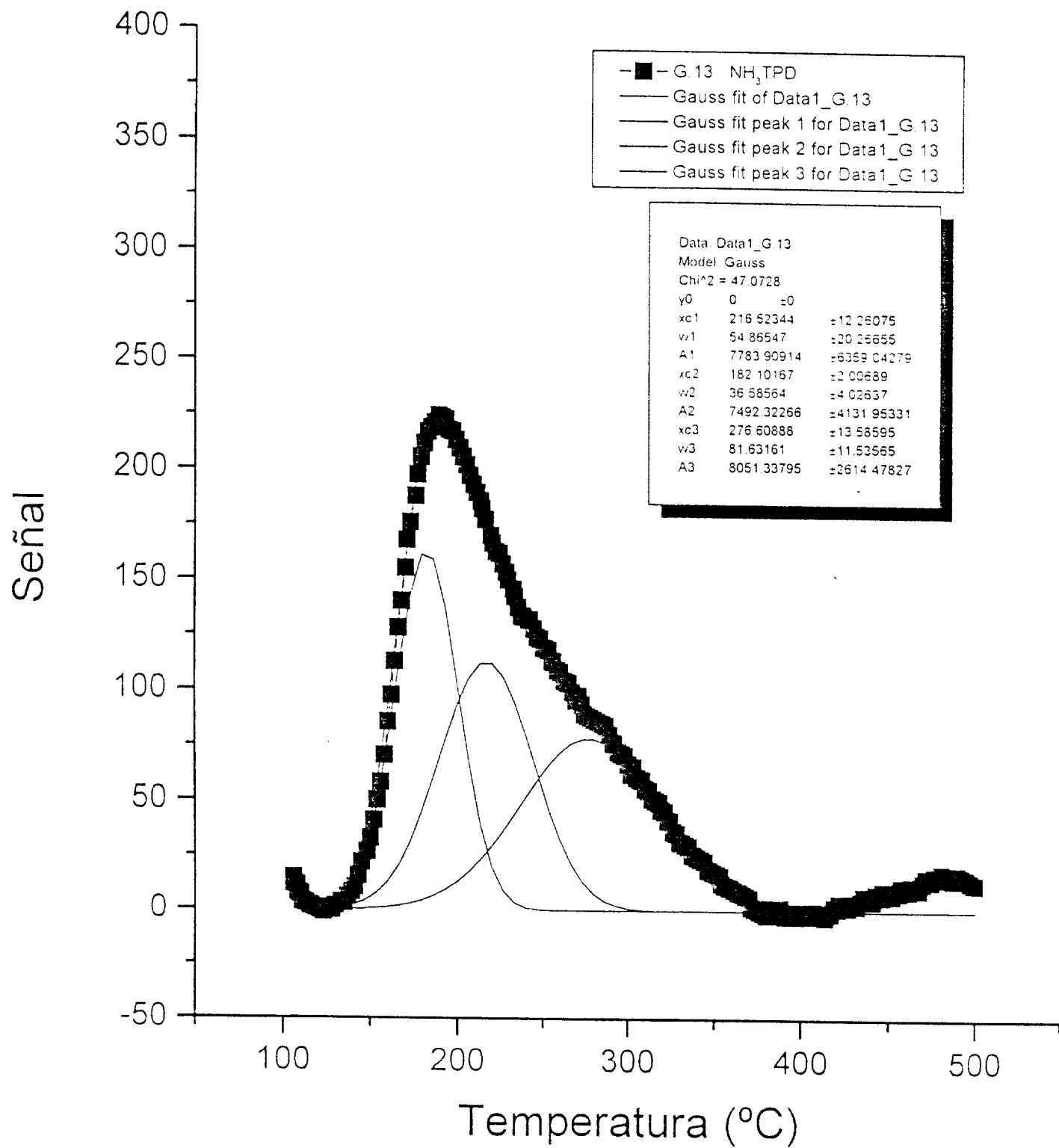
Gráfica IV.4.4.2.- Perfiles de TPD de NH_3 del catalizador G11 Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -La(20%)



Gráfica IV.4.4.3.- Perfiles de TPD de NH_3 del catalizador G12 Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -La(20%)



Gráfica IV.4.4.2.- Perfiles de TPD de NH_3 del catalizador G13 Pt-Pb/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -La(20%)



IV.4.5.-CALCULOS DE ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE N-HEPTANO.

Los estudios de actividad y selectividad en la reacción de reformación de n-heptano de los sistemas de Pt y Pt-Pb soportados en gamma alúmina dopada con diferentes cantidades de lantano se llevaron a cabo a las mismas condiciones de reacción ya descritas en la sección III.2.7 empleando mismo sistema ya descrito y mostrado en la figura III.2.7.1. En este caso se usaron diferentes masas para cada catalizador, como puede verse en las tablas IV.4.5.1 y IV.4.5.2, se mantuvo el flujo constante de 7.2 lt/h.

IV.4.5.1.- Cálculos para la obtención de la actividad específica.

La actividad específica o velocidad de la reacción fue calculada siguiendo la metodología ya descrita en la sección III.2.7.1. Los resultados pueden observarse en las tablas IV.4.5.1 y IV.4.5.1.

IV.4.5.2.- Cálculos para la obtención de la selectividad.

La determinación de la selectividad es uno de los parámetros de mayor importancia que se consideran para un catalizador. Su determinación permite hacer hipótesis sobre el mecanismo de reacción del sistema catalítico. Termodinámicamente una reacción química tiene la posibilidad de seguir varias direcciones, luego entonces, el catalizador posee las propiedades de activar y orientar la reacción química hacia la formación de un producto en particular.

La selectividad fué calculada de acuerdo a la metodología ya descrita en la sección III.2.7.3. y los resultados pueden verse en las tablas IV.4.5.1 y IV.4.5.2, así como en las gráficas IV.4.5.2.1-IV.4.5.2.7. para la reacción de n-heptano durante 6 horas.

IV.4.5.3.- Cálculos para la obtencion de la constante de la desactivación K_d .

La desactivación de los catalizadores, o sea, la disminución de la actividad catalítica, se presenta cuando se depositan sobre los sitios activos del catalizador, partículas extrañas inhibidoras de la reacción específica. Entonces, la pérdida de actividad de un catalizador con

respecto al tiempo se denomina desactivación. Este proceso puede ser selectivo o no selectivo, reversible o irreversible. Cuando es reversible, el catalizador puede reactivarse mediante una regeneración, en el caso contrario debe reemplazarse. En nuestro caso podemos obtener autodesactivación de los catalizadores por depósito de residuos carbonáceos en la superficie del catalizador debido a que esta es una reacción de hidrocarburo en la cual se involucran los rompimientos de enlace C-C. Para realizar nuestros cálculos emplearemos la metodología ya descrita en la sección III.2.7.4. y los resultados de este estudio pueden observarse en las tablas IV.4.5.1 y IV.4.5.2, las gráficas IV.4.5.3.1-IV.4.5.3.7 presentan el cálculo de la constante de la desactivación.

IV.4.5.4.--Resultados y discusiones

IV.4.5.4.1.- Actividad

En general la actividad de los catalizadores mono y bimetalicos de Pt y Pt-Pb soportados en γ -Al₂O₃ dopada con La presentan una menor actividad, un orden menor, que los catalizadores soportados con γ -Al₂O₃ no dopada (ver tablas IV.4.5.1 y IV.4.5.2), esto debido a que existe un probable envenenamiento de ciertos sitios en el metal y soporte, ya sea por La o Pb o ambos.

IV.4.5.4.2.- Efecto de la concentración de La en los catalizadores de Pt soportados en γ -Al₂O₃ en la selectividad de la reacción de n-heptano.

IV.4.5.4.2.1.- γ -Al₂O₃ con 1 % de La.

Comparando la selectividad de los catalizadores (Tabla IV.4.5.1) de Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/ γ -Al₂O₃-La vemos que la adición de bajos contenidos de La (1%) produce un incremento en la selectividad hacia los productos aromáticos, benceno y tolueno, del doble y una disminución de las olefinas de un 35%, así mismo se observa una disminución del craqueo de casi la mitad.

Como se puede apreciar el La al 1% presenta un efecto promotor de la bifuncionalidad de la reacción, lo que quiere decir que el soporte y el metal están actuando, favoreciendo las reacciones de deshidrociclización y desalquilación.

Debido a que, para llevar a cabo la reacción de deshidrociclización se requiere de la presencia de sitios ácidos para promoverla formación del carbocatión y el cierre del anillo, podemos suponer que el La favorece la acidez requerida para la reacción.

Ha sido reportado que la adición de La tiene una fuerte interacción con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁴⁹⁾. La integración del La en la red formando puentes de Al-O-La⁽⁴⁹⁾, resulta en una redistribución de carga sobre los conjuntos Al-O-La, lo cual implica una modificación de las propiedades ácido-básicas de los sitios activos⁽⁵¹⁾. En este caso la redistribución de la densidad electrónica favorece las reacciones mencionadas, desfavoreciendo la formación de olefinas y los productos de craqueo.

IV.4.5.4.2.2.- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con 10 % de La.

El incremento de La, en un 10% al Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ produce un cambio en el patrón de selectividad, en este caso, la bifuncionalidad de la reacción se ve inhibida, mientras que la selectividad hacia las olefinas se incrementa de manera importante y el craqueo disminuye.

El efecto promotor de la deshidrociclización y desalquilación observado a bajos contenidos (1%) de La no se observa a contenidos del 10%. Es probable que el La se encuentre en un exceso y que solo una parte del La se integre a la red de la alúmina, obteniéndose una disminución en la acidez en la superficie de ésta. El exceso de La en la superficie puede estar en forma de óxidos.

Al disminuir los sitios ácidos, la olefina formada es incapaz de formar el carbocatión para llevar a cabo la deshidrociclización y por lo tanto la desalquilación para formar benceno. De tal manera que la olefina desorba más fácilmente, obteniéndose preferencialmente este producto. En este caso la función ácida es inhibida y la función metálica está actuando de manera importante.

IV.4.5.4.2.3.- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con 20 % de La.

Al adicionar un 20% de La la disminución de la bifuncionalidad es mucho más importante, con una menor formación de aromáticos, principalmente tolueno.

En este caso la disminución de la acidez es mayor que en el catalizador al 10% de La, esto se ve reflejado en la mayor formación de olefinas y menor craqueo. Es posible que la función metálica sea la única que esté actuando.

IV.4.5.4.3.- Efecto de la concentración de La en los catalizadores de Pt-Pb soportados en γ -Al₂O₃ en la selectividad de la reacción de n-heptano.

IV.4.5.4.3.1.- γ -Al₂O₃ con 1 % de La.

En el catalizador preparado por impregnación sucesiva (Tabla IV.4.5.2) se observa un efecto promotor del Pb como en el caso del monometálico de Pt/ γ -Al₂O₃-La(1%). Un incremento de la bifuncionalidad debido a que incrementa la deshidrociclización. En este caso el Pb inhibe la formación del benceno y del craqueo catalítico.

En el catalizador coimpregnado se observa un efecto de la preparación. El efecto promotor del La es disminuido, en este caso pareciera que existe una mayor interacción entre el Pt-Pb que entre el Pt y La como en el catalizador de impregnación sucesiva. Podemos constatar que el efecto en selectividad es muy parecido al observado en el catalizador Pt-Pb/ γ -Al₂O₃ (G7) preparado por coimpregnación en donde se observa alta deshidrociclización (formación de tolueno), bajo craqueo y benceno y una alta concentración de olefinas.

IV.4.5.4.3.2.- γ -Al₂O₃ con 10 % de La.

A contenidos de La del 10% , se observa que la adición del Pb (tabla IV.4.5.2) disminuye de manera importante la deshidrociclización en el catalizador preparado por impregnación sucesiva. Sin embargo la selectividad hacia olefinas es alta, esto pone de manifiesto la inhibición de la acidez. De la misma manera en el catalizador preparado por coimpregnación, el metal actúa de una manera preponderante.

El efecto del modo de preparación se nota en la selectividad hacia tolueno e isomerización del C₇.

IV.4.5.4.3.3.- γ -Al₂O₃ con 20 % de La

A contenidos del 20% de lantano, se observa que en la preparación del catalizador coimpregnado únicamente actúa la monofunción del metal, con una total inhibición de la acidez.

Como se mencionó anteriormente, la formación de óxidos de lantano en la superficie del soporte podría ser la responsable de la caída de la acidez en el catalizador, en este caso la selectividad del catalizador preparado por coimpregnación, es muy parecida a la del monometálico, el efecto del Pb es casi insignificante. Probablemente, solo la monofunción del Pt esté trabajando.

IV.4.5.4.4.-Selectividad en función del tiempo y autodesactivación.

Los catalizadores monometálicos y bimetálicos de Pt y Pt-Pb a los cuales se les adicionó La al soporte presentan un cambio de selectividad en función del tiempo. La reacción fue monitoreada durante 6 horas, las gráficas de la transformación en función del tiempo son mostradas en las figuras IV.4.5.2.1-IV.4.5.2.7, en estas se observa como la selectividad hacia los productos olefinicos se ve incrementada en función del tiempo, alcanzándose en algunos casos un incremento del 15% después de 6 horas de reacción.

Las constantes de desactivación, determinadas a partir de la información de las gráficas de conversión (Co/C) en función del tiempo (ver gráficas IV.4.5.3.1-IV.4.5.3.7), presentan valores que van de 12 a 30 X 10⁻⁴ min⁻¹, valores que no son muy lejanos a los encontrados en los catalizadores mono y bimetálicos, cuyo soporte no fue modificado.

El hecho de observar una modificación en la selectividad en estos catalizadores puede deberse a la alta formación de olefinas.

Como es bien conocido, las olefinas son precursoras de la formación de coque en la superficie del catalizador. El depósito de estas especies podría favorecer una rápida desorción de las olefinas de la superficie del catalizador, incrementándose su transformación en función del tiempo. Otra explicación podría ser que el La y el Pb favorecieran la desorción de las olefinas inhibiendo la formación del coque obteniéndose de esta manera mayor cantidad de éstas. Sin embargo, este efecto no es muy claro debido a que las

constantes de desactivación entre los catalizadores mono y bimetalicos dopados o no dopados son muy cercanas.

TABLA IV.4.5.1.- Selectividades, %C, Kd y Vel. de los catalizadores monometálicos de Pt para la reacción de n-heptano a 490°C y P atmosférica sobre el soporte de γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-La.

CATALIZADOR	Clave	Ma-sa (mg)	% C	Kd X 10 ⁴	Vel X 10 ⁶	% C ₁ -C ₄	% C ₆	% C ₇	% olef C ₇	% Benc .	% Tol.
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	G5	5	10.93	13	33.7	20.69	1.84	6.12	52.21	2.07	16.46
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -La(1%)	G8a	20	14.54	20	11.2	11.79	0.0	8.71	37.4	4.52	37.57
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -La(10%)	G8	20	7.62	12	5.88	4.76	0.0	1.99	77.13	2.84	13.39
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ -La(20%)	G11	20	6.48	30	4.99	2.35	0.0	1.09	87.31	3.22	6.03

TABLA IV.4.5.2.- Selectividades, %C, Kd y Vel. de los catalizadores bimetalicos de Pt-Pb para la reacción de n-heptano a 490°C y P atmosférica sobre el soporte de γ -Al₂O₃ -La.

CATALIZADOR	Clave	Ma-sa (mg)	% C	Kd X 10 ⁴	Vel X 10 ⁶	% C ₁ -C ₄	% C ₆	% C ₇	% olef C ₇	% Benc .	% Tol.
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -La(1%) IMPREGNACION SUCESIVA	G9a	20	15.44	22	11.9	8.78	0.0	8.92	32.98	1.22	48.10
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -La(1%) COIMPREGNACION	G10a	10	4.92	18	7.58	4.12	0.0	7.71	53.27	0.0	34.9

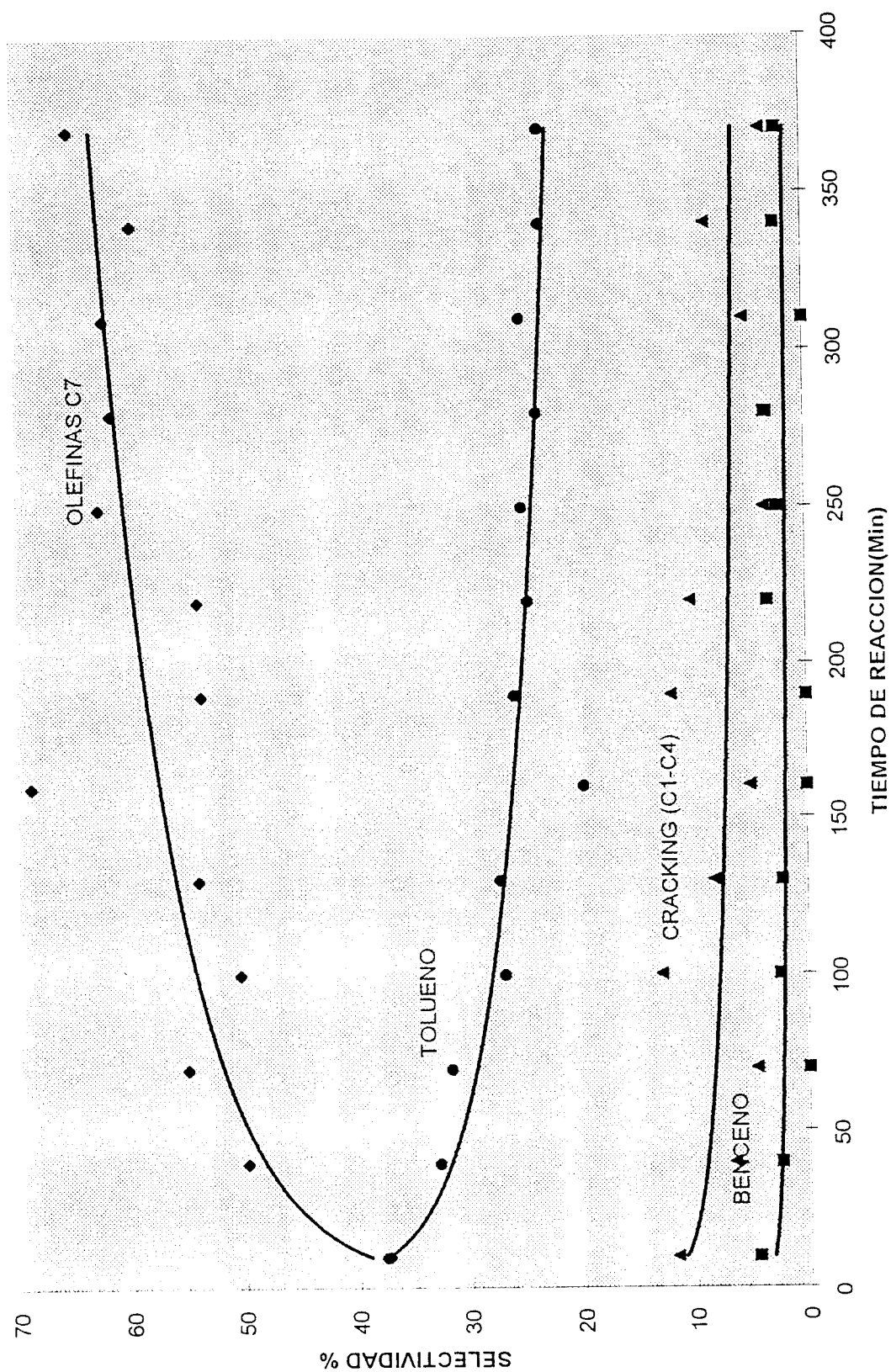
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -La(10%) IMPREGNACION SUCESIVA	G9	100	7.35	23	1.13	4.66	14.07	0.68	69.33	2.16	9.1
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -La(10%) COIMPREGNACION	G10	50	13.85	16	4.27	4.89	0.0	7.99	67.06	3.94	16.13

Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ -La(20%) COIMPREGNACION	G13	50	5.94	No calculada	1.99	5.24	0.0	0.0	89.51	0.0	5.25
--	-----	----	------	--------------	------	------	-----	-----	-------	-----	------

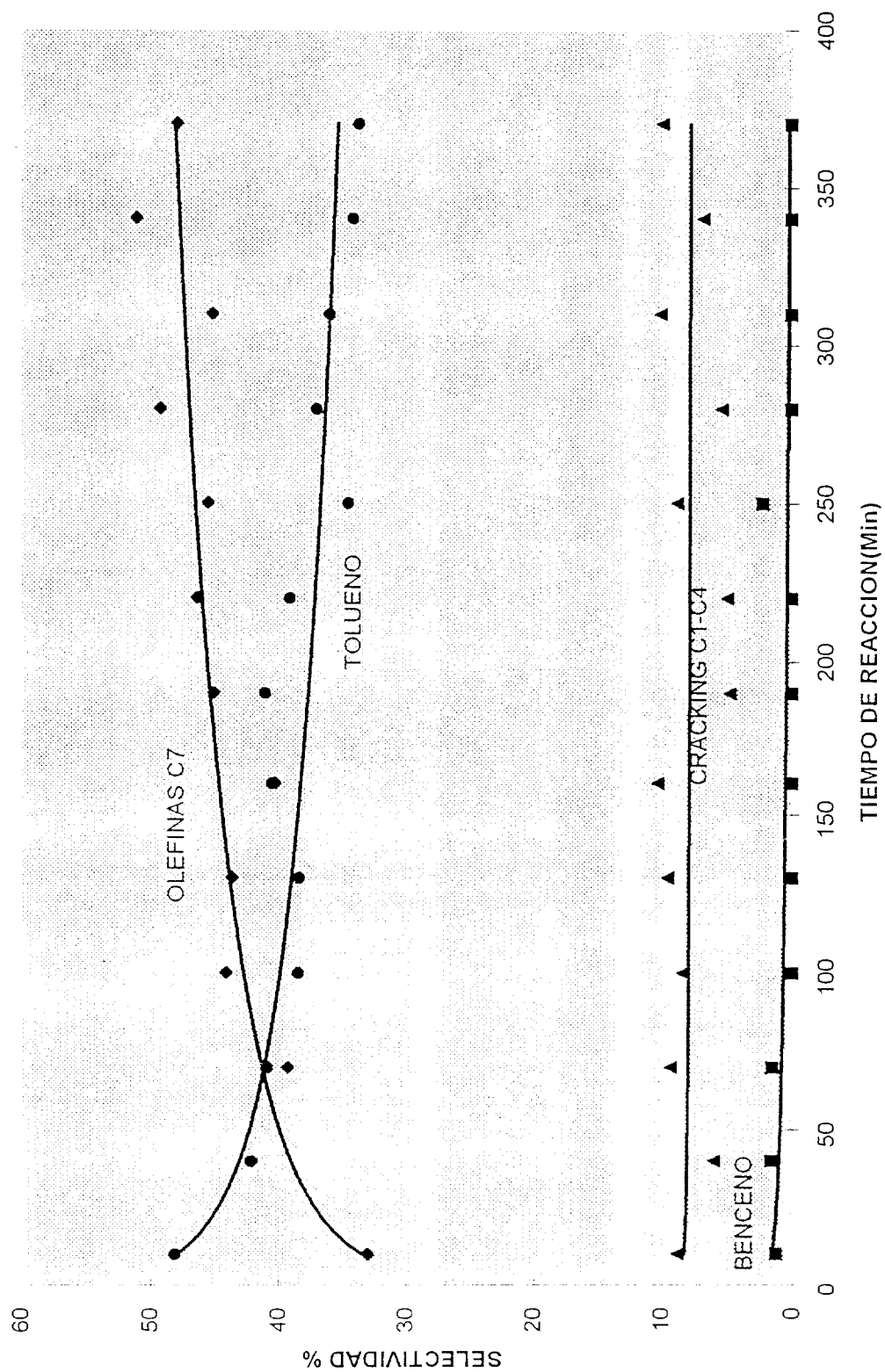
Kd = 1/min

Vel. = moles/g cat. *seg

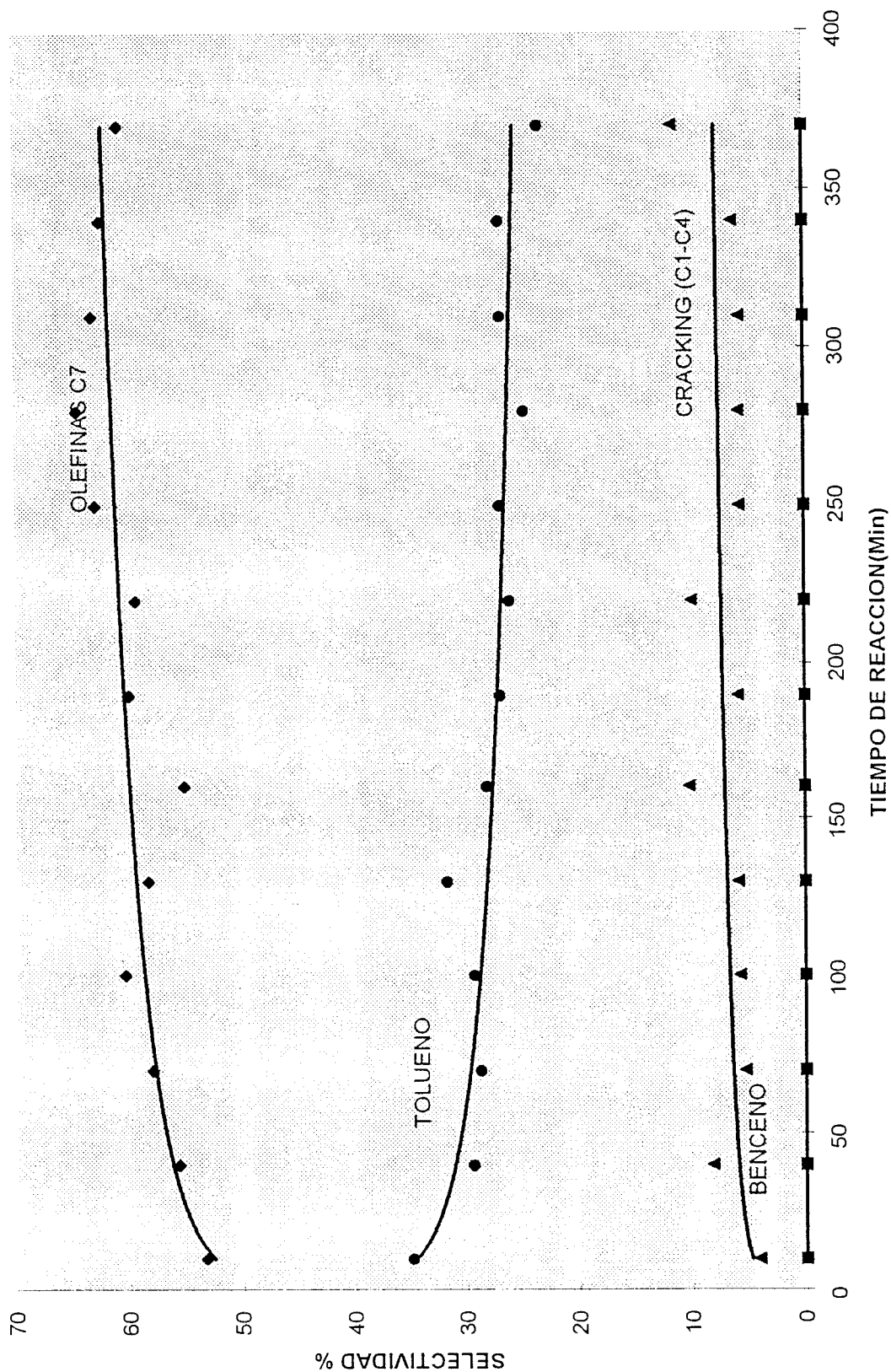
Gráfica IV.4.5.2.1.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G8a PARA LA REACCION DE N-HEPTANO
A 490°C



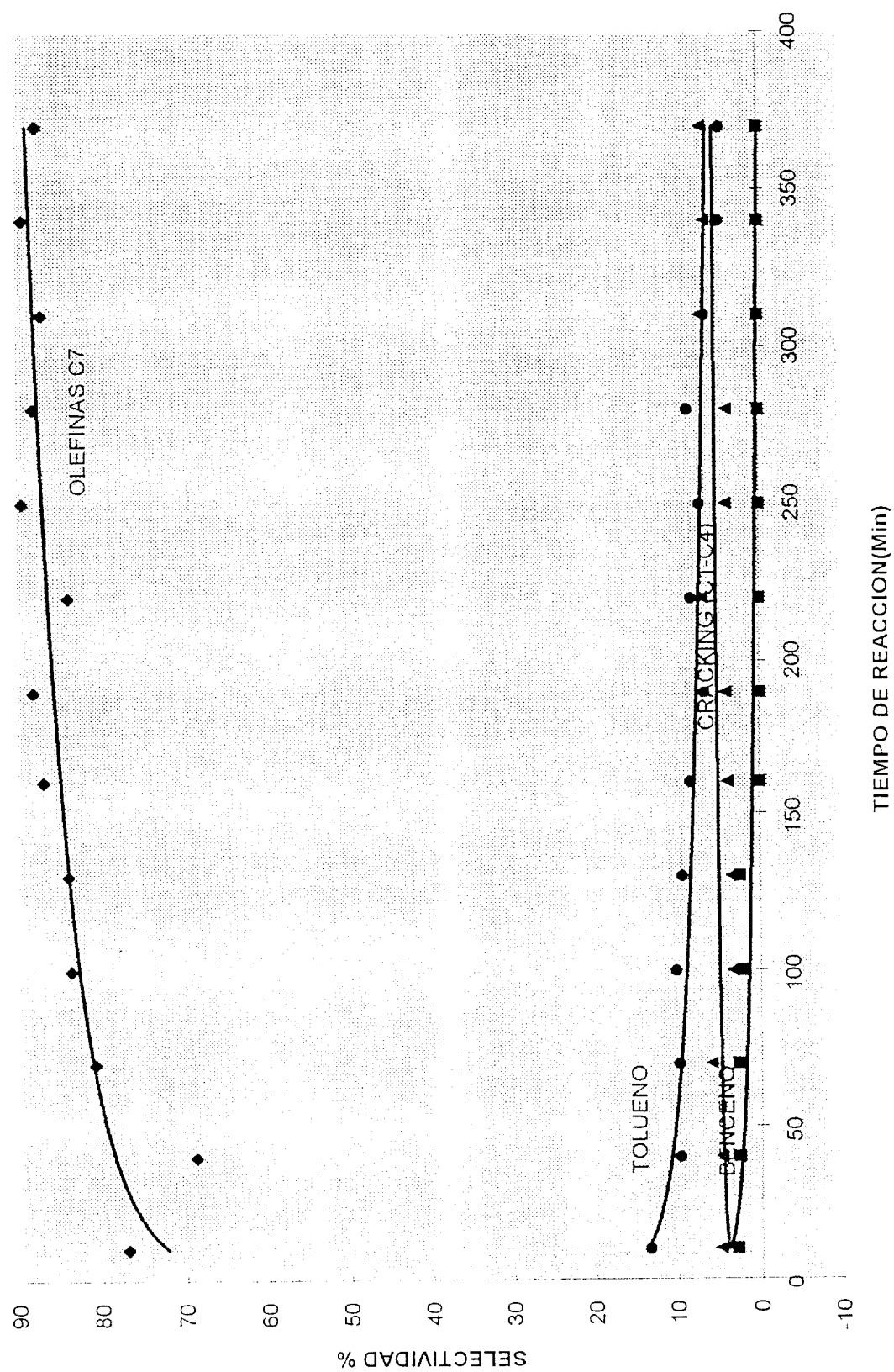
Gráfica IV.4.5.2.2.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G9a PARA LA REACCIÓN DE N-HEPTANO
4490°C



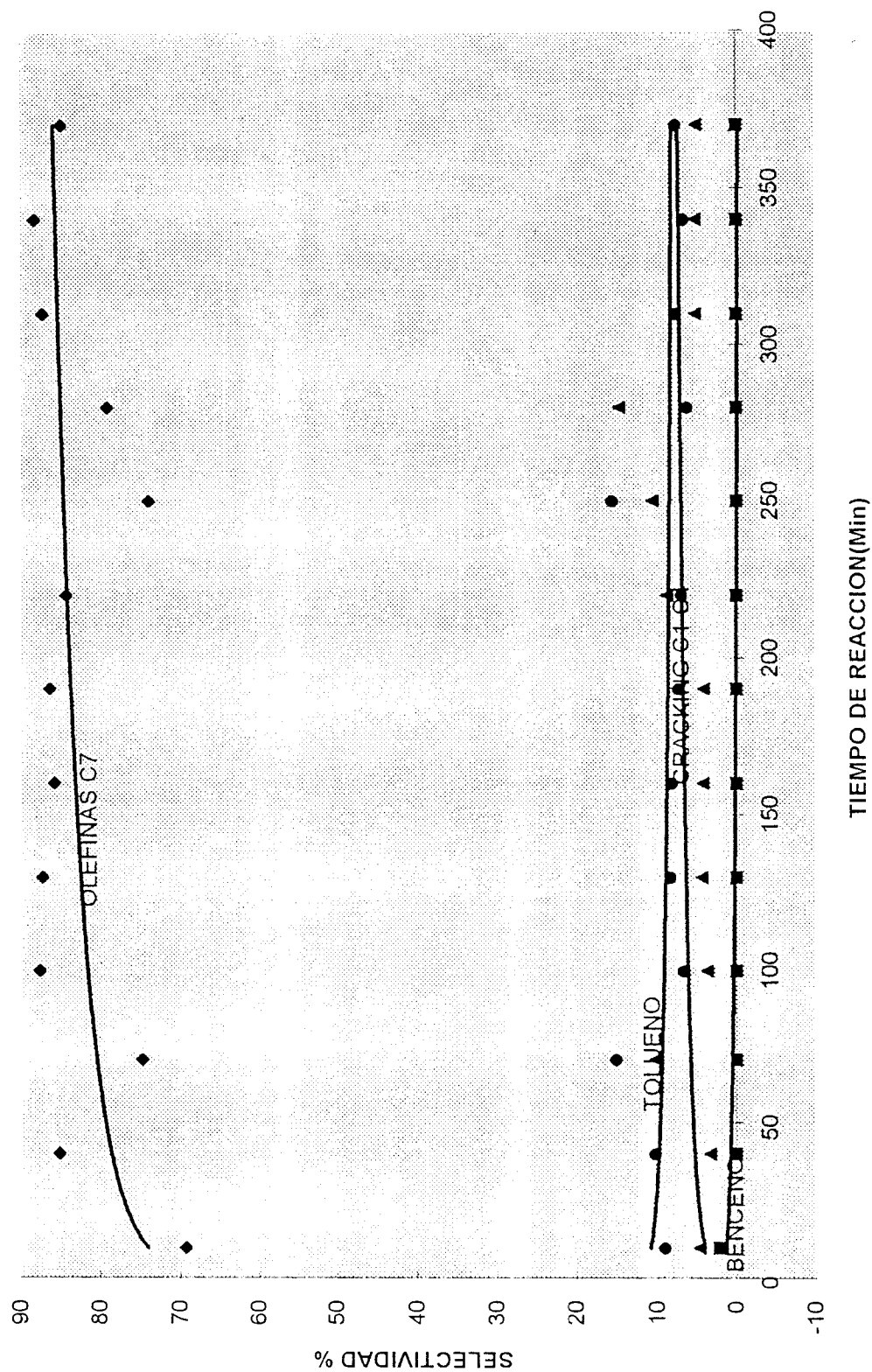
Gráfica II: 4.5.2.3.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G10a PARA LA REACCION DE N-HEPTANO
A 490°C



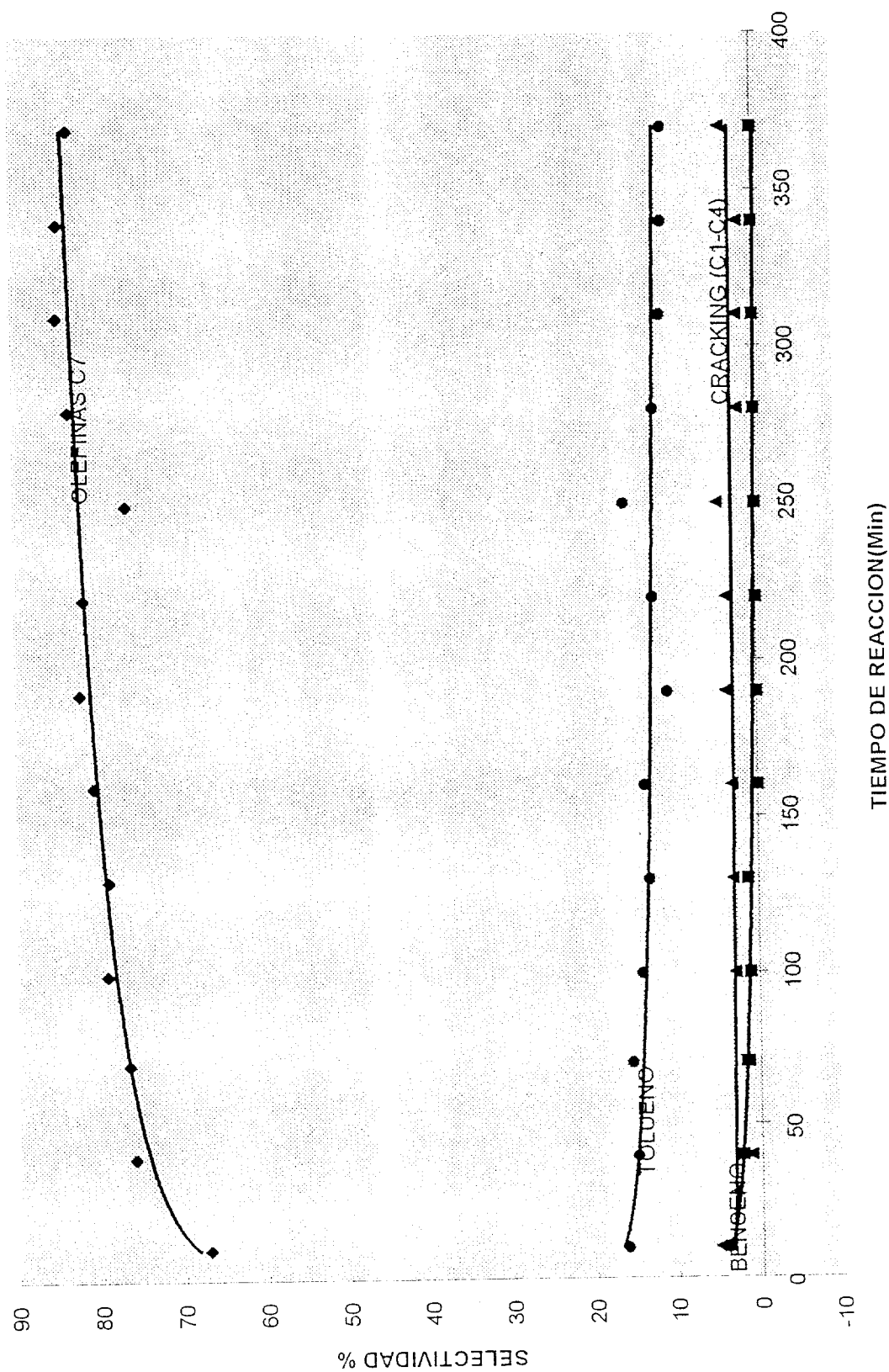
Gráfica II'. 4.5.2.4.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G8 PARA LA REACCION DE N-HEPTANO
 A 490°C



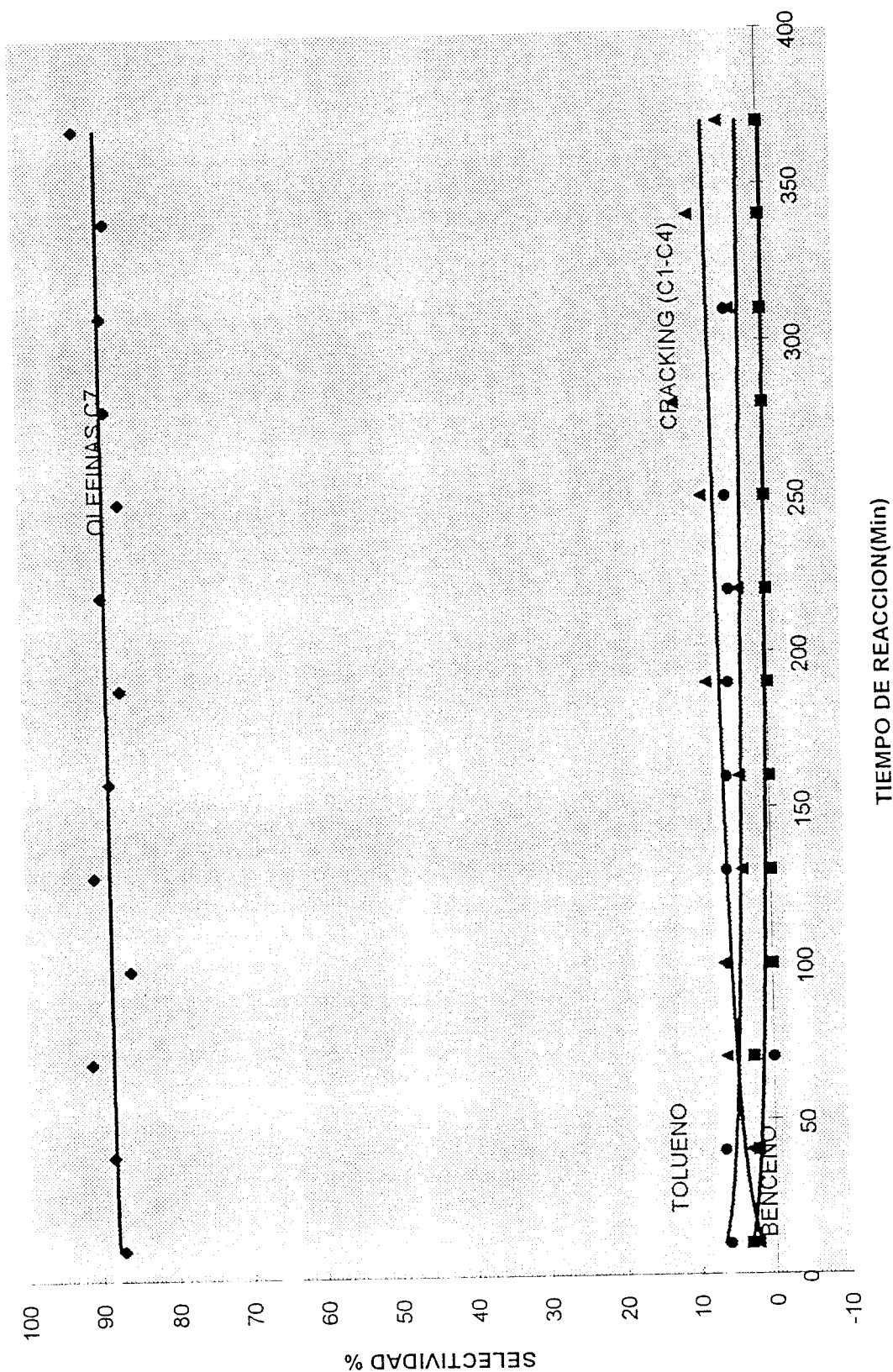
Gráfica IV.4.5.2.5.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G9 PARA LA REACCION DE N-HEPTANO
A 490°C



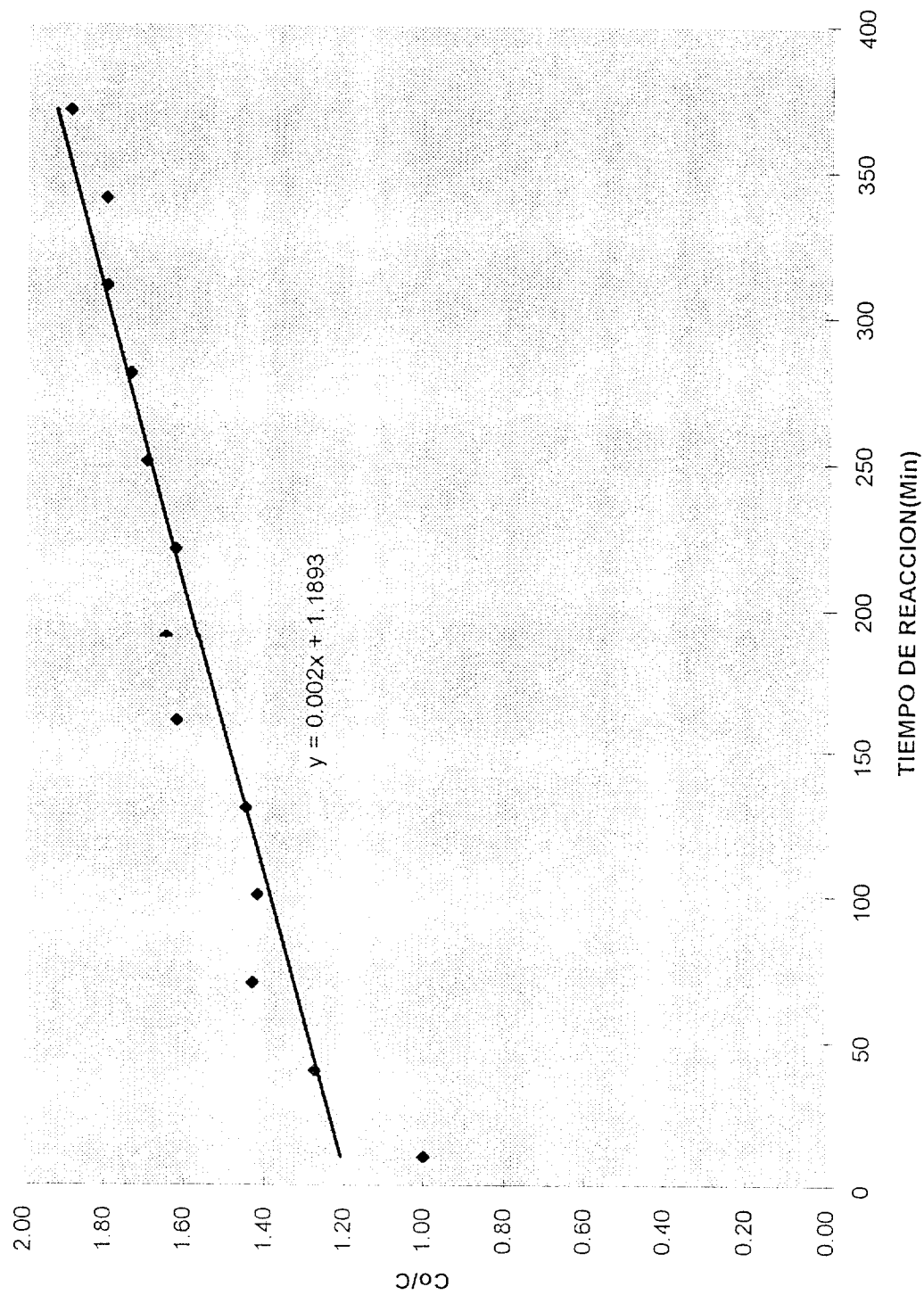
Gráfica II. 4.5. 2.6. -SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G10 PARA LA REACCION DE N-HEPTANO
A 490°C



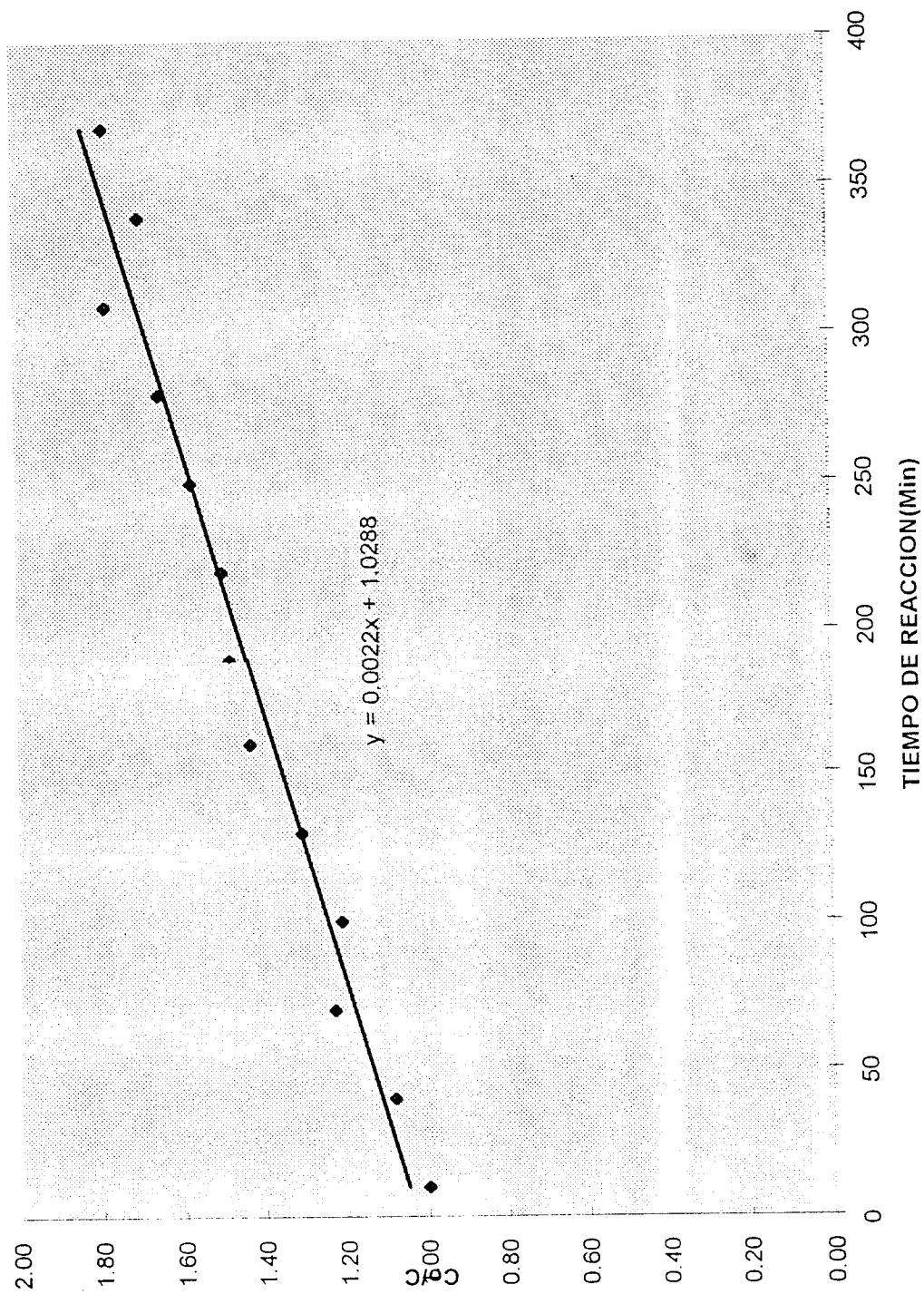
Gráfica IV.4.5.2.7.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G11 PARA LA REACCION DE N-HEPTANO
A 490°C



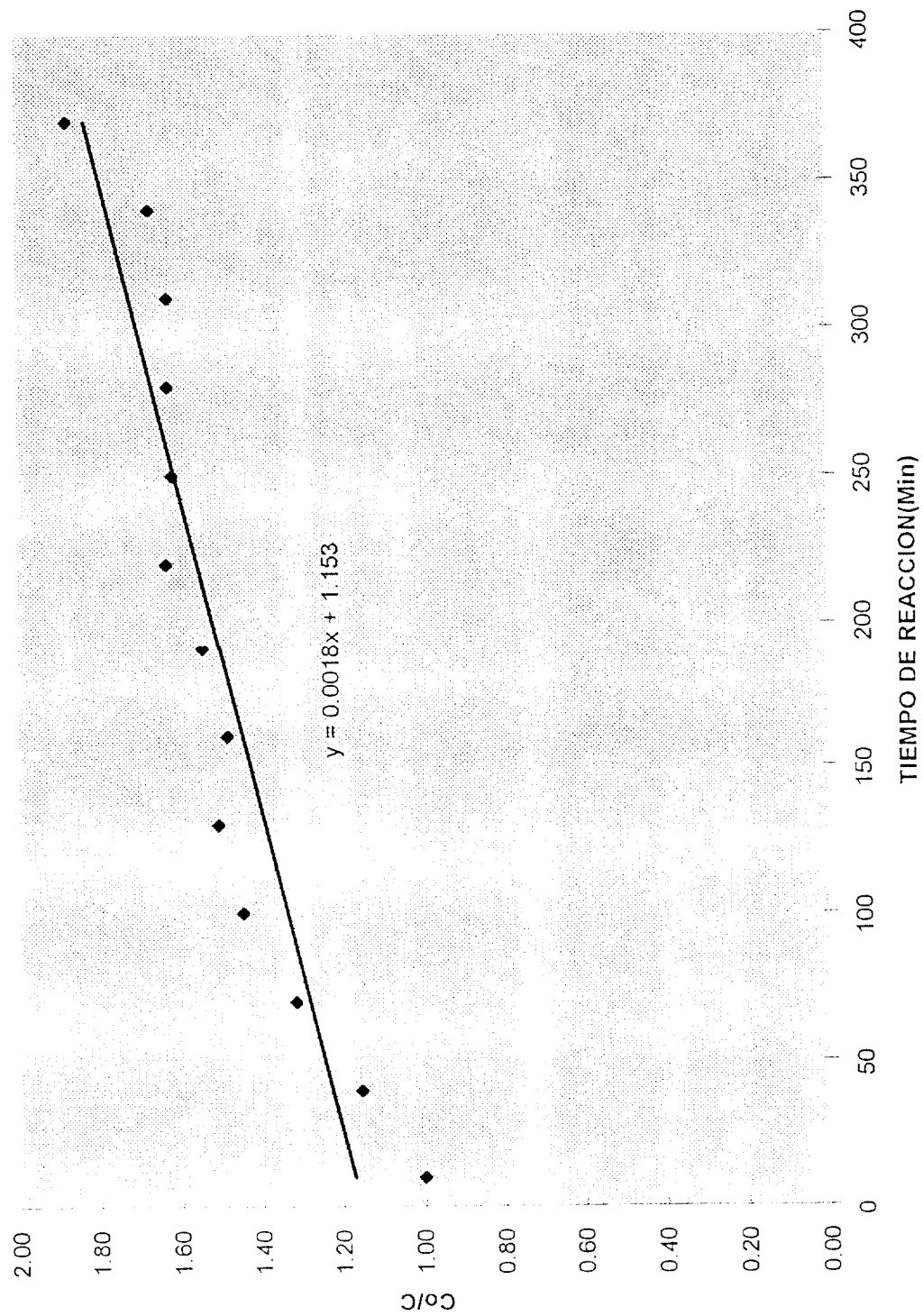
Gráfica IV-4.5.3.1.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION K_d PARA EL CATALIZADOR G8a PARA LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



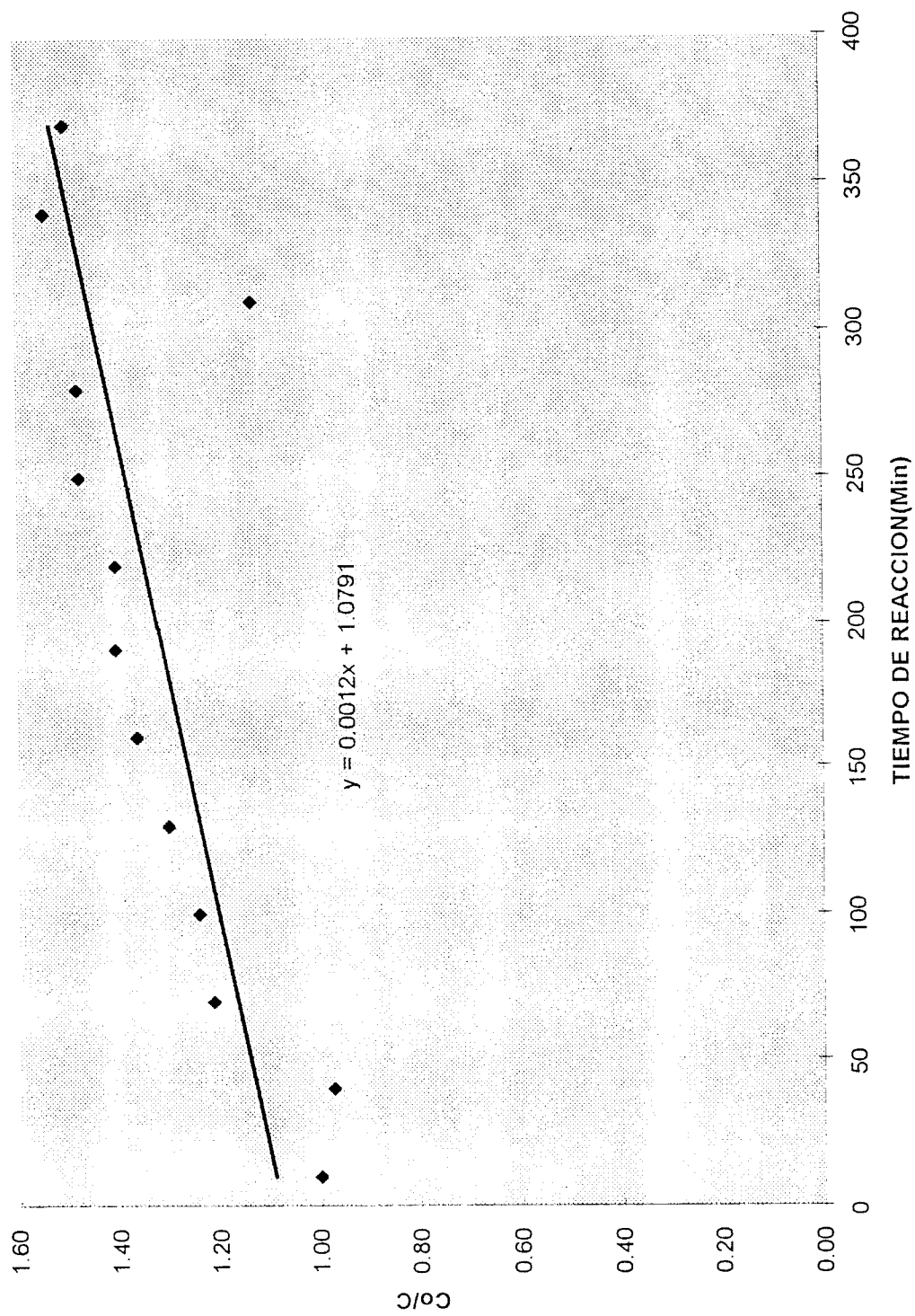
Gráfica IV.4.5.3.2.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION K_d PARA EL CATALIZADOR G9a PARA LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



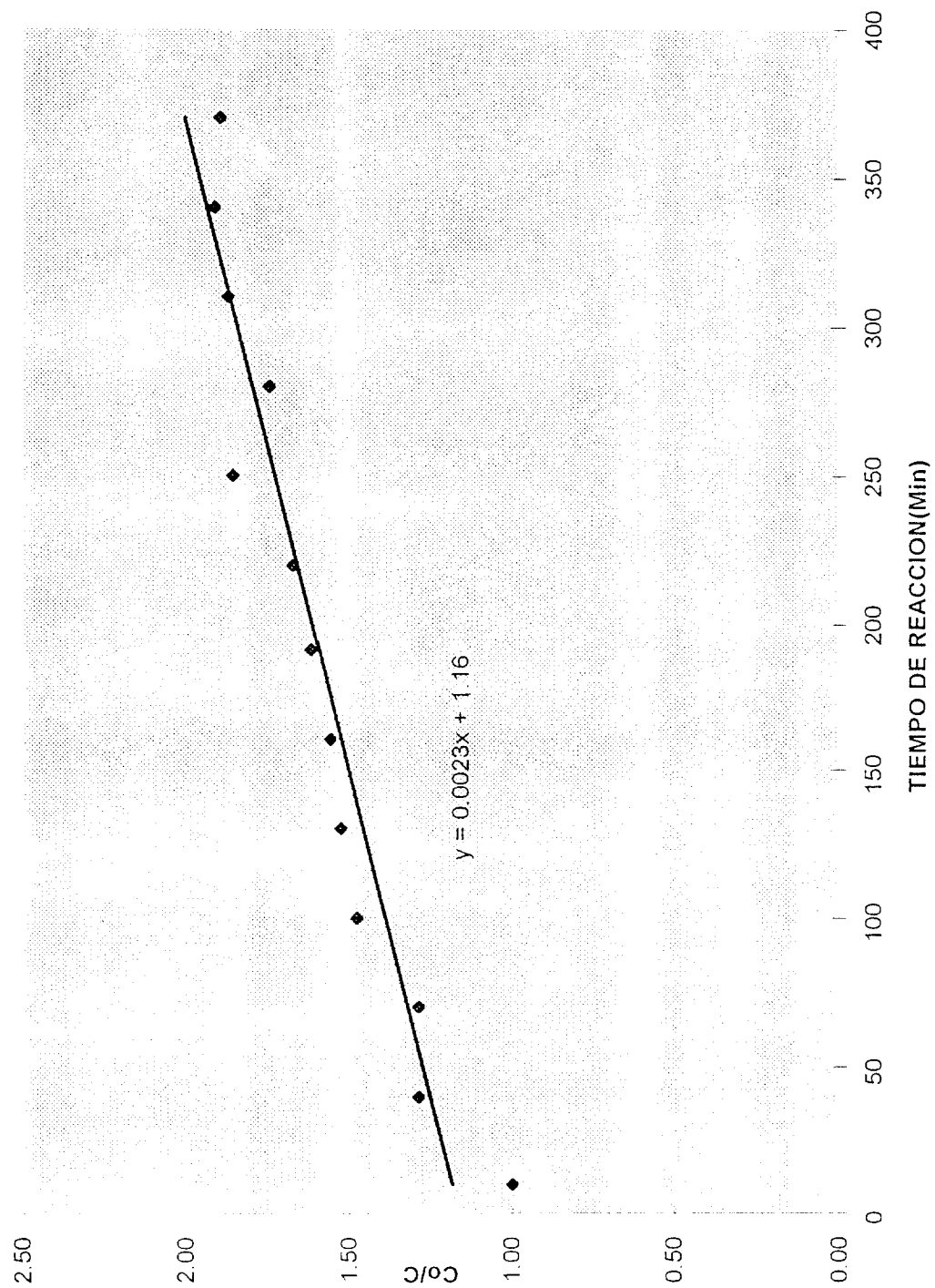
Gráfica IV.4.5.3.3.-CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACIÓN K_d PARA EL CATALIZADOR G10a PARA LA REACCIÓN DE N-HEPTANO A 490°C



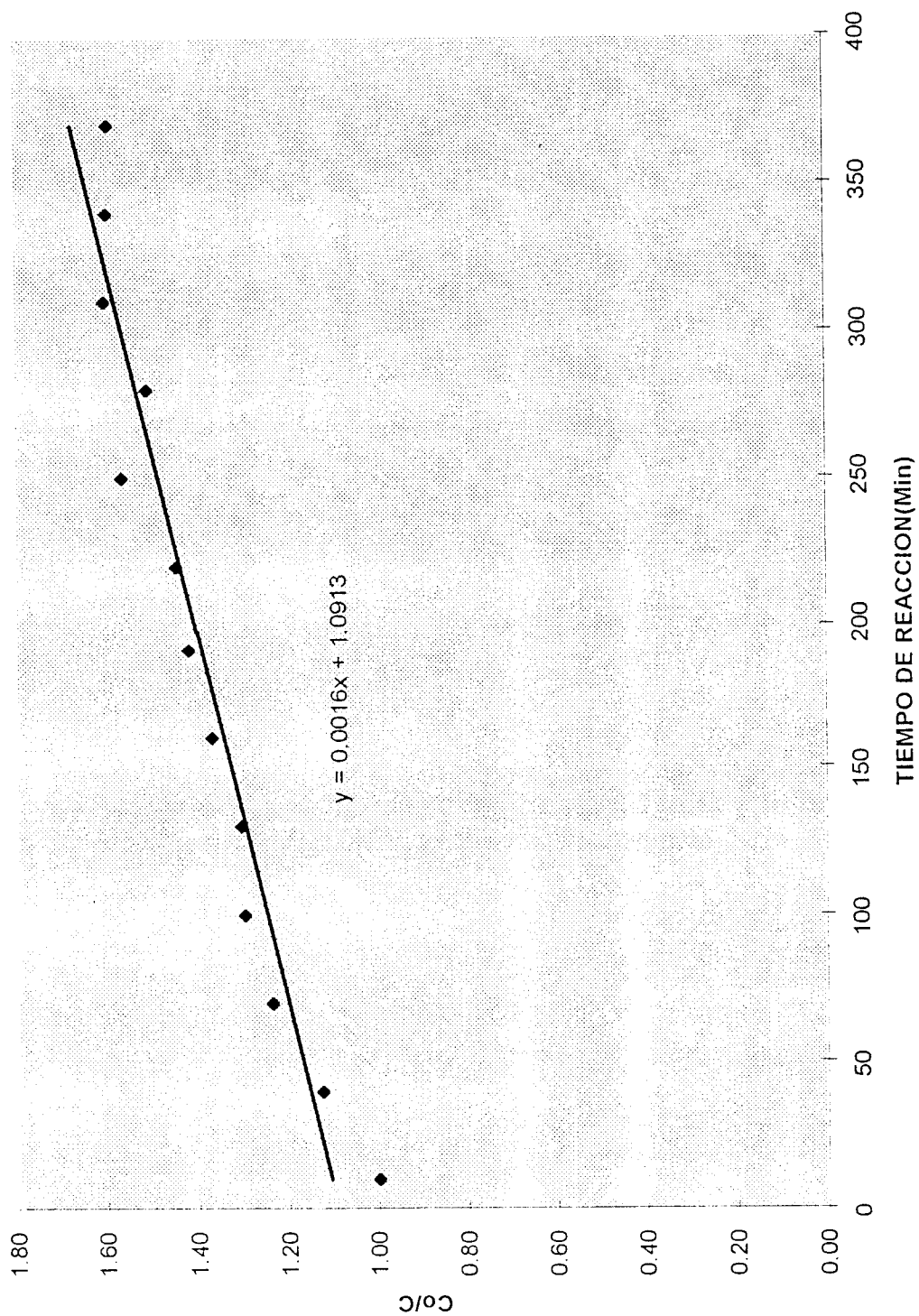
Gráfica IV.4.5.3.4.-CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACIÓN K_d PARA EL CATALIZADOR G8 PARA LA REACCIÓN DE N-HEPTANO A 490°C



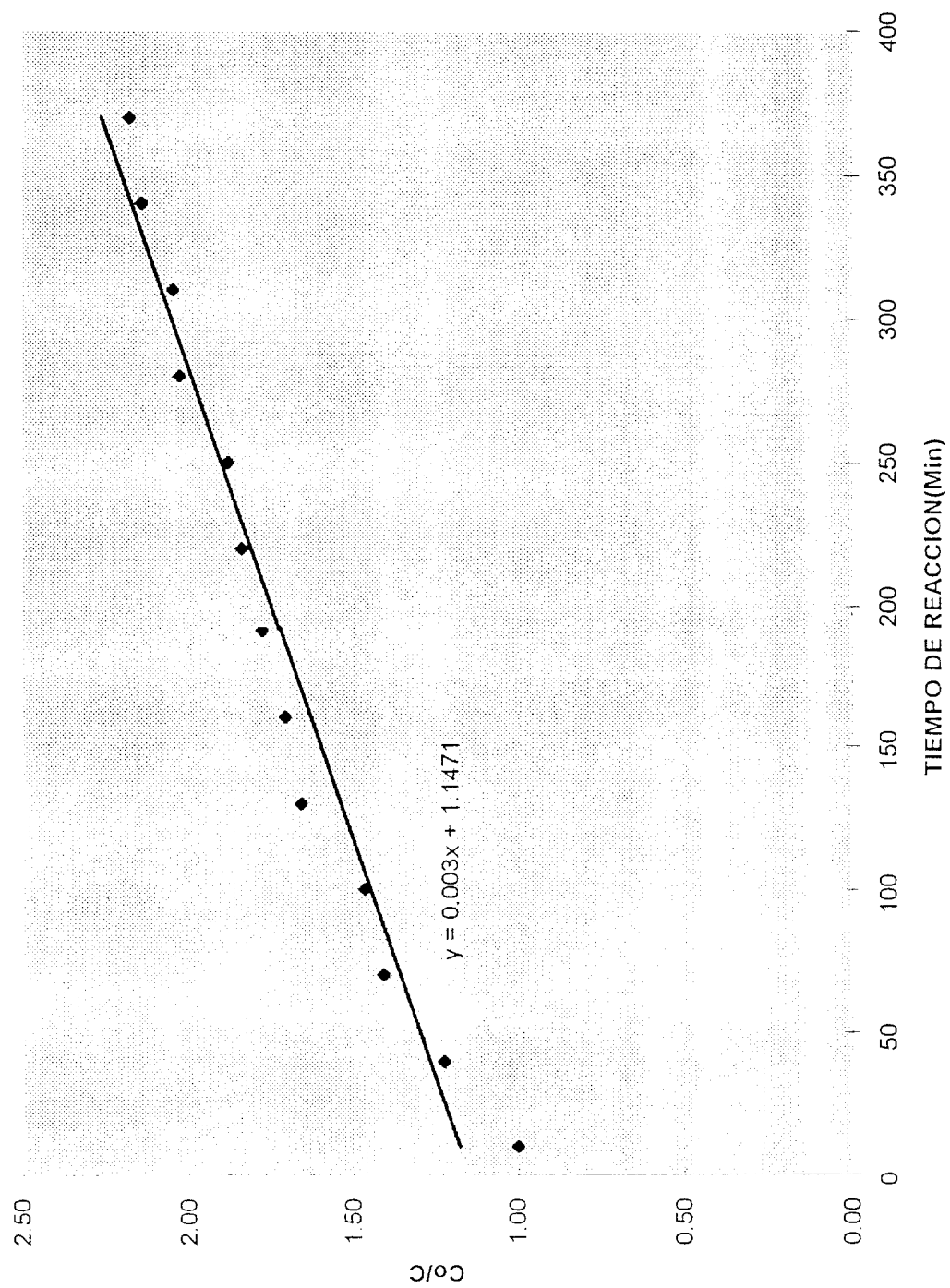
Gráfica IV.4.5.3.5.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION K_d PARA EL CATALIZADOR G9 PARA LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



Gráfica IV.4.5.3.6.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION Kd PARA EL CATALIZADOR G10 PARA LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



Gráfica IV.4.5.3.7.- CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION K_d PARA EL CATALIZADOR GII EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



CAPITULO V

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES Pt-Pb/ γ - Al_2O_3 -Ce

V.1. INTRODUCCION

Otro de los componentes que pueden ser agregados al soporte para evitar sinterizaciones, así como termoestabilidad y cambios de acidez, es el Cerio. De diversos estudios realizados en cuanto al Cerio en la gamma alúmina se tiene que:

La adición de Cerio da como resultado una estabilización razonable de la dispersión del Platino a 700 y 800°C, en comparación del platino con la alúmina. Esto es probablemente el resultado de las interacciones del Pt-Ce lo cual le da al platino mayor resistencia en la superficie contra la sinterización, como un complejo de $\text{Pt}^{2+}\text{-O}^{2-}\text{-Ce}^{4+}$.

El Cerio también incrementa la resistencia mecánica de la Al_2O_3 y estabiliza a la alúmina contra la pérdida de área superficial, lo que previene la transformación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos efectos están estrechamente ligados a los métodos de preparación y al contenido de Cerio. A bajas concentraciones el Cerio le da mayor estabilidad térmica a la alúmina pues altos contenidos ocasionan todo lo contrario.

La adición de Cerio a la alúmina produce un importante efecto sinérgico en ambos componentes (Ce y Alúmina), lo cual está también ligado a la cantidad de Cerio:

- 1) La presencia de la Al_2O_3 induce en el Cerio un incremento en la acidez de la superficie de los sitios de Ce^{4+} .
- 2) La presencia de Cerio produce una textura de poro alterada en la red de la alúmina y un fuerte incremento sobre todo en la acidez de Lewis. Específicamente la presencia de Cerio estabiliza los sitios de mayor acidez Al^{IV} los cuales se encuentran en bajas concentraciones en la alúmina pura. A altas concentraciones de Ce, la sustitución del Al^{3+} por los iones del Ce^{4+} se lleva a cabo, induciendo a una formación gradual de un óxido mixto⁽⁵³⁾.

V.2. DOPADO DE LA γ -Al₂O₃ CON Ce.

Para el dopado de la γ -Al₂O₃ se sigue el método de preparación reportado por F. Oudet y col.⁽⁵²⁾ quienes doparon la boehmita (AlOOH) con nitrato de lantano en solución acuosa y después la calcinaron a 650°C para formar la fase γ -Al₂O₃. En nuestro caso se impregnó la boehmita Catapal B, durante 3 horas, con la sal de Ce(NO₃)₃.6H₂O en solución acuosa pesando las cantidades necesarias para tener 1, 10 y 20% en peso dentro de la γ -Al₂O₃ tomando en cuenta la relación estequiométrica de la cual a partir de la boehmita se forma el 85% de γ -Al₂O₃, esto fue corroborado por estudios de TGA. El tratamiento térmico dado después de la impregnación fue el siguiente: calcinación en flujo de aire (1ml/seg) a temperatura de 650°C durante 24 horas.

V.3 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES MONO Y BIMETALICOS CON γ -Al₂O₃-Ce(5%).

Se prepararon catalizadores mono y bimetalicos con soporte de γ -Al₂O₃-Ce(5%).

V.3.1.- Catalizador monometálico de Pt γ -Al₂O₃-Ce(5%). Se pesaron las cantidades necesarias de la sal de H₂PtCl₆ y de soporte de γ -Al₂O₃-Ce(5%). Enseguida se procedió a diluir la sal en una solución de HCl 0.1 M. Al soporte también se le agregó la solución ácida suficiente para poder realizar la impregnación de la sal de Pt. La impregnación se realizó en un rotavapor, agitando la mezcla de la solución salina y el soporte durante 3 horas. Acto seguido se procedió a la evaporación del agua, sumergiendo el matraz del rotavapor en baño maría manteniendo la temperatura en el rango de 60-70°C y aplicando al mismo tiempo vacío para hacer el secado con mayor eficiencia. Posteriormente el catalizador se seca totalmente en la estufa a una temperatura de 120°C durante 12 horas. Enseguida se proceden a efectuar la calcinación y la reducción de la muestra. En el caso de la calcinación, esta se realizó aumentando la temperatura del horno a una velocidad de 9°C/min con un flujo de aire de 1 ml/seg hasta 120°C y dejando esta temperatura por espacio de 1/2 hora para poder evaporar el agua que pueda contener el catalizador. enseguida se procede a

continuar con el calentamiento hasta llegar a la temperatura de 500°C. dejando esta por espacio de 4 horas. Después de haber calcinado el catalizador se procede a reducir el metal en el soporte aplicando las mismas condiciones de flujo y tiempo que en la calcinación pero, en este caso, bajo un flujo de H_2 y dejándolo a 500°C durante 5 horas. Este proceso se puede observar en el diagrama III.1. Este catalizador será denominado en lo sucesivo como G14.

V.3.2.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ $\gamma-Al_2O_3$ -Ce(5%) por impregnación sucesiva del segundo metal. Para preparar este catalizador se toma una porción del catalizador monometálico de Pt previamente calcinado, esta se moja con una solución de HCl 0.1 M para poderle impregnar la solución salina de plomo. La impregnación se lleva a cabo adicionando la solución salina de ($PbCl_2$) en HCl 0.1M al catalizador monometálico, contenido en el matraz del rotavapor y, aplicando a este, vacío en baño maría para evaporar el agua. El baño maría se mantiene en un rango de temperatura de 60-70°C. Ya seco el catalizador se guarda en la estufa a 120°C durante 12 horas para después reducirlo. La reducción se realiza a las mismas condiciones ya descritas en el punto V.3.1. y también observadas en el diagrama III.1. Este catalizador será denominado como G15.

V.3.3.- Catalizador bimetalico de Pt-Pb/ $\gamma-Al_2O_3$ -Ce(5%) por coimpregnación . Este catalizador se prepara coimpregnando al soporte al mismo tiempo las soluciones de H_2PtCl_6 y de $PbCl_2$, previamente preparadas en HCl 0.1 M. La mezcla del soporte con las sales se agita en un rotavapor durante 3 horas para después secarla. El procedimiento de secado y los tratamientos térmicos posteriores siguen exactamente el mismo camino ya descrito en el punto V.3.1. y visto también en el diagrama III.1. A este catalizador se le denominará como G16.

V.4.- CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES SOBRE γ -Al₂O₃-Ce.

Para caracterizar los catalizadores se han elegido las siguientes técnicas que nos podrán llevar a la explicación del comportamiento catalítico de éstos:

V.4.1. ESTUDIOS DE DIFRACCION DE RAYOS X PARA LA IDENTIFICACION DE LA γ -Al₂O₃-Ce.

Se hicieron estudios de difracción de rayos X para comprobar que la fase γ -Al₂O₃ es formada por el método descrito en la sección V.2. En el difractograma de la figura V.4.1.1 se puede observar que los picos presentados coinciden con la fase γ -Al₂O₃ y que por lo tanto el método es efectivo tal y como está reportado por Oudet y Col⁽⁵²⁾.

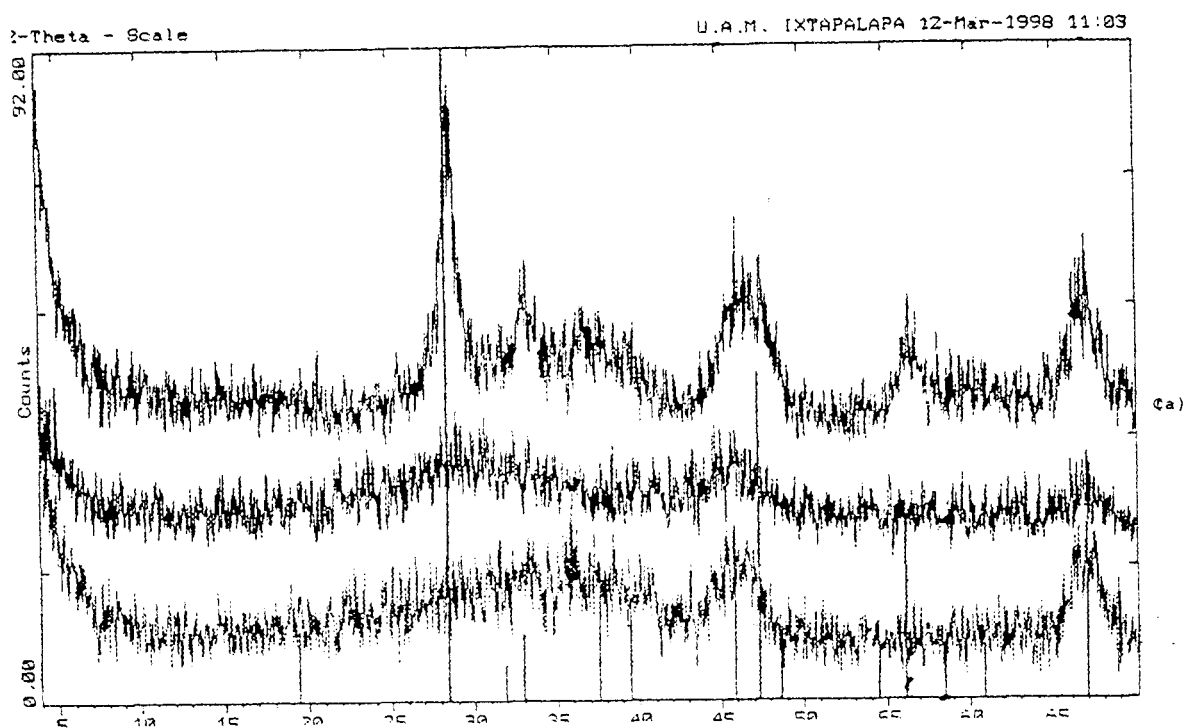
V.4.2.- DETERMINACION DEL AREA POR EL METODO BET.

Se determinó el área por el método BET de la γ -Al₂O₃ después de la impregnación del Ce y el tratamiento térmico de 650°C durante 24 horas, siguiendo los principios y la metodología ya descritos en la sección III.2.3 dando los resultados que se presentan en la tabla V.4.2.1.

TABLA V.4.2.1.- Determinación del área BET para la γ -Al₂O₃ después de la adición de 5% de Ce

SOPORTE	AREA BET(m²/g)	DIAMETRO DE PORO (Å)
<i>γ-Al₂O₃--Ce(5%)</i>	166.67	74.59

FIG. V.4.1.1.-Difractograma de rayos X donde se presentan los picos correspondientes a la (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}(5\%)$.



V.4.3.- ABSORCION ATOMICA.

Como ya se ha descrito en la sección III.3.3., la espectroscopía de absorción atómica nos permite conocer la cantidad real de metal que contienen los catalizadores.

En la tabla V.4.3.1. se presentan los resultados obtenidos por absorción atómica del contenido metálico de Pt y Pb así como las relaciones molares Pb/Pt calculadas a partir de los porcentajes de metal para los catalizadores G14-G16.

TABLA V.4.3.1.- Contenido metálico de los catalizadores de Pt y Pt-Pb.

CATALIZADOR	Clave	% peso Pt	% peso Pb	Rel. mol. Pb/Pt
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ Ce(5%)	G14	0.47		
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ - Ce(5%) IMPREGNACION SUCESIVA	G15	0.47	0.52	1.04
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ - Ce(5%) COIMPREGNACION.	G16	0.44	0.49	1.05

V.4.4.- DETERMINACION DE ACIDEZ TOTAL POR TERMODESORCION PROGRAMADA (TPD) Y DE LA ACIDEZ PARCIAL POR:

- TPD EN TODO EL RANGO DE TEMPERATURA*
- DECONVOLUCION DE LA CURVA DE TPD DE NH₃*

Se realizaron las medidas de acidez en el sistema monometálico (G14) sobre gamma alúmina dopada con Cerio siguiendo la misma metodología ya descrita en la sección III.2.4.

V.4.4.1.-Interpretación de los resultados

Los patrones de TPD de amoníaco para estos sólidos exhiben picos múltiples de desorción similares mostrados en la gráfica V.4.4.1. Las señales de desorción corresponden a amoníaco quimisorbido sobre sitios ácidos de superficie con señales múltiples que se encuentran entre 126 y 500°C. La naturaleza de estas señales puede relacionarse directamente con la acidez del catalizador. La naturaleza de la acidez también se ha investigado por éste método. Se ha observado que las señales que desorben entre 320 y 600°C desaparecen después de la deshidroxilación. Se puede concluir entonces que estas señales corresponden a amoníaco desorbido de sitios Bronsted.

En este caso la temperatura de desorción del NH₃ puede correlacionarse con la fuerza ácida de los sitios. Este sólido presenta los tres tipos de acidez, débil ($T_{\max}=126-183^{\circ}\text{C}$), intermedia ($T_{\max}=216-246^{\circ}\text{C}$) y fuerte ($T_{\max}=277-445^{\circ}\text{C}$).

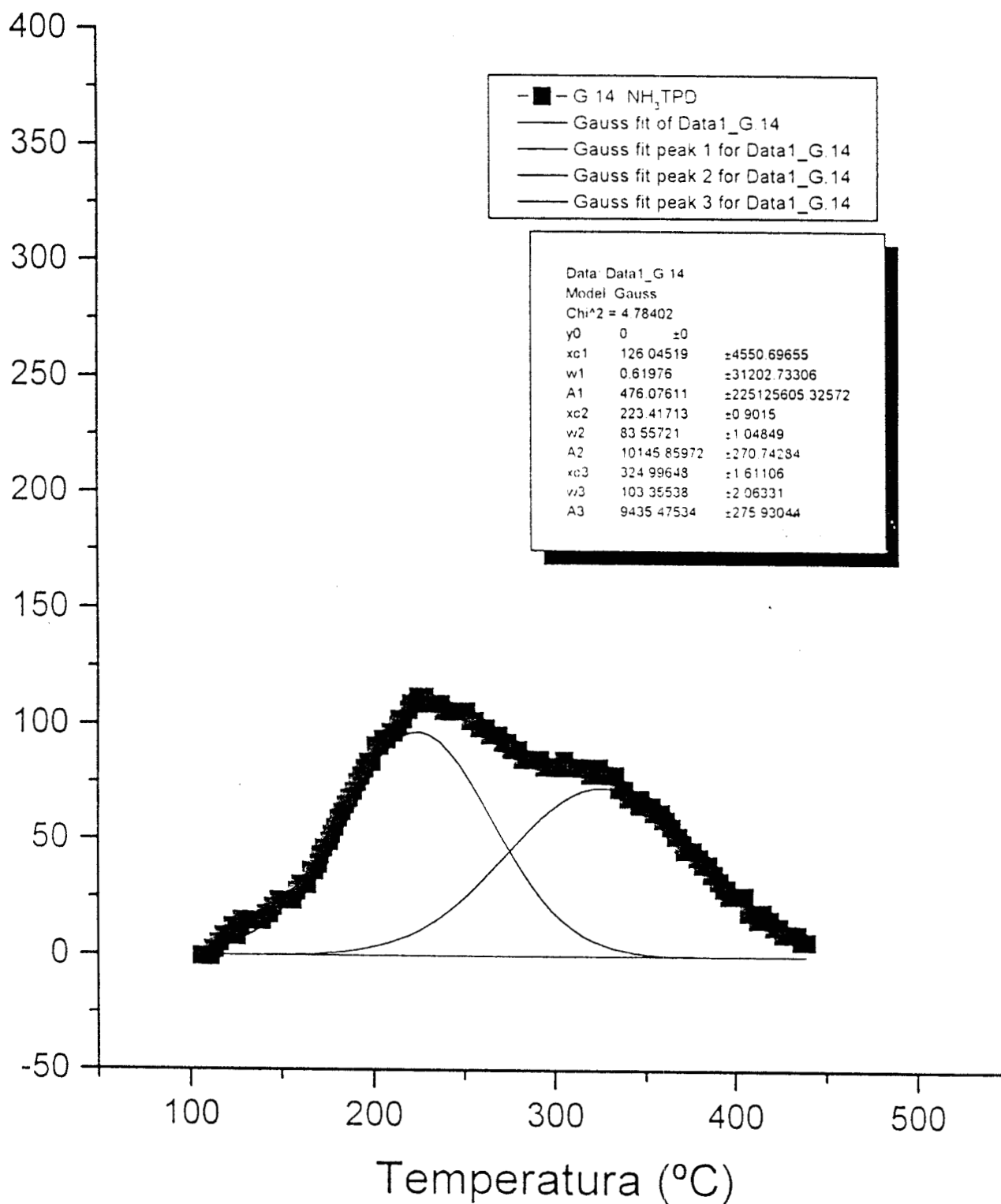
Para el caso de la acidez total solamente se toman en cuenta los resultados de acidez intermedia y fuerte ya que la acidez débil corresponde a la fisisorción del amoníaco que está por debajo de los 200°C.

La acidez total y el resultado de las acideces parciales determinadas por la deconvolución de los datos obtenidos por el TPD en el rango de 100-500°C se presentan en la tabla V.4.4.1. Los resultados obtenidos por los TPD's en diferentes rangos de temperatura se presentan en la gráfica V.4.4.1.

Tabla V.4.4.1.- Resultados de la acidez total y de la acidez parcial determinadas por la deconvolución de los datos obtenidos por el TPD en el rango de 100-500°C.

MUESTRA (CLAVE)	MICROMOLES DE NH ₃ /GRAMO DE CATALIZADOR			
	ACIDEZ TOTAL	ACIDEZ PARCIAL		
		DEBIL	INTERMEDIA	FUERTE
G14	247	6	128	119

Gráfica V.4.4.1.-Perfiles de TPD de amoniaco para el catalizador G14 Pt/ γ -Al₂O₃-Ce(5%)



V.4.5.-CALCULOS DE ACTIVIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE N-HEPTANO.

La reacción de reformación de n-heptano ha sido ampliamente estudiada para distintos sistemas catalíticos ya que es la reacción base en la reformación de la gasolina debido a que el n-heptano presenta un valor de 0 en el número de octano lo que hace que sea el compuesto idóneo para llevar a cabo estudios de reformación en diferentes sistemas catalíticos. En este caso los catalizadores bimetálicos estudiados son los de Pt-Pb/ γ -Al₂O₃-Ce.

Para llevar a cabo el estudio de las selectividades y actividades se usó como reacción modelo el n-heptano a las condiciones ya descritas en la sección III.2.7 y además se usó el mismo sistema ya descrito y visto en la figura III.2.7.1, pero en este caso se usaron masas de catalizador diferentes para cada catalizador como puede verse en la tabla V.4.5.1.

V.4.5.1.- Cálculos para la obtención de la actividad específica.

A la actividad específica se le llama también velocidad de la reacción y se define como moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. Esta fue calculada siguiendo la metodología ya descrita en la sección III.2.7.1. Los resultados pueden observarse en la tabla V.4.5.1

V.4.5.2.- Cálculos para la obtención de la selectividad.

La determinación de la selectividad es uno de los parámetros de mayor importancia que se consideran para un catalizador. Su determinación permite hacer hipótesis sobre el mecanismo de reacción del sistema catalítico. Termodinámicamente una reacción química tiene la posibilidad de seguir varias direcciones, luego entonces, el catalizador posee las propiedades de activar y orientar la reacción química hacia la formación de un producto en particular.

La selectividad fué calculada de acuerdo a la metodología ya descrita en la sección III.2.7.3. y los resultados pueden verse en la tabla V.4.5.1, además el comportamiento de

selectividades durante el periodo de 6 horas de reacción puede ser visto en las gráficas V.4.5.2.1-V.4.5.2.3.

V.4.5.3.- Cálculos para la obtención de la constante de la desactivación K_d .

La desactivación de los catalizadores, o sea, la disminución de la actividad catalítica, se presenta cuando se depositan sobre los sitios activos del catalizador, partículas extrañas inhibidoras de la reacción específica. Para realizar nuestros cálculos emplearemos la metodología ya descrita en la sección III.2.7.4. y los resultados de este estudio pueden observarse en la tabla IV.4.5.1. y en las gráficas V.4.5.3.1-V.4.5.3.3. donde se presenta el cálculo de la desactivación durante un periodo de 6 horas de reacción.

V.4.5.4.- Resultados y discusiones

V.4.5.4.1.- Actividad

La actividad de los catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt-Pb/ γ -Al₂O₃ modificados por Ce presentan un orden de actividad menor que los catalizadores que no fueron dopados. esto debido a que existe un probable envenenamiento de ciertos sitios en el metal y soporte, ya sea por Ce o Pb o ambos.

V.4.5.4.2.- Selectividad

V.4.5.4.2.1.-Catalizador Pt/ γ -Al₂O₃-Ce

La adición de 5% de Ce al soporte produce una disminución de la selectividad del craqueo con respecto al catalizador no modificado. Se aprecia un incremento en la formación de olefinas y benceno mientras que la selectividad a tolueno no se modifica.

Como se mencionó anteriormente y de la misma manera que para el La, la presencia de Ce inhibe la sinterización de la alúmina y del metal ⁽⁵³⁾. Además, la adición de Ce a la alúmina produce un importante efecto sinérgico entre Ce y alúmina, ligado a la cantidad de Ce ⁽⁵³⁾. El cerio induce un incremento de la acidez en la superficie de la alúmina, favoreciendo sobre todo la acidez de tipo Lewis. A altas concentraciones de Ce, la sustitución de Al³⁺ por iones Ce⁴⁺ se lleva a cabo induciendo la formación gradual del óxido mixto.

La modificación del tipo de acidez en la superficie de la alúmina conduce a la inhibición del craqueo favoreciendo las olefinas. En el presente caso, el efecto promotor del Ce hacia la disminución del craqueo se asemeja al que presenta el La, sin embargo difiere con respecto a la formación de olefinas y tolueno, el cual no se ve afectado. Podemos decir que la bifuncionalidad se mantiene con la adición de Ce ya que la deshidrociclización no cambia.

V.4.5.4.2.2.-Catalizadores bimetalicos de Pt-Pb/ γ -Al₂O₃-Ce

La presencia de Pb en el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃-Ce aumenta la deshidrociclización con la formación de tolueno y disminución ligera del craqueo con respecto al monometálico de Pt/ γ -Al₂O₃-Ce. Las olefinas disminuyen ligeramente y están en el rango de los catalizadores de Pt-Pb no modificados. Con respecto al catalizador preparado por coimpregnación se observa ligeramente menor craqueo y tolueno. En ambos catalizadores el incremento de los isómeros del C₇ y disminución del benceno es notable con respecto al catalizador monometálico de Pt/ γ -Al₂O₃-Ce. Las dos preparaciones presentan comportamientos muy parecidos, en donde la interacción del Pb con el Pt es mayor que con el Ce, manteniéndose la bifuncionalidad del metal, Pt, y el soporte. Sin embargo, los sitios ácidos responsables del craqueo se ven disminuidos debido a la presencia del Ce.

V.4.5.4.3.- Selectividad en función del tiempo y autodesactivación.

La conversión en función del tiempo se reporta en las gráficas V.4.5.2.1-V.4.5.2.3. Los valores de Kd están en el rango de 11-15 (Ver gráficas V.4.5.3.1-V.4.5.3.3), la diferencia entre el catalizador monometálico y los bimetalicos no es muy importante.

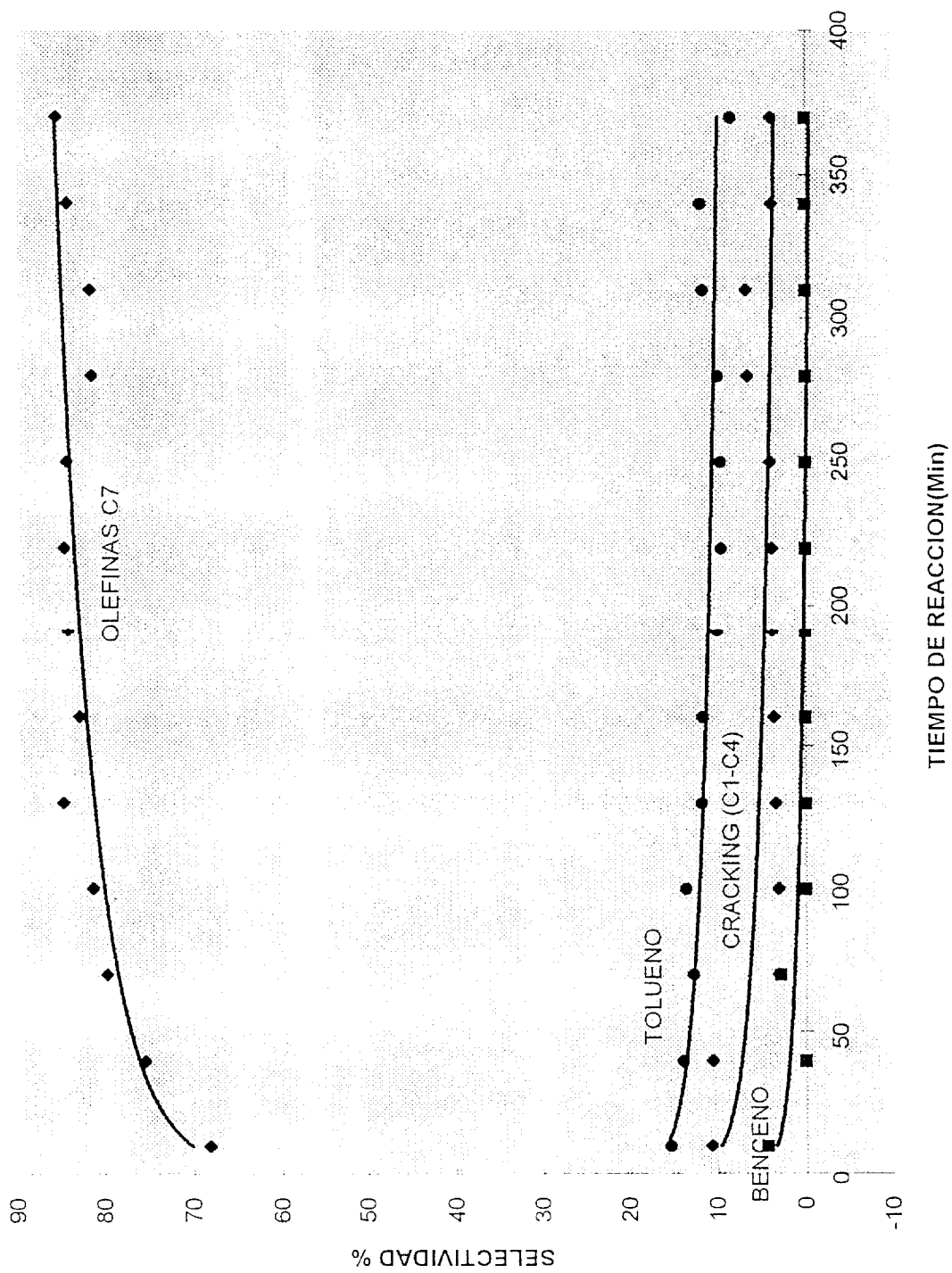
En estos catalizadores también se observa un cambio de selectividad en función del tiempo. Después de 6 horas de reacción, las olefinas se incrementan hasta en un 15% mientras que el tolueno y el craqueo disminuyen en el catalizador monometálico. El incremento de la formación de olefinas es menor en los catalizadores bimetalicos. Las constantes de desactivación son menores que las obtenidas en los catalizadores modificados por La. Los valores más bajos de la constante de velocidad pueden estar relacionados con un menor incremento de las olefinas en función del tiempo. Si hay una menor desactivación

debido a la presencia de Ce las especies deshidrogenadas se depositan menos en el catalizador y promueven menos la desorción de las olefinas.

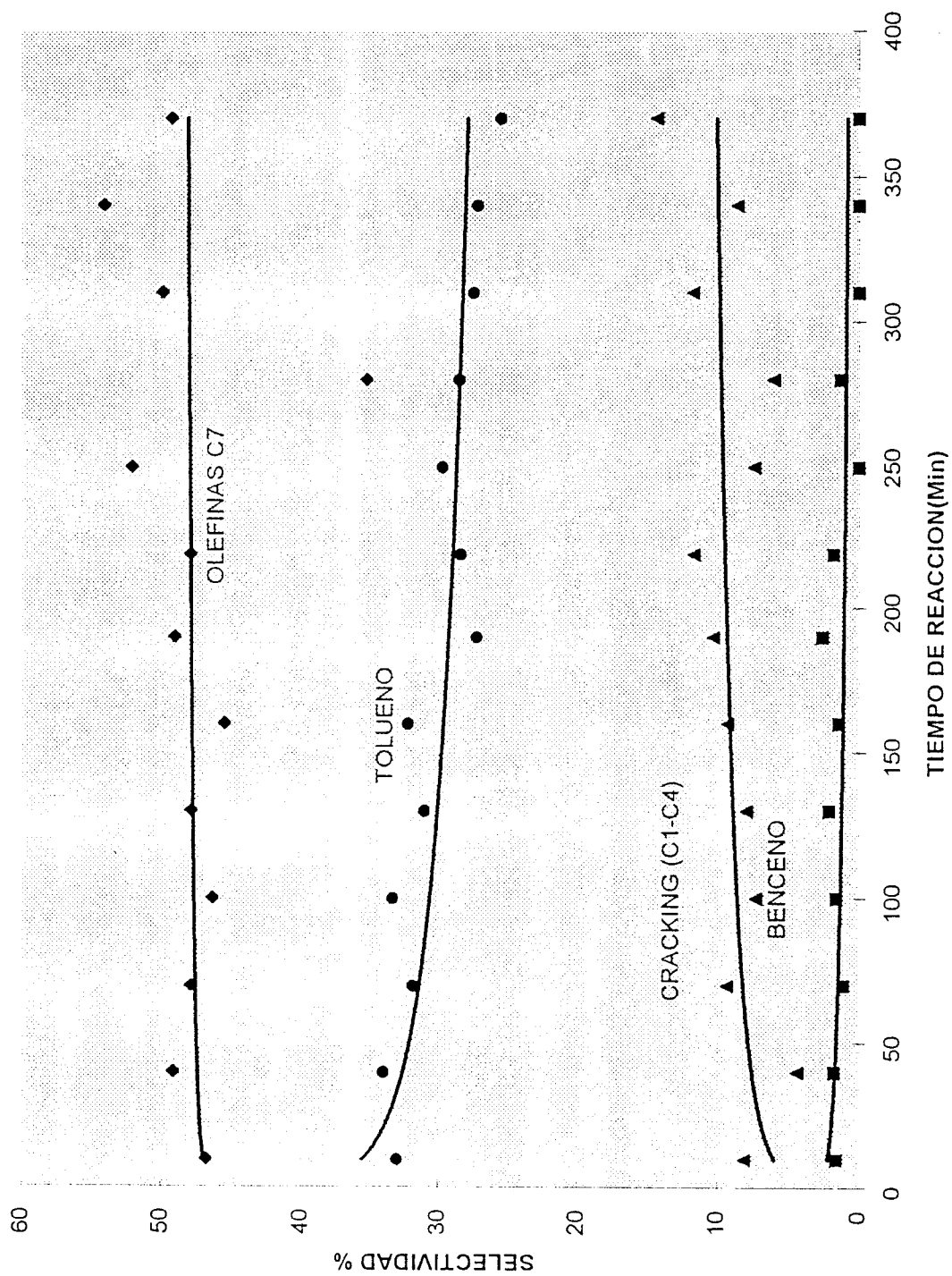
TABLA V.4.5.1.- Selectividades, %C, Kd y Vel. de los catalizadores mono y bimetalicos de Pt y Pt-Pb para la reacción de n-heptano a 490°C y P atmosférica sobre el soporte de γ -Al₂O₃ Ce.

CATALIZADO R	Clav e	Ma- sa (mg)	% C	Kd X 10 ⁴	Vel X 10 ⁶	% C ₁ -C ₄	% C ₇	% olef C ₇	% Benc .	% Tol.
Pt/ γ -Al ₂ O ₃ - Ce5%	G14	15	6.01	11	6.18	10.78	1.36	68.18	4.33	15.35
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ - Ce5% (500 ^o C) IMPREGNACION SUCESIVA	G15	100	11.15	15	1.72	8.09	10.45	46.81	1.64	33.01
Pt-Pb/ γ -Al ₂ O ₃ - Ce5% (500 ^o C) COIMPREGNACION	G16	50	13.25	9	4.09	6.08	10.62	54.54	1.25	27.5

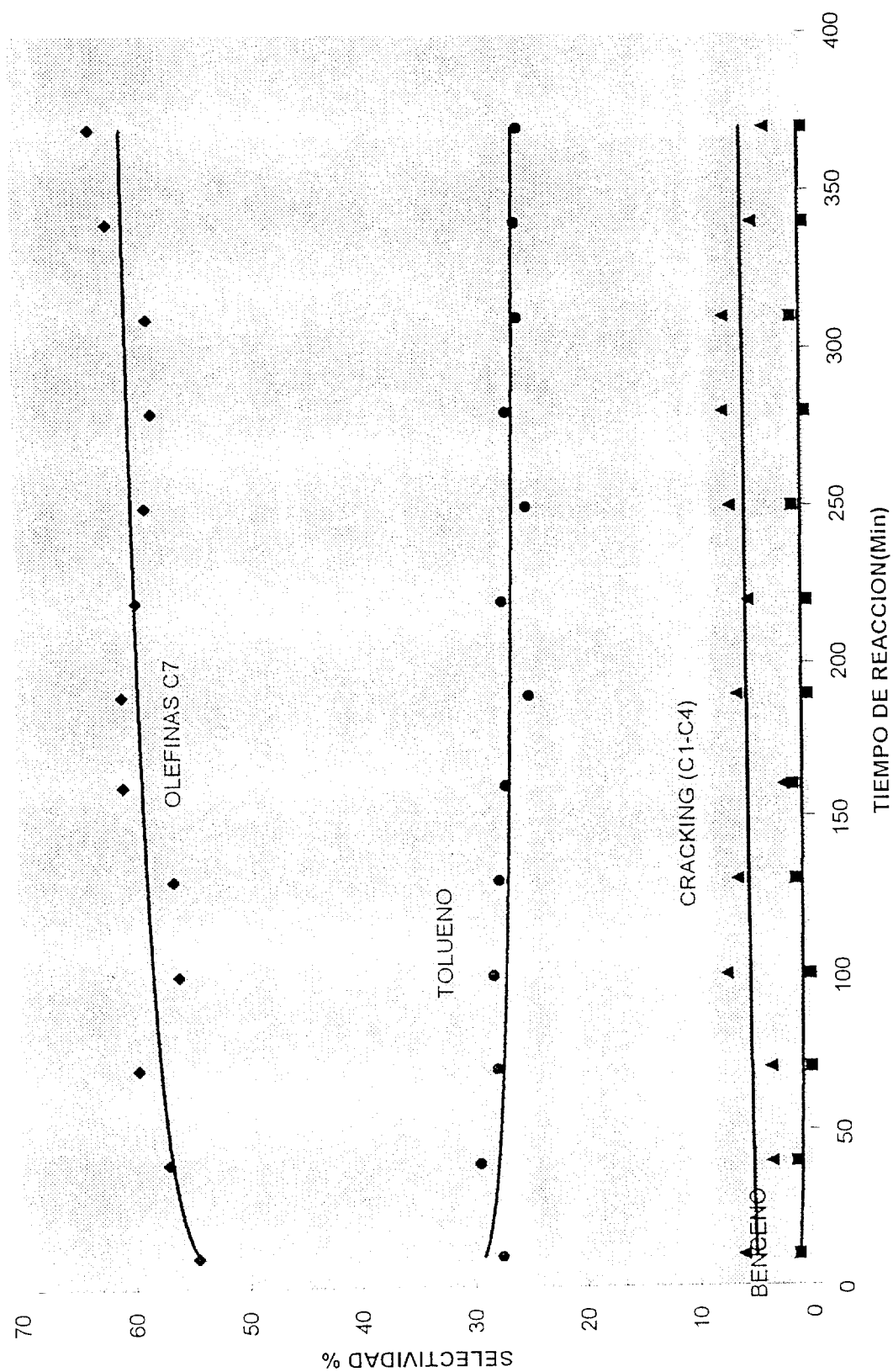
Gráfica 1.4.5.2.1.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G14 EN LA REACCION DE N-HEPTANO
A 490°C



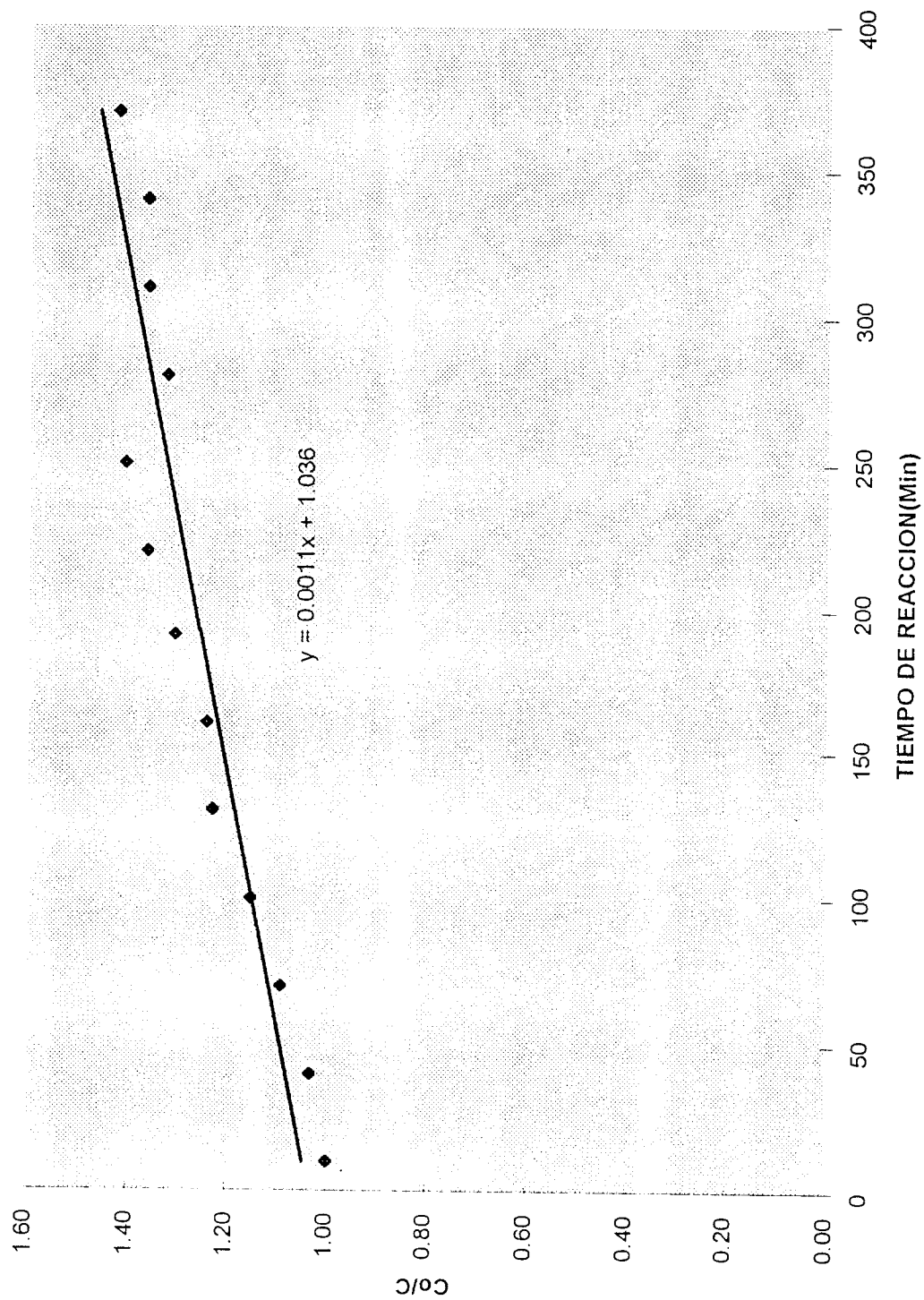
Gráfica 1'.4.5.2.2.-SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G15 EN LA REACCION DE N-HEPTANO
A 490°C



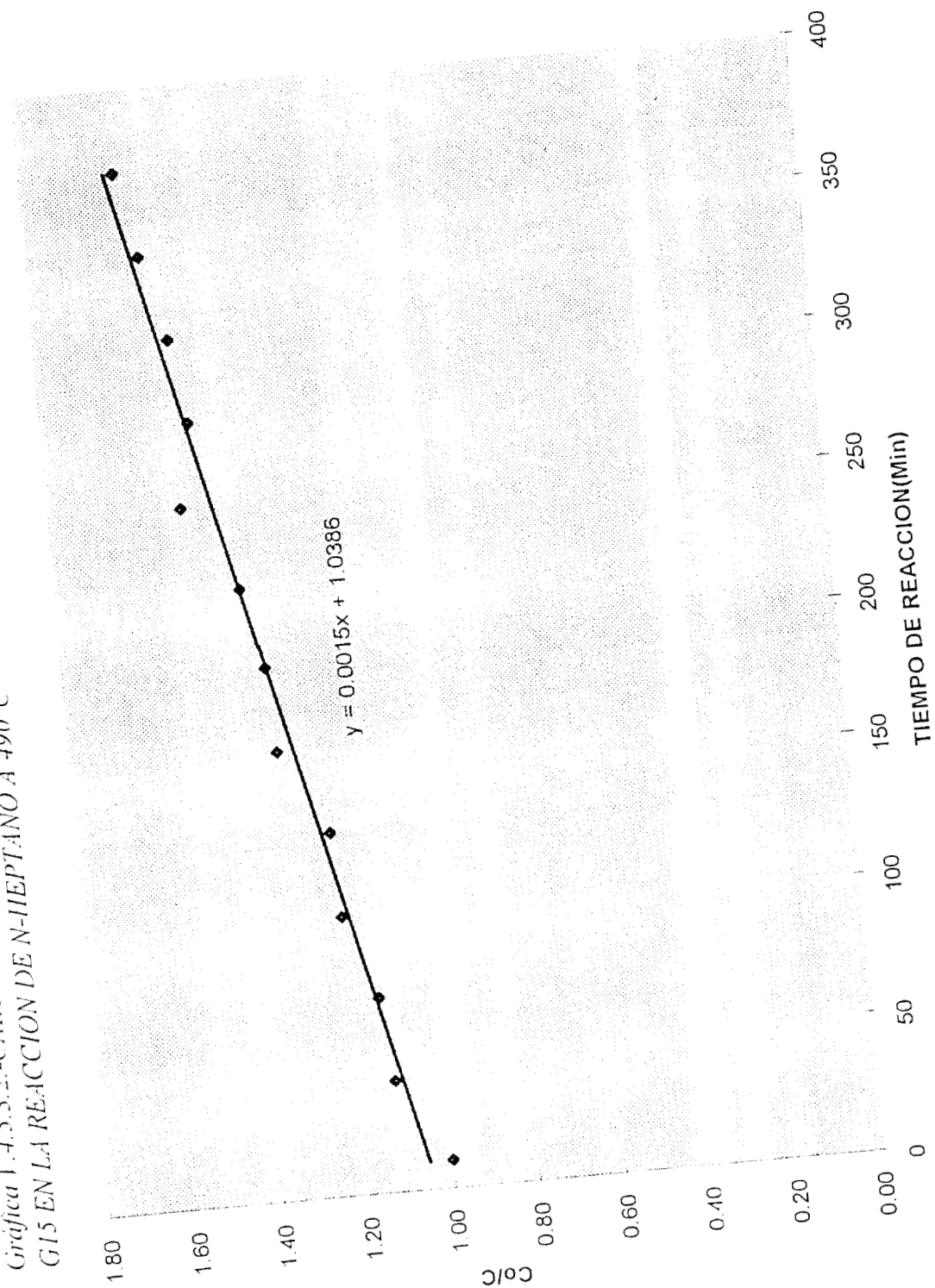
Gráfica 1'.4.5.2.3. - SELECTIVIDADES DEL CATALIZADOR G16 EN LA REACCION DE N-HEPTANO
A 490°C



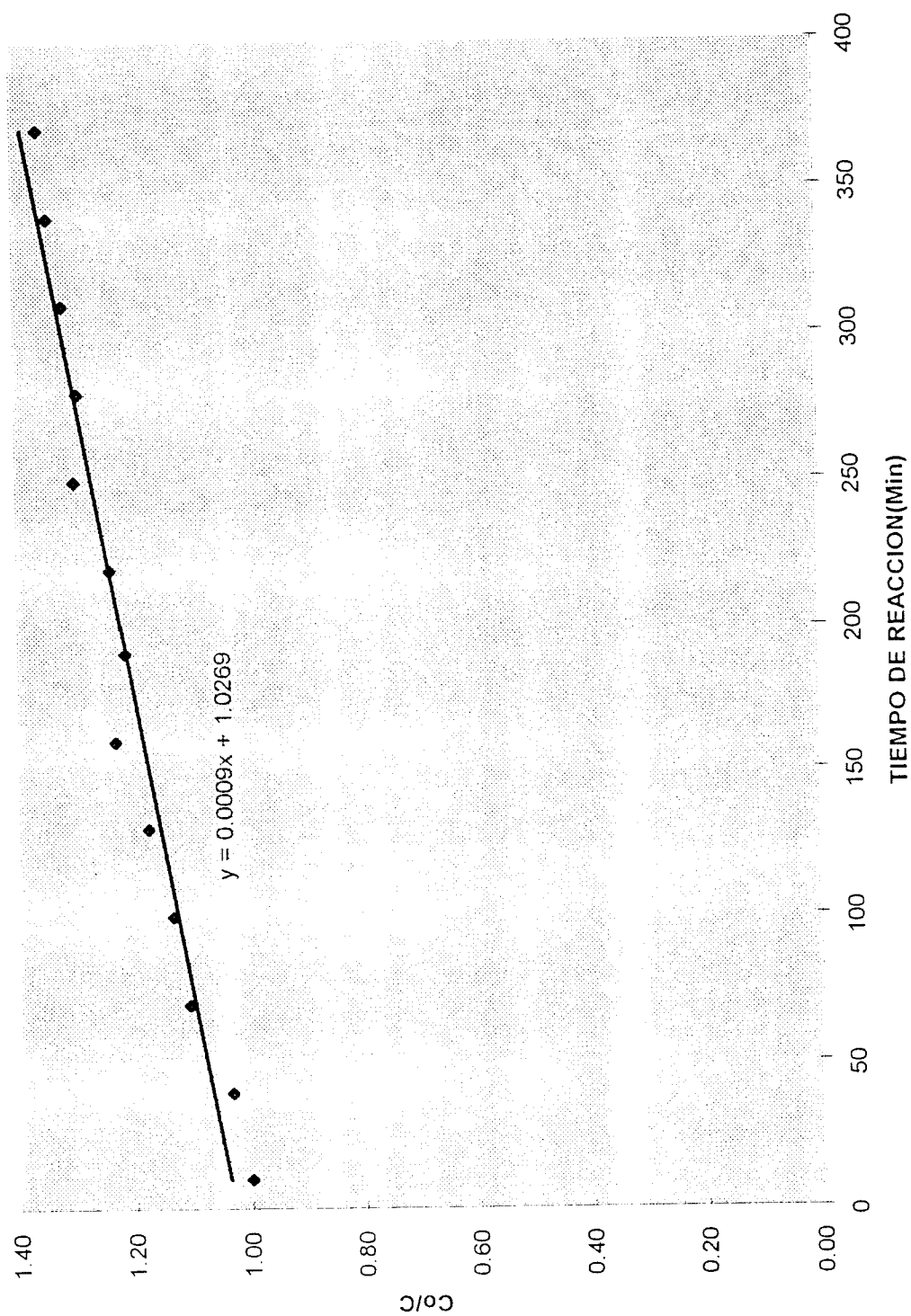
Gráfica 1: 4.5.3.1.-CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACIÓN K_d PARA EL CATALIZADOR G14 EN LA REACCIÓN DE N-HEPTANO A 490°C



Gráfica 1.4.5.3.2.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION K_d PARA EL CATALIZADOR
G15 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



Gráfica V.4.5.3.3.-CALCULO DE LA CONSTANTE DE DESACTIVACION K_d PARA EL CATALIZADOR G16 EN LA REACCION DE N-HEPTANO A 490°C



CAPITULO VI

CONCLUSIONES GENERALES

VI.1.- Catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt-Pb// γ -Al₂O₃

Las determinaciones de la adsorción de Co por FTIR mostraron una dilución del Pb en la superficie del Pt. No se observa interacción de tipo electrónica entre ambos metales.

La actividad para la reacción del n-heptano en Pt no es modificada por la adición del Pb, esto se observa en las dos preparaciones, impregnación sucesiva y coimpregnación.

En cuanto a la selectividad, la adición del Pb produce un incremento de la selectividad hacia tolueno así como reducción importante en los productos de craqueo.

El efecto del modo de preparación se pone de manifiesto por una mayor interacción entre el Pt y Pb en el catalizador de coimpregnación. En este catalizador se observa una mayor selectividad hacia tolueno así como un mayor producto de isomerización, menor producción de craqueo, menor desactivación y la eliminación total de benceno (catalizador G7), que en el catalizador de impregnación sucesiva.

VI.2.- Catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃-La y Pt-Pb// γ -Al₂O₃-La

En el estudio del efecto de la adición del La al soporte en los catalizadores de Pt y Pt-Pb podemos concluir lo siguiente:

- 1) A bajos contenidos de La (1%) se observa un efecto promotor positivo del La en el soporte. Se favorece la bifuncionalidad del catalizador generando una acidez adecuada para la formación de tolueno, disminuyendo el craqueo y la formación de benceno.
- 2) A altos contenidos el efecto promotor del La es negativo. En este caso se inhibe la acidez, se inhibe la deshidrociclización. La bifunción cae y se favorece la monofunción del Pt, el cual actúa principalmente, obteniéndose alta selectividad hacia olefinas, disminuyendo el craqueo y manteniéndose el benceno en bajas concentraciones.

VI.3- Catalizadores de Pt/ γ -Al₂O₃-Ce y Pt-Pb// γ -Al₂O₃-Ce

La adición de Ce y de Pb al Pt llevan a una disminución de la actividad de la reacción de n-heptano.

La adición de Ce al Pt-Pb no modifica la bifuncionalidad de la reacción, sin embargo la selectividad a tolueno e isomerización se ve incrementada, asimismo el benceno y el craqueo disminuyen con respecto al catalizador monometálico. El comportamiento es parecido al Pt-Pb con alúmina sin dopar. Existe una mayor interacción entre el Pt-Pb que entre el Pt y Ce

BIBLIOGRAFIA

- 1) J Völter, G. Lietz, M. Uhlemann and M. Hermann, J. Catal. 68, 42-50(1981)
- 2) A. Palazov, Ch. Bonev, G. Kadinov and D. Shopov, J. Catal., 71, 1-8,1981
- 3) J. A. Martínez Correa, P. Silber, S. R. de Miguel, G. T. Baronetti, O. A. Scelza y A. A. Castro, Actas del XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis Concepción Chile, 1, 19-25(1994)
- 4) C. Betizeau, G. Leclercq, R. Maurel, C. Bolivar, H. Charcosset, R. Frety and L. Tournayan, J. Catal., 45, 179 (1976)
- 5) P. Biloen, J.N. Helle, H. Verbeek, F.M. Dautzenberg and W.M.H. Sachtler, J. Catal. 63, 112 (1980)
- 6) R. Bacaud, J. Barbier, G. Blanchard and H. Charcosset, J. Chim. Phys., 77, 387 (1980)
- 7) F.M. Dautzenberg, J.N. Helle, P. Biloen and W.M.H. Sachtler, J. catal., 63, 119 (1980)
- 8) N. Wagstaff and R. Prins, J. Catal., 59, 434 (1979)
- 9) R. W. Rice and K. Lu, J. Catal., 77, 104 (1982)
- 10) L. W. Jossens and E. E. Petersen, J catal., 76, 265 (1982)
- 11) Yu. I. Yermakov, B.N. Kuznetzov and A. N. Startsev, Kinet. Catal., 18, 674 (1977)
- 12) B.N. Kuznetzov, Yu. I. Yermakov, Yu. A. Ryndin, J. Lorent, V. K. Duplyakin and A. Pentenero, Kinet. Catal., 22, 937 (1981)

- 13) A. C. Muller, P. A. Engelhard and J. E. Weisang, *J. Catal.*, 56, 65 (1979)
- 14) Yu. A. Ryndin, J. Lorent, B.N. Kuznetsov, V.I. Koval'chuck, A. Pentenero and Yu. I. Yermakov, *Kinet. Catal.*, 22, 513 (1981)
- 15) R. Burch and R. C. Garla, *J. Catal.*, 71, 348 y 360 (1981)
- 16) Gates C Bruce, *Chemistry of Catalytic processes*, 184 (1979)
- 17) R. Gómez, V. Bertin, T. López, I. Schifter and G. Ferrat, , *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 109, 53-66(1996)
- 18) J. Beltramini and D. L. Trimm, *Applied Catalysis*, 31, 113-118(1987)
- 19) J. Beltramini and D. L. Trimm, *Applied Catalysis*, 32, 71-83(1987)
- 20) Jose M. Parera, Carlos A. Querini and N. S. Figoli, *Applied Catalysis*, 44, L1-L8(1988)
- 21) J. M. Parera, L. A. Querini, J. N. Beltramini and N. S. Figoli, *Applied Catalysis*, 32, 117-132(1987)
- 22) Z. Schay, K. Mntusek and L. Gucci, *Applied Catalysis*, 10, 173-184(1984)
- 23) G. M. Bickle, G. V. Bhaskar, D. D. Do and J. M. Beltramini, *Applied Catalysis*, 47, 59-66(1989)
- 24) R. Burch and Alison J. Mitchell, *Applied Catalysis*, 61, 121-128(1983)
- 25) C. A. Querini, N. S. Figoli and J. M. Parera, *Applied Catalysis*, 32, 133-143(1987)

- 26) P. A. Van Trimpont, G. B. Marin and G. F. Froment, Applied catalysis, 24, 53-68(1986).
- 27) J. L. Carter, G. B. McBicker, W. Weissman, W. S. Kmak and J. H. Sinfelt, Applied Catalysis, 3, 327-346(1982)
- 28) Imelik B. Les techniques physiques d'étude des catalyseurs,CNRS-IRSC, 29 (1988)
- 29) James W Robinson, Atomic Absorption Spectroscopy, 1, USA(1975)
- 30) Yvonnick Robert, Diplome d'études approfondies, U.F.R. des sciences fondamentales et appliquées Université de Poitiers, 10 (1996).
- 31) Definición de términos relacionados a catalizadores y catálisis. D3766, ASTM.
- 32) Práctica y conductas en estudios interlaboratorio para determinar la precisión de los métodos de prueba. E691, ASTM.
- 33) Método estándar para la quimisorción de hidrógeno sobre catalizadores Pt/Al₂O₃. D3908-88. ASTM.
- 34) Imelik B. Les techniques physiques d'étude des catalyseurs.CNRS-IRSC, 508 (1988)
- 35) G.J. Blyholder, J. Phys. Chem.,68, 2772 (1964).
- 36) G.J. Blyholder, J. Phys. Chem 79,756 (1975).
- 37) A. A. Solomennikov, Yu A. Lokhov, A. A. daydov and Yu. A. Ryndin, Kinet. Katal., 20,714 (1979).

- 38) R. G. Greenler, K. D. Burch, K. Kretzchmar, R. Klauser, A. M. Bradshaw and B. E. Hayden, *Surface Science*, 152/153, 338.(1985).
- 39) M. J. Kappers and J.H. Van der Maas, *Catal. Lett.*, 10, 365 (1991)
- 40) A. Crossley and D.A. King, *Surface Science*, 68,528 (1977)
- 41) F. Stoop, F.J.C.M. Toolenaar and V. Ponc, *Journal of catálisis*, 73, 50 (1982)
- 42) L. C. de Ménorval. A Chaqroune, B Coq. and F. Figueras, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93(20), 3715-3720 (1997).
- 43) a) L.H. Little, *Infrared Spectra of adsorbed Species*, academic press, New York, 1966:
b) M. L. Hair, *Infrared Spectroscopy in surface chemistry*, Decker, New York, 1967.
- 44) A. Palazov, G. Kadinov and D. Shopov, *Comun. Dep. Chem. Bulg. Acad. Sci.* 6, 553 (1973).
- 45) A. Palazov, *J. Catal.*, 30, 13 (1973)
- 46) M. Primet, J.M. Basset, M.V. Mathieu and M.J. Prettre, *J. Catal.* 20, 213 (1973)
- 47) A.G.T.M. Bastein, F.J.C.M. Toolenaar and V. Ponc, *J. Catal.* 90, 88 (1984)
- 48) J.R. Anderson, K.C. Pratt, *Introduction to characterization and Testing of Catalysts*, academic press, 1985.
- 49) Luis Javier Alvarez, Jean Paul Jacobs, Javier Fernández Sanz and José Antonio Odriozola, *Solid State Ionics*, 95, 79, (1997)

50) H. Shaper, E. B. M. Doesburg and L. L. Van Reijen, *Applied Catalysis*, 7, 219 (1983)

51) M. J. Capitán y col, *J. phys chem*, 99, 4660 (1995).

52) F. Oudet, A. Vejux and P. Courtine, *Applied Catalysis*, 50, 80 (1989)

53) Alessandro Trovarelli, *Catalysis reviews* 4, 507, (1996)

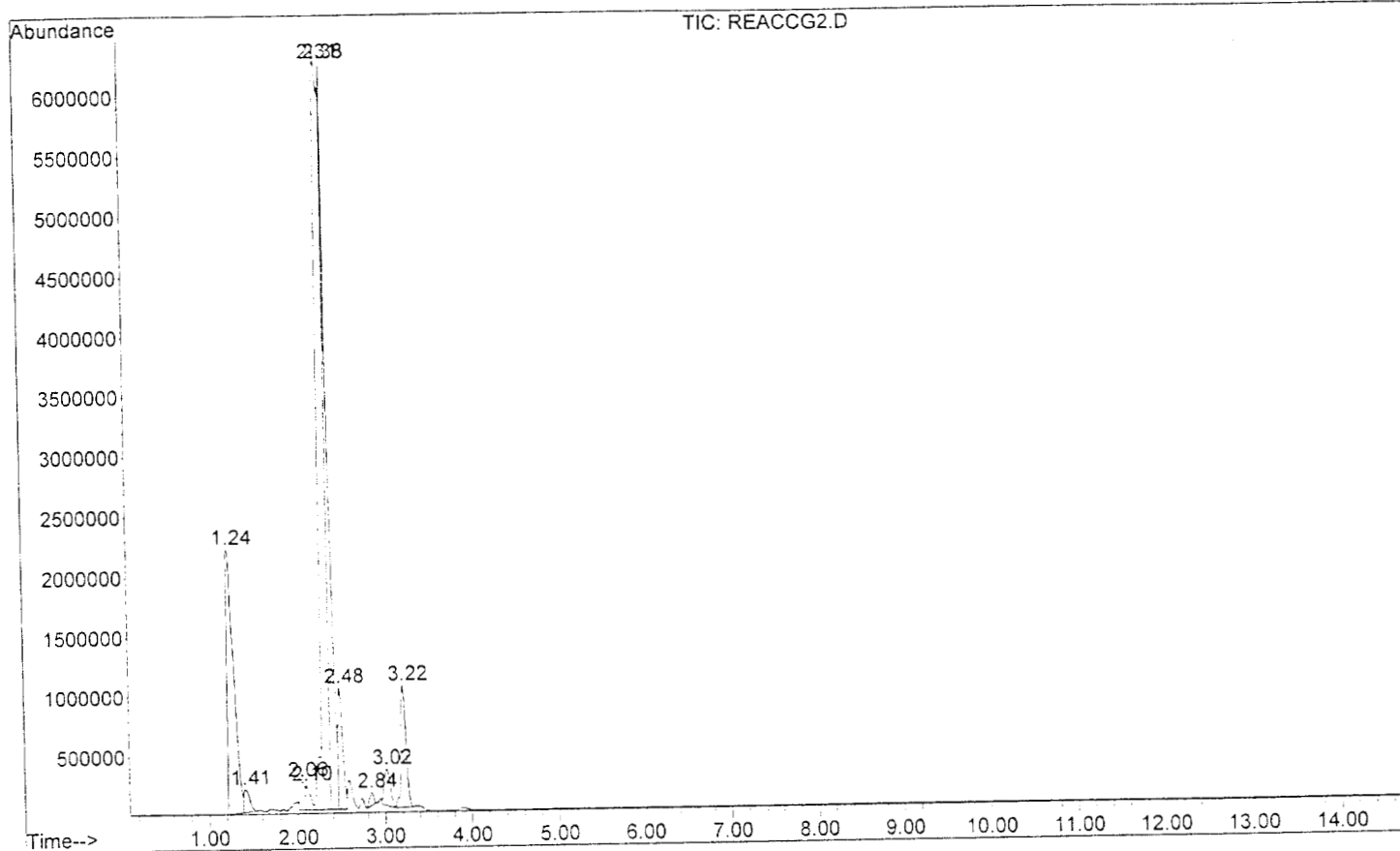
ANEXO 1

En este anexo se presentan los espectros de masas obtenidos en el cromatógrafo de gases acoplado a un espectrometro de masas de la reacción de n-heptano a 490°C y 1 atmósfera de los catalizadores:

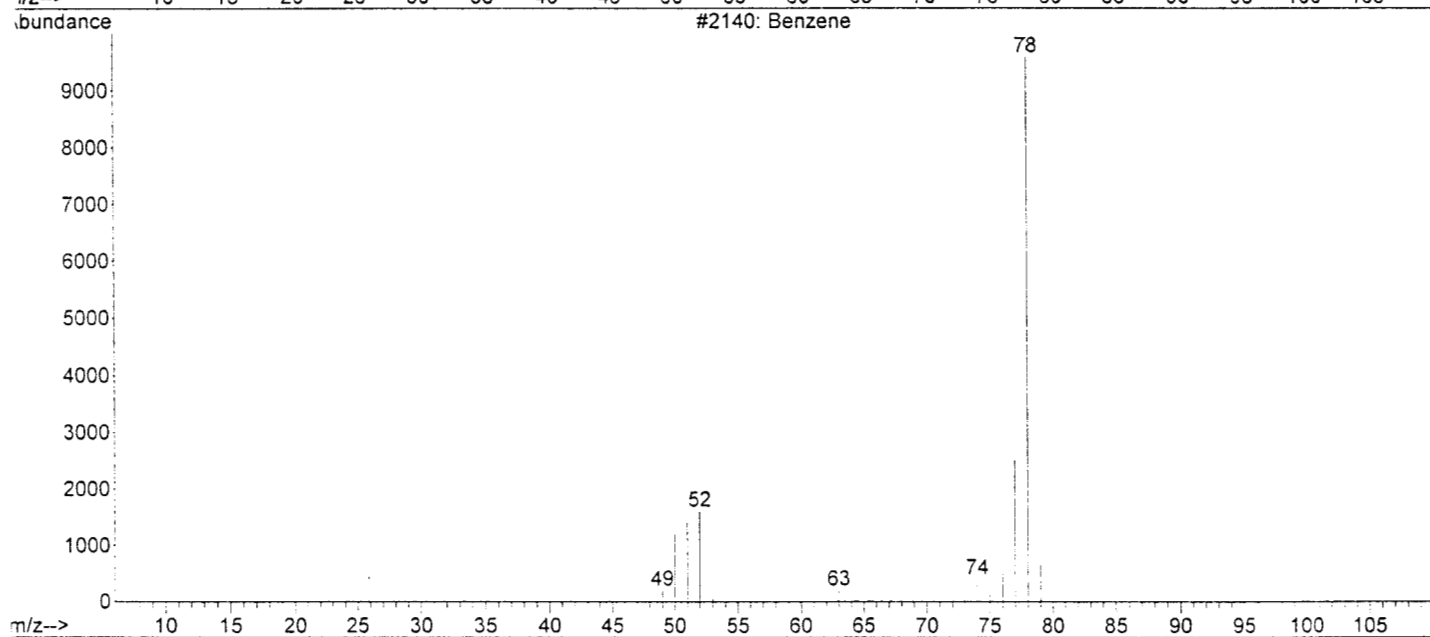
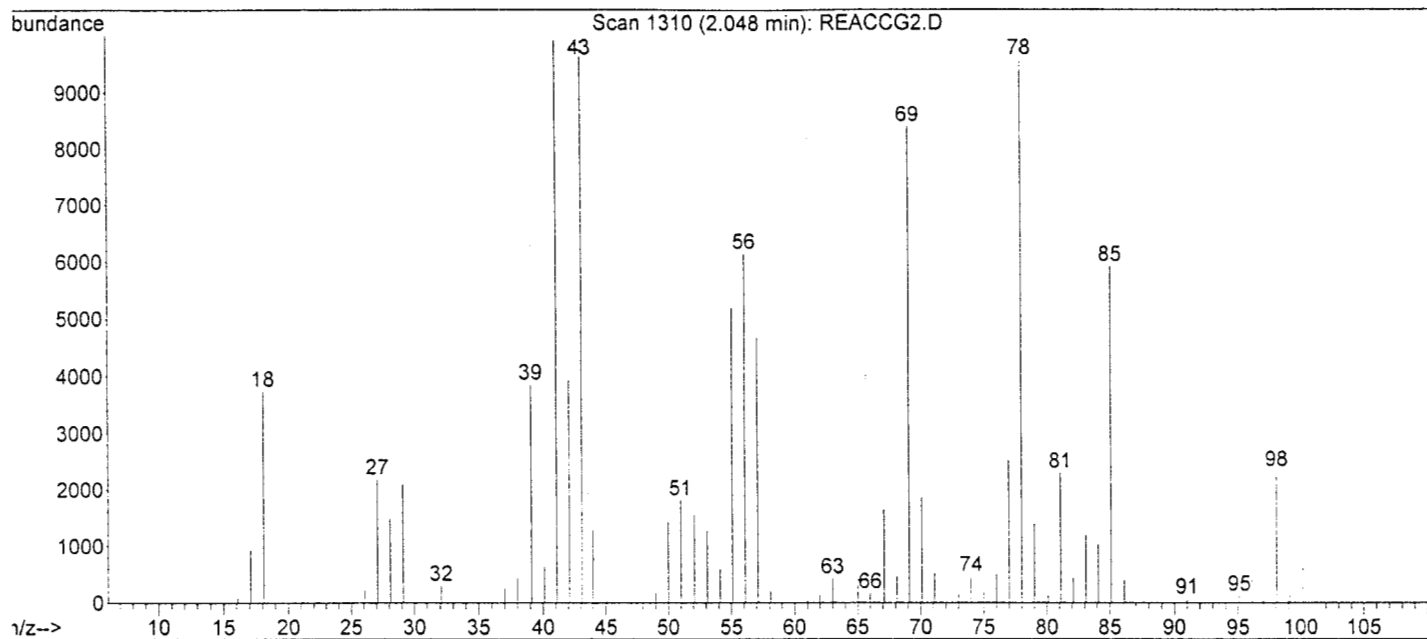
- G2 Pt/ γ -Al₂O₃, identificados como REACCG2.D,
- G7 Pt-Pb/ γ -Al₂O₃ identificados como IDPREG7.D y,
- del catalizador industrial Pt-Re Ind1 identificados como IDPT-RE.D.

Cabe hacer mención que el espectro de masas superior corresponde al obtenido al inyectar la muestra en el cromatógrafo y el espectro inferior corresponde al de la biblioteca que contiene el equipo y que nos sirve para identificar los productos de reacción.

File : C:\HPCHEM\1\DATA\REACCG2.D
Operator : gilberto torres
Acquired : 6 Aug 1998 17:01 using AcqMethod REFC7
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: reformation c7
Misc Info :
Vial Number: 1



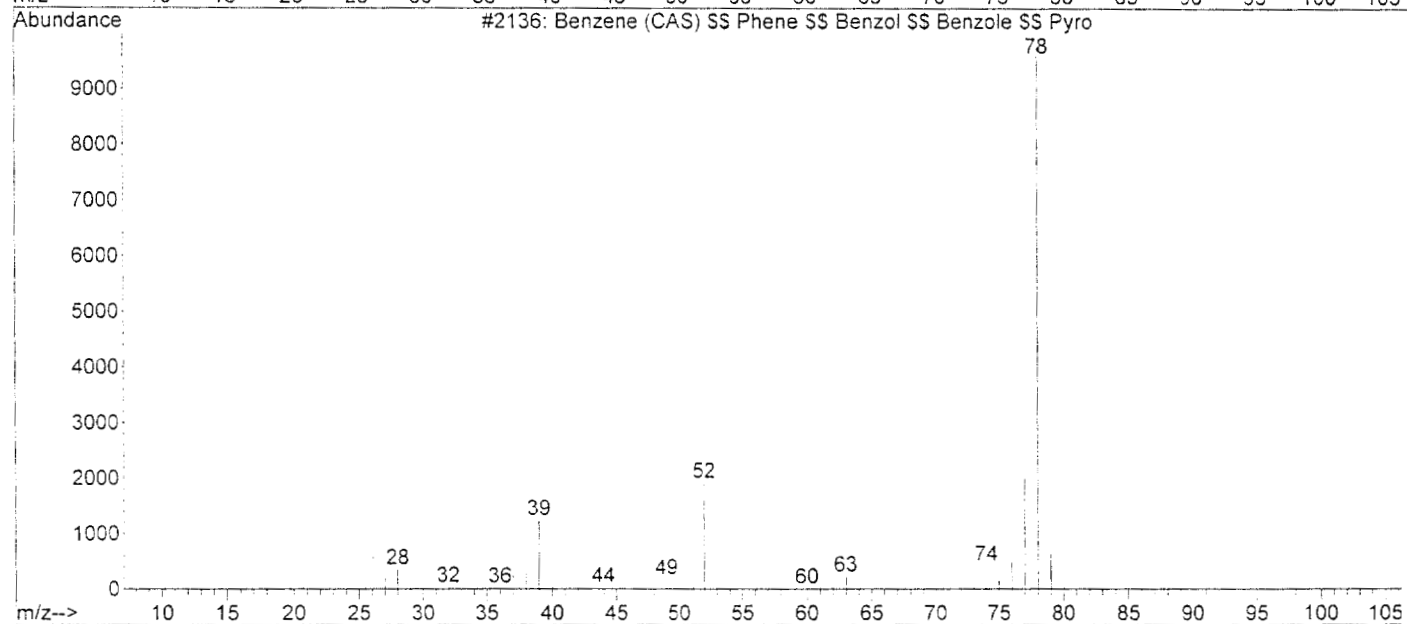
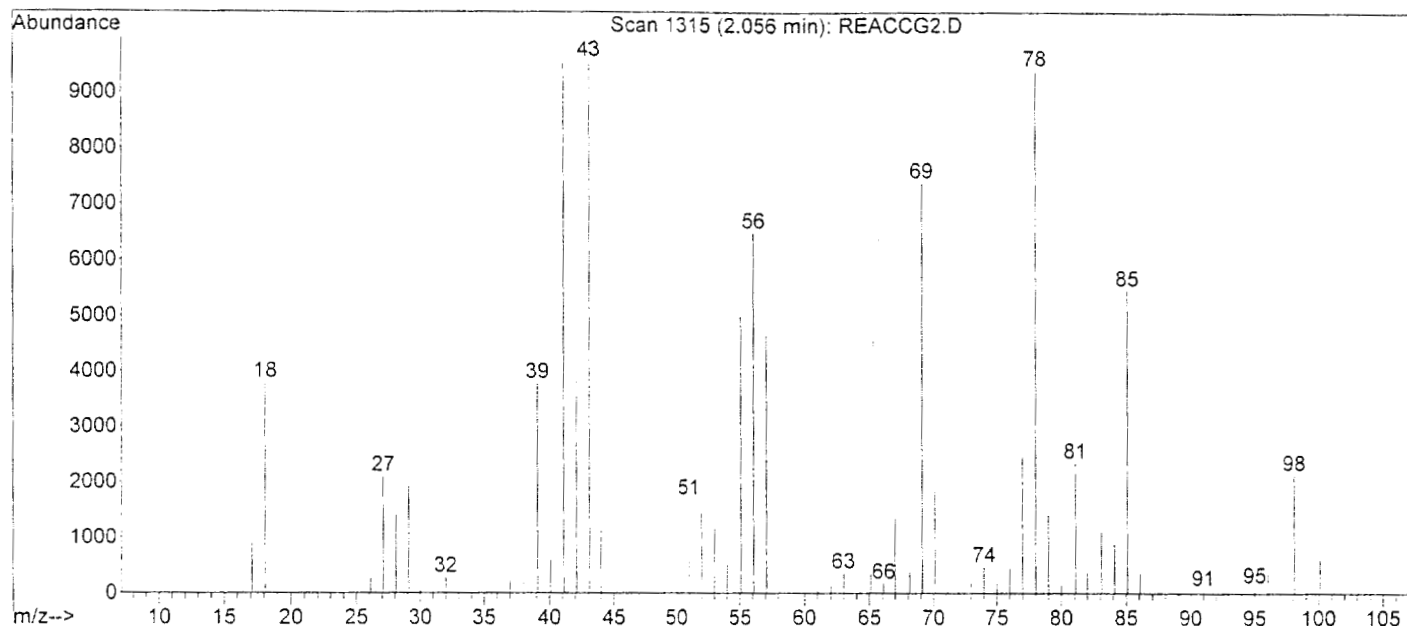
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 64
D : Benzene



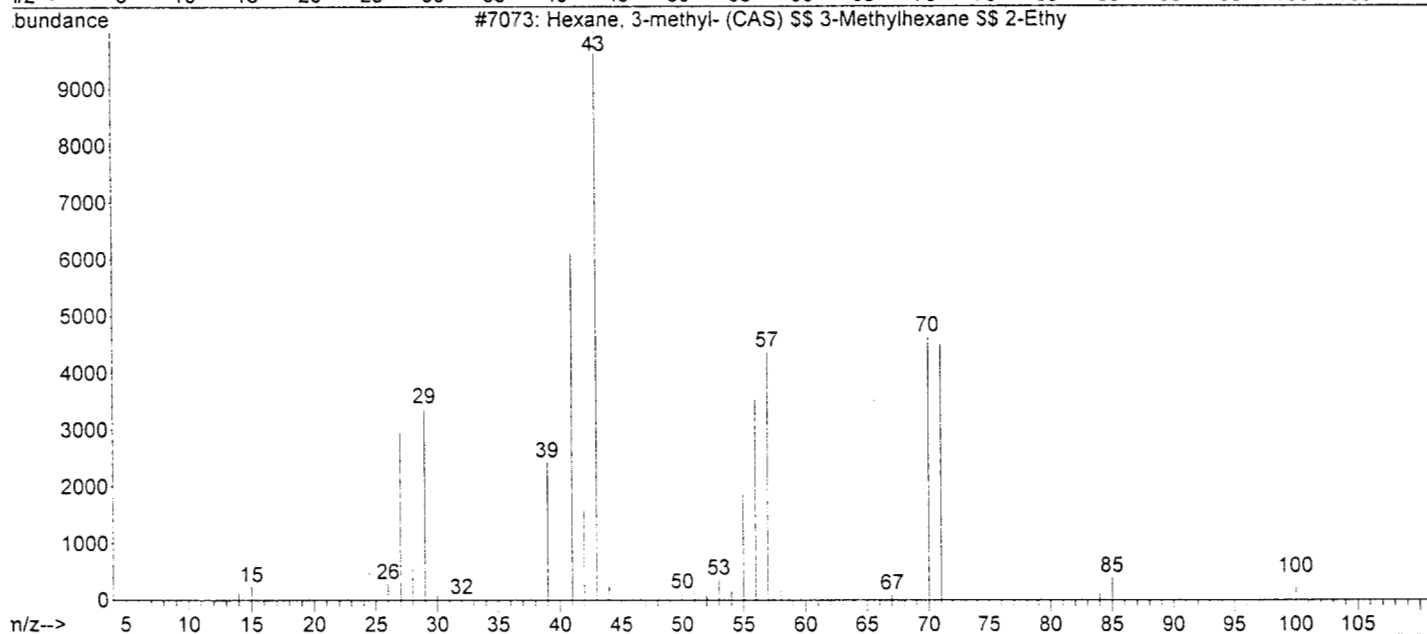
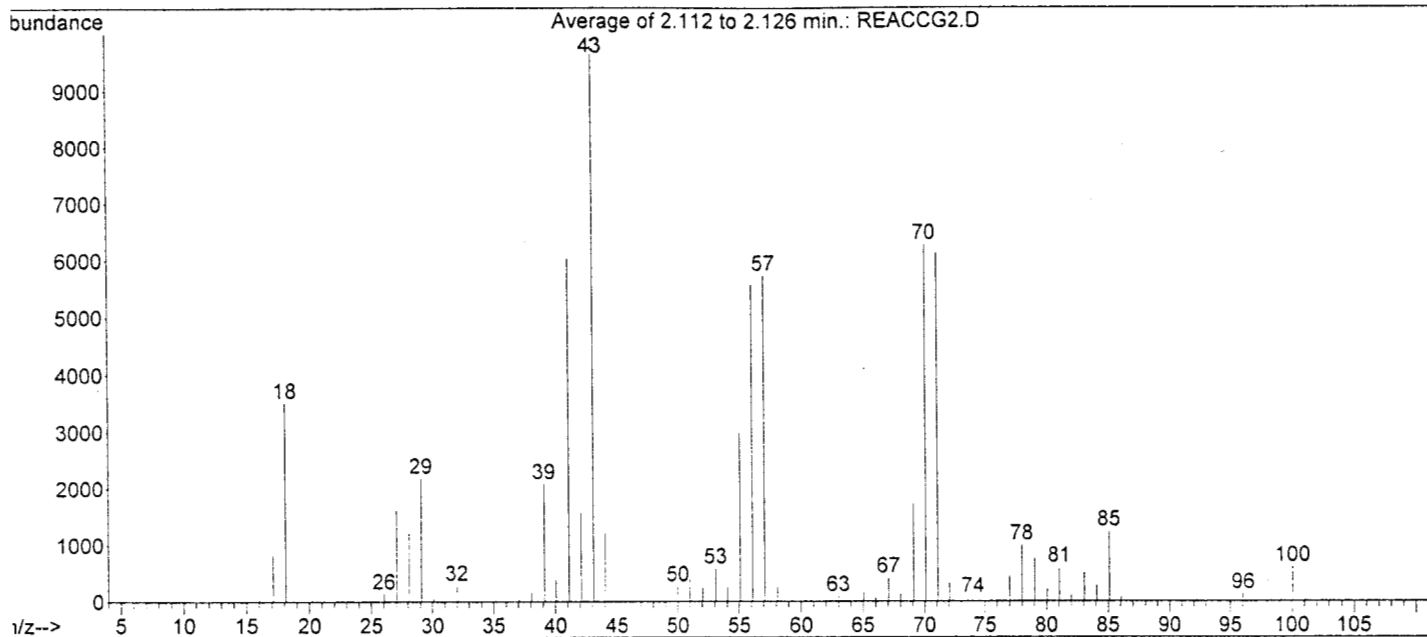
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 55

ID : Benzene (CAS) \$\$ Phene \$\$ Benzol \$\$ Benzole \$\$ Pyrobenzol \$\$ [6]Annul
e \$\$ Pyrobenzole \$\$ Coal naphtha \$\$ Phenyl hydride \$\$ Cyclohe



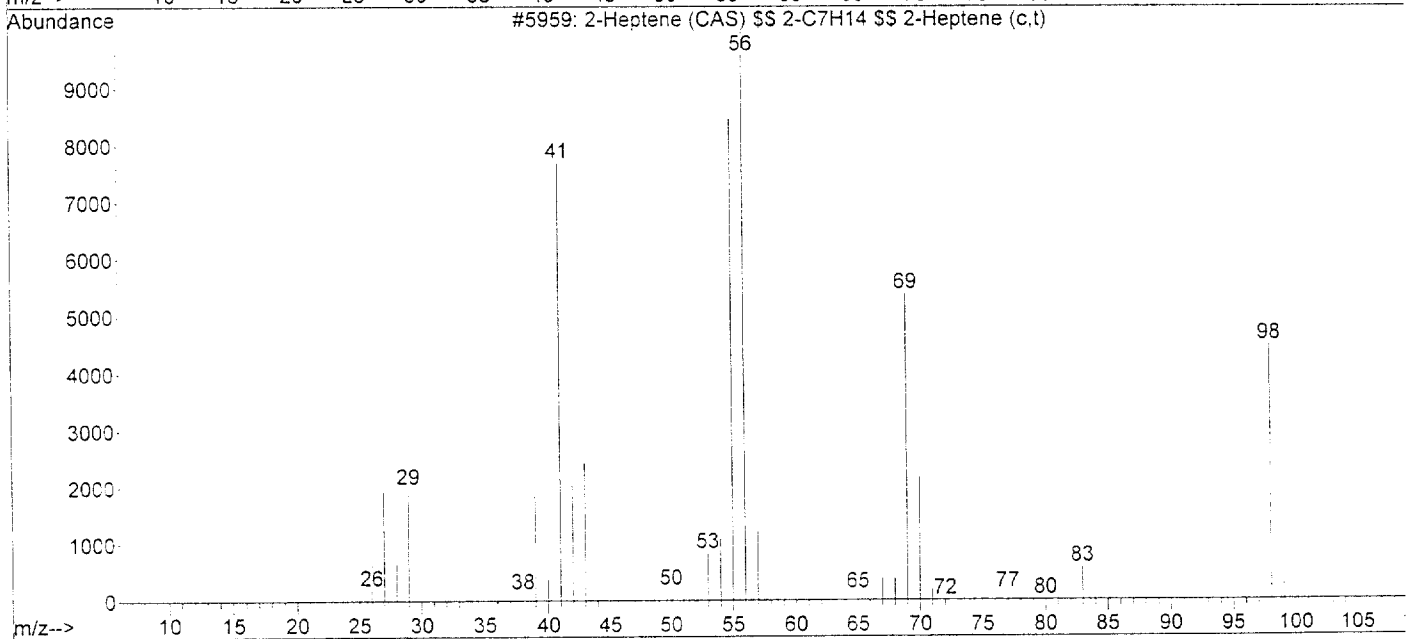
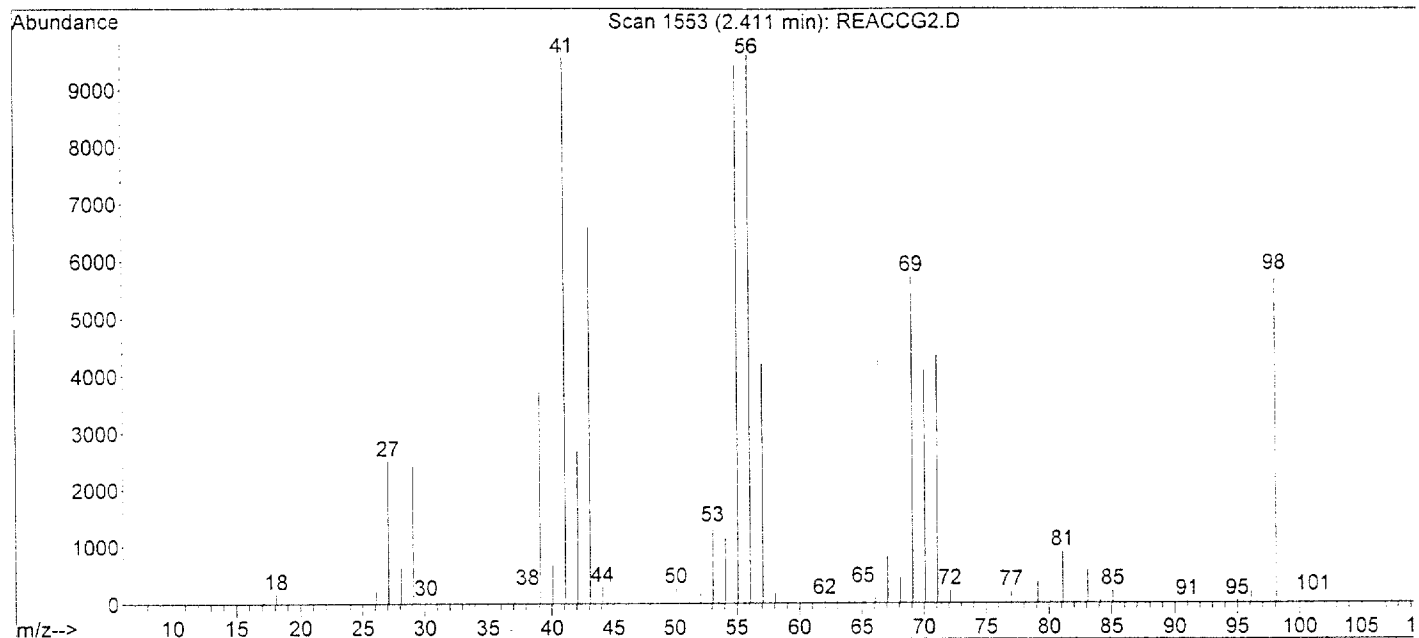
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 93
D : Hexane, 3-methyl- (CAS) \$\$ 3-Methylhexane \$\$ 2-Ethylpentane



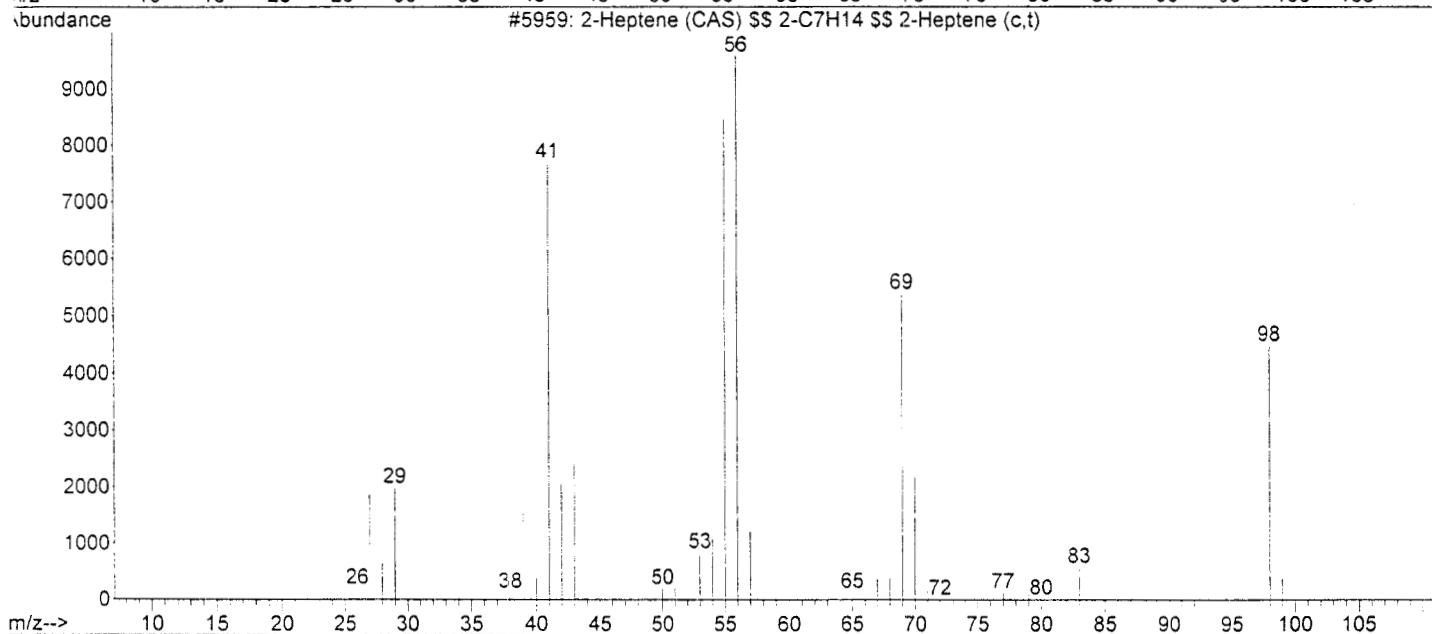
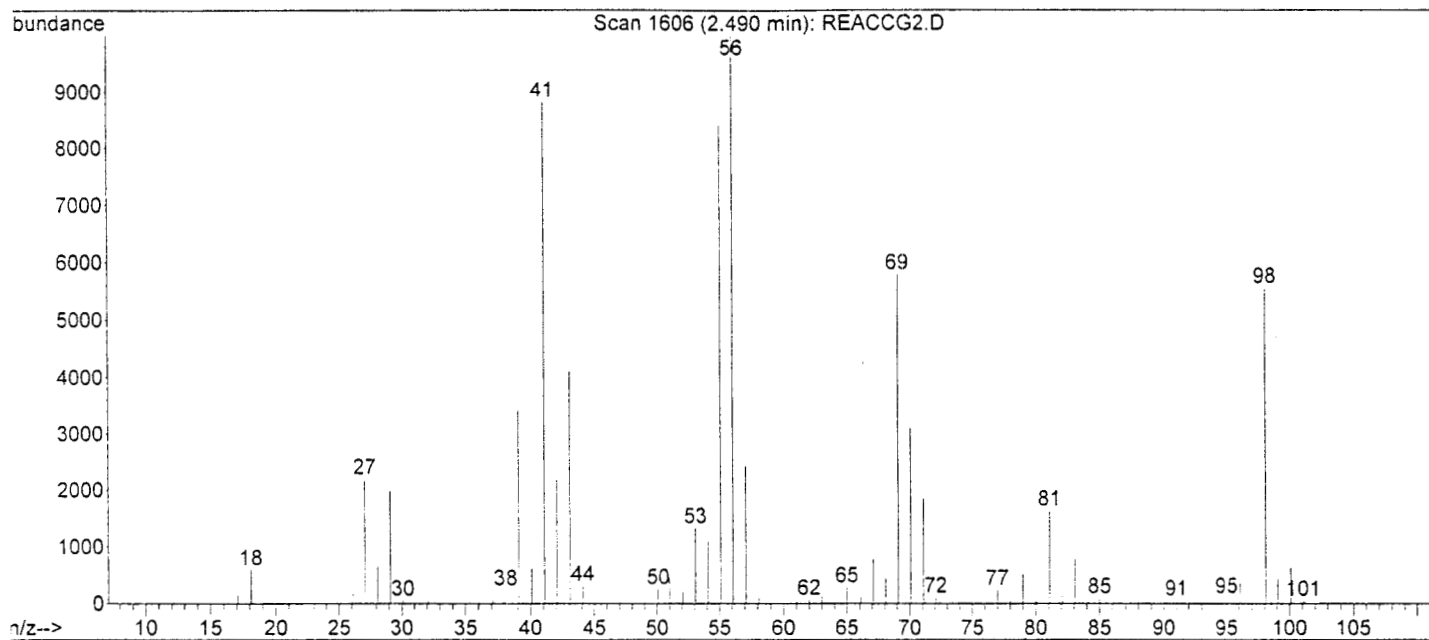
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 95

ID : 2-Heptene (CAS) \$\$ 2-C7H14 \$\$ 2-Heptene (c,t)



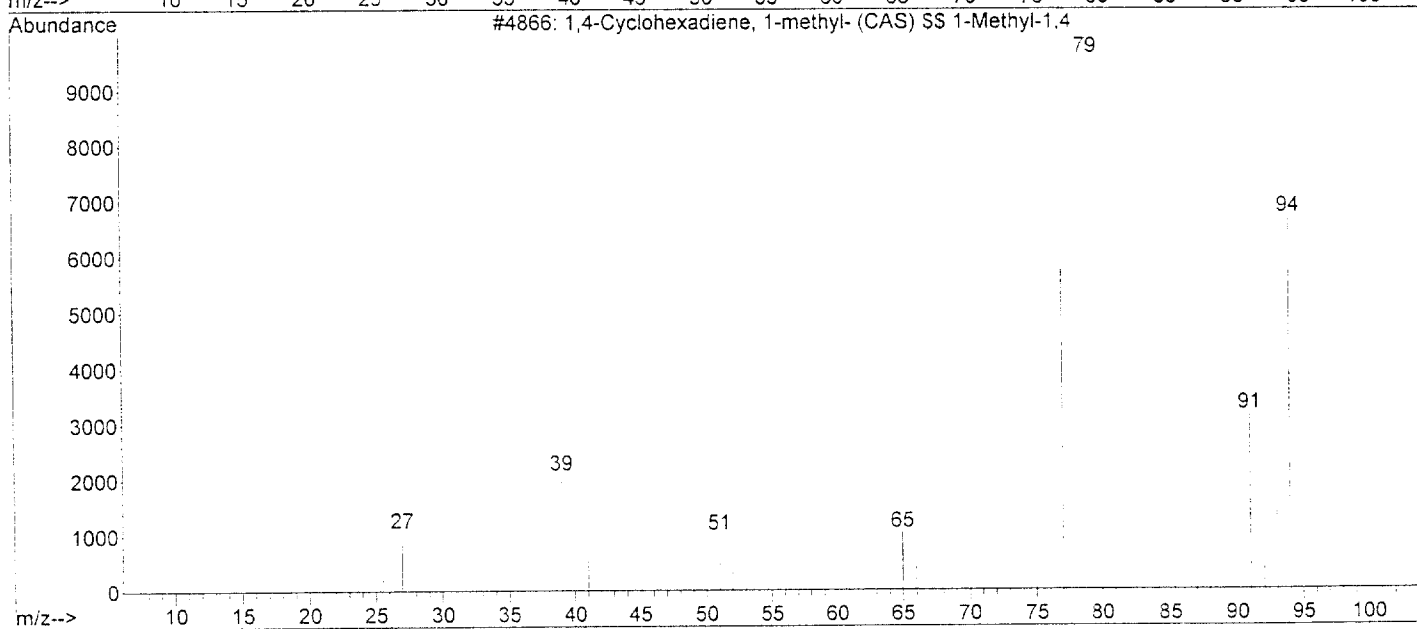
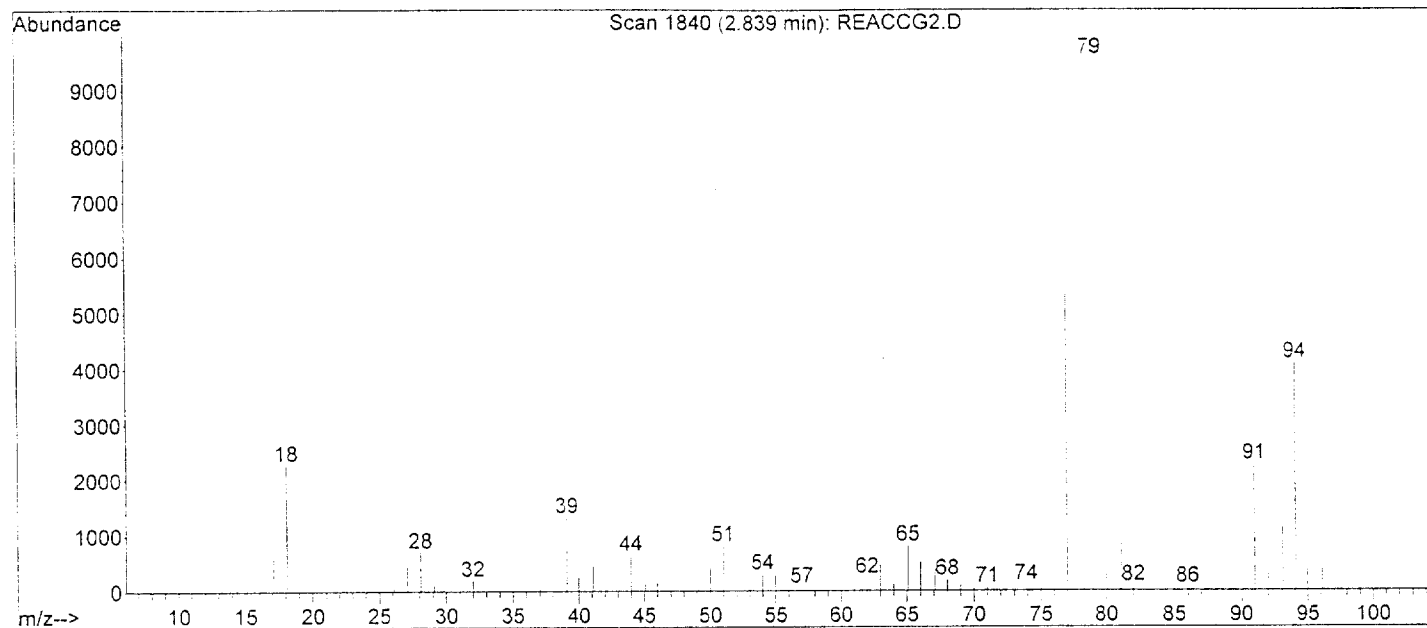
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 96
D : 2-Heptene (CAS) \$\$ 2-C7H14 \$\$ 2-Heptene (c,t)



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 93

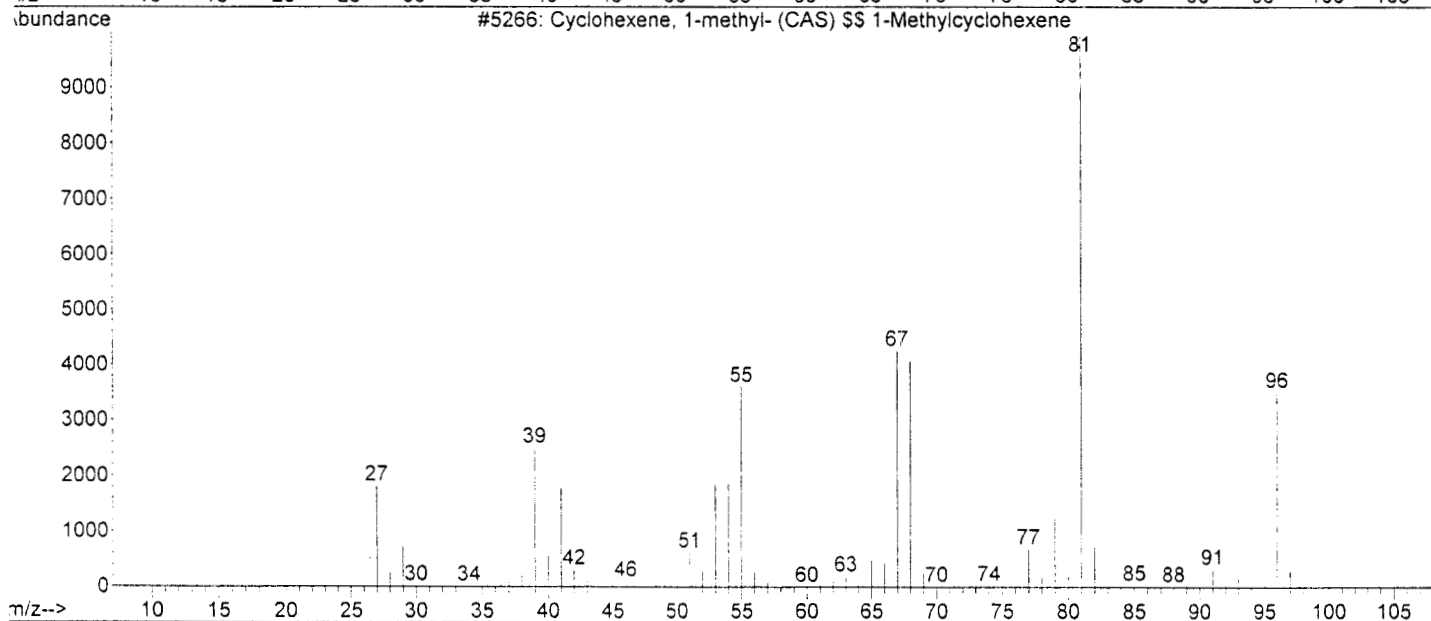
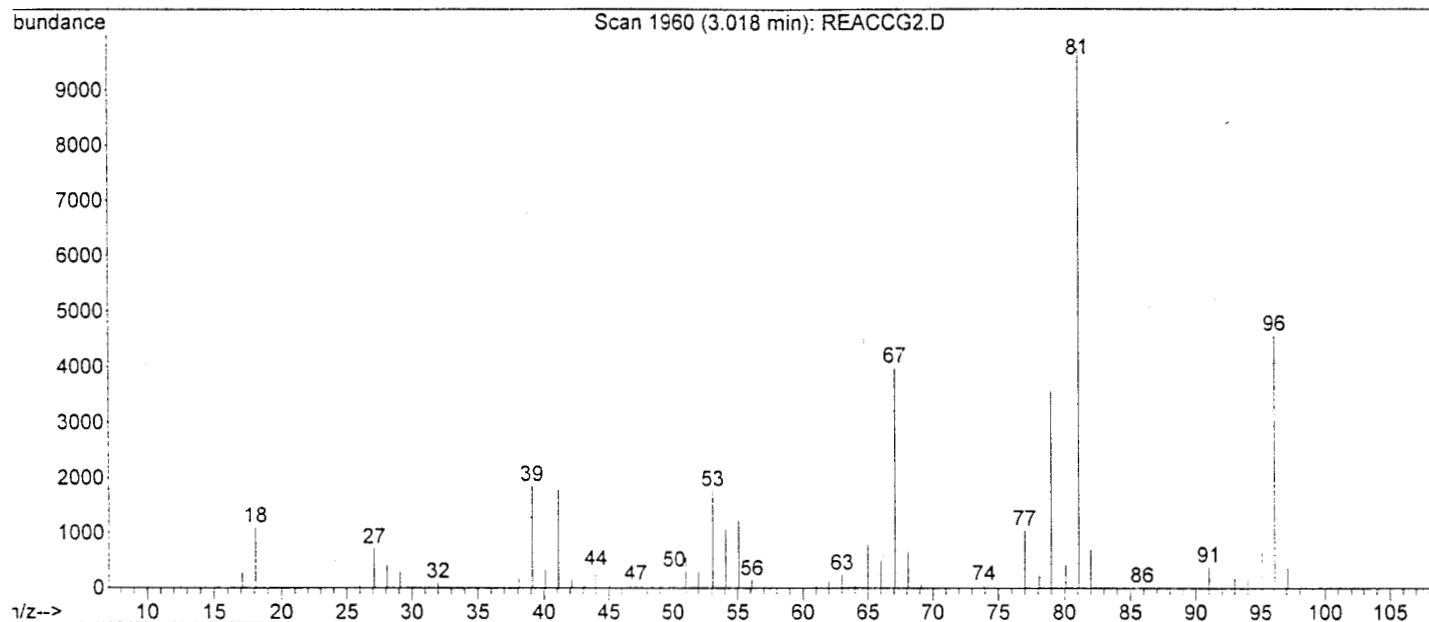
ID : 1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl- (CAS) \$\$ 1-Methyl-1,4-cyclohexadiene \$\$
5-Dihydrotoluene



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 90

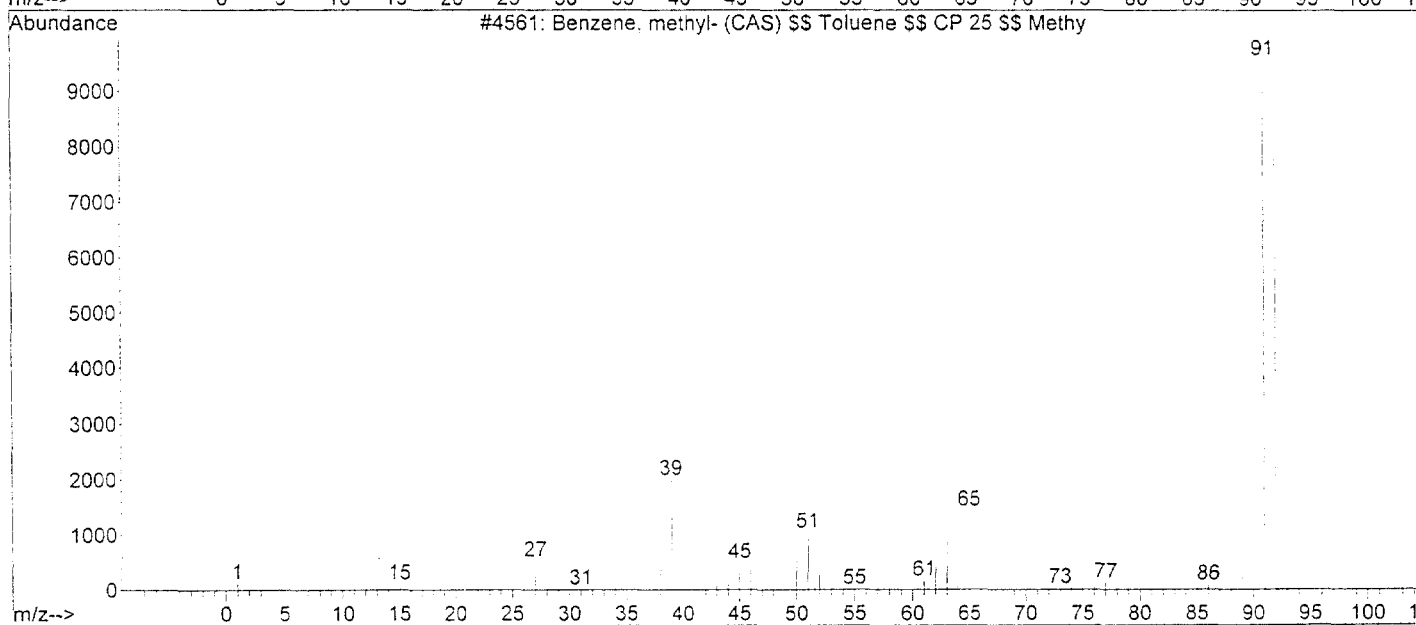
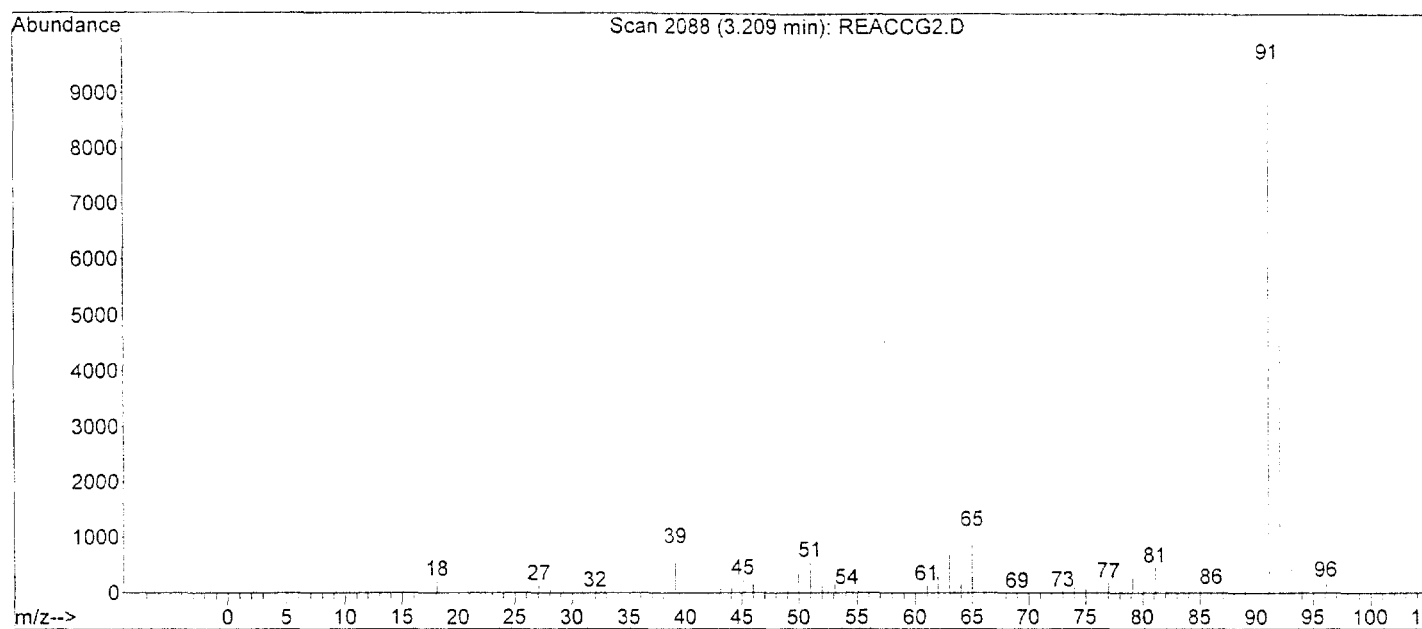
D : Cyclohexene, 1-methyl- (CAS) \$\$ 1-Methylcyclohexene \$\$ 1-METHYL-CYCLOHE
XENE \$\$.alpha.-Methylcyclohexene \$\$ 1-Methylcyclohex-1-ene \$



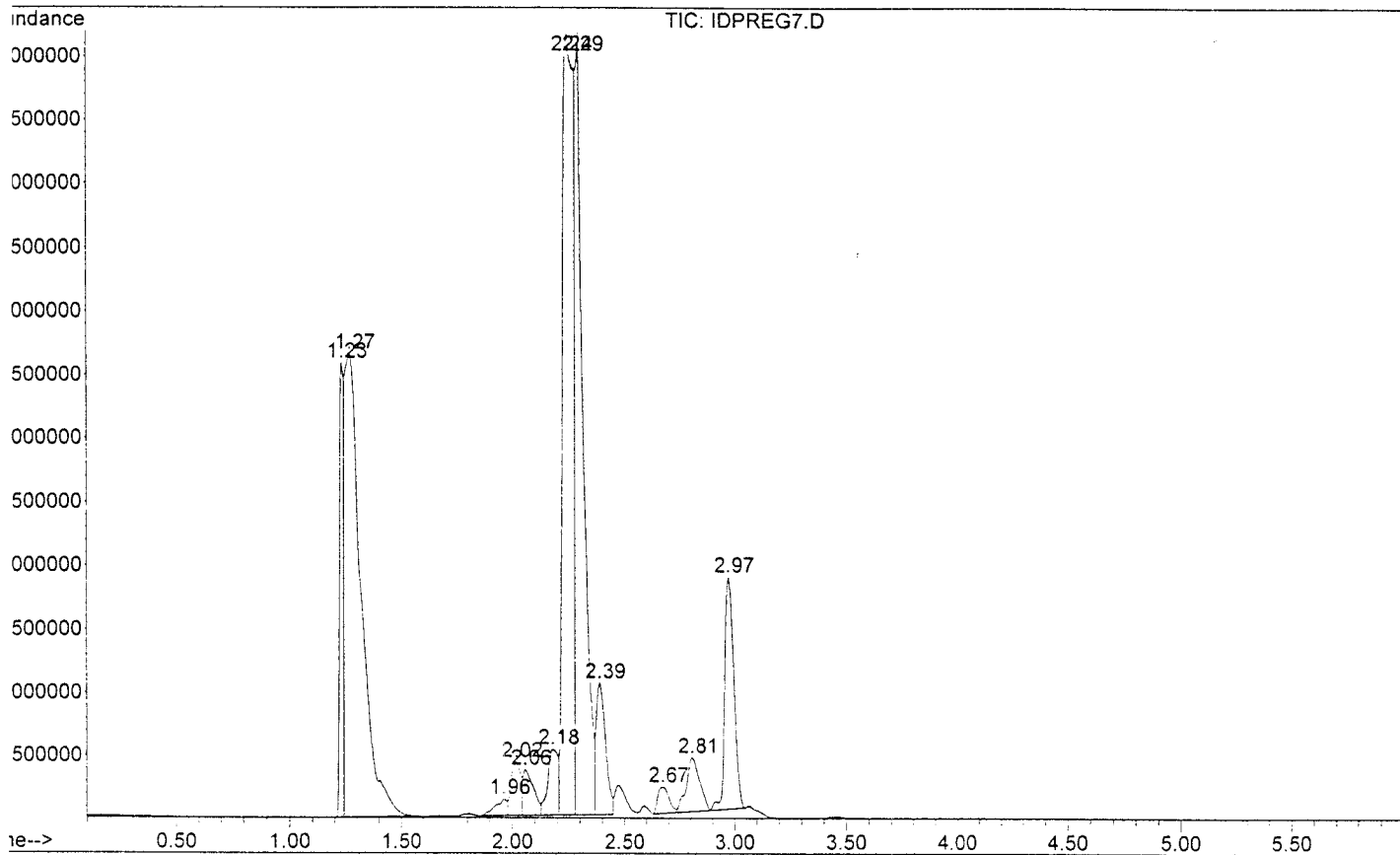
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 93

ID : Benzene, methyl- (CAS) \$\$ Toluene \$\$ CP 25 \$\$ Methylbenzene \$\$ Toluol
\$ Methacide \$\$ Antisal 1a \$\$ Methylbenzol \$\$ Phenylmethane \$\$



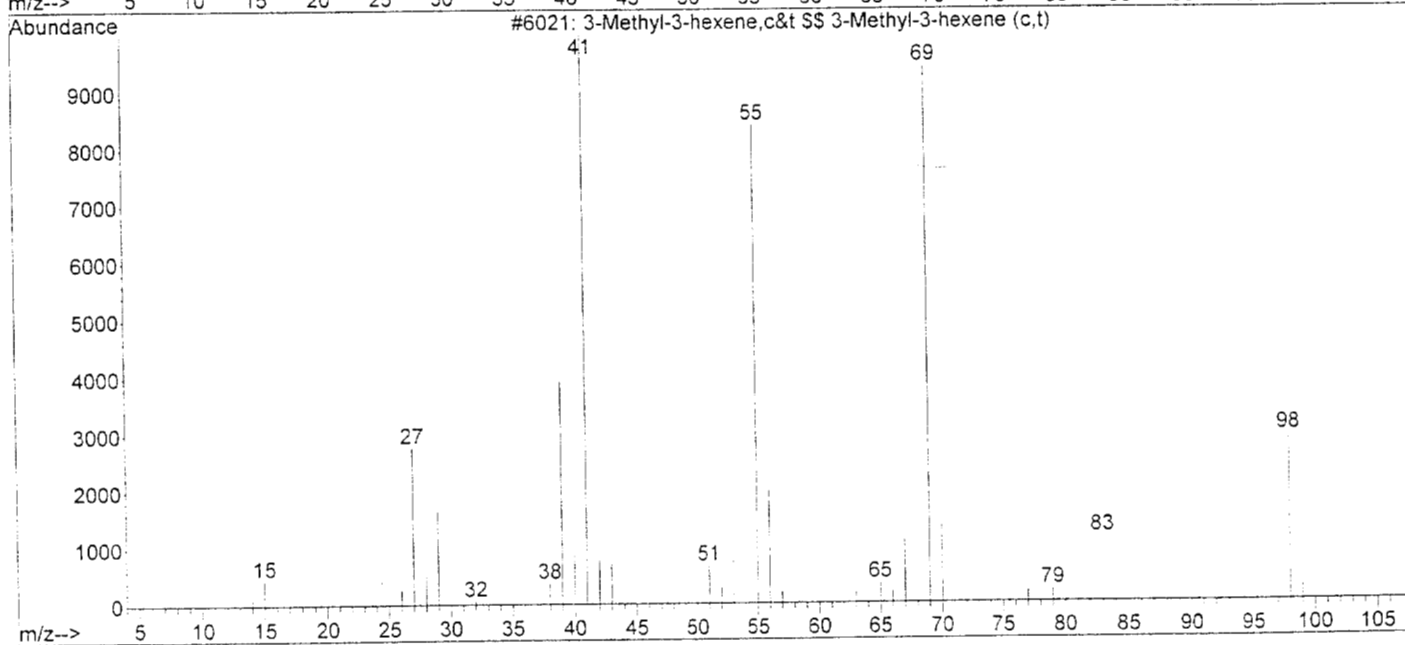
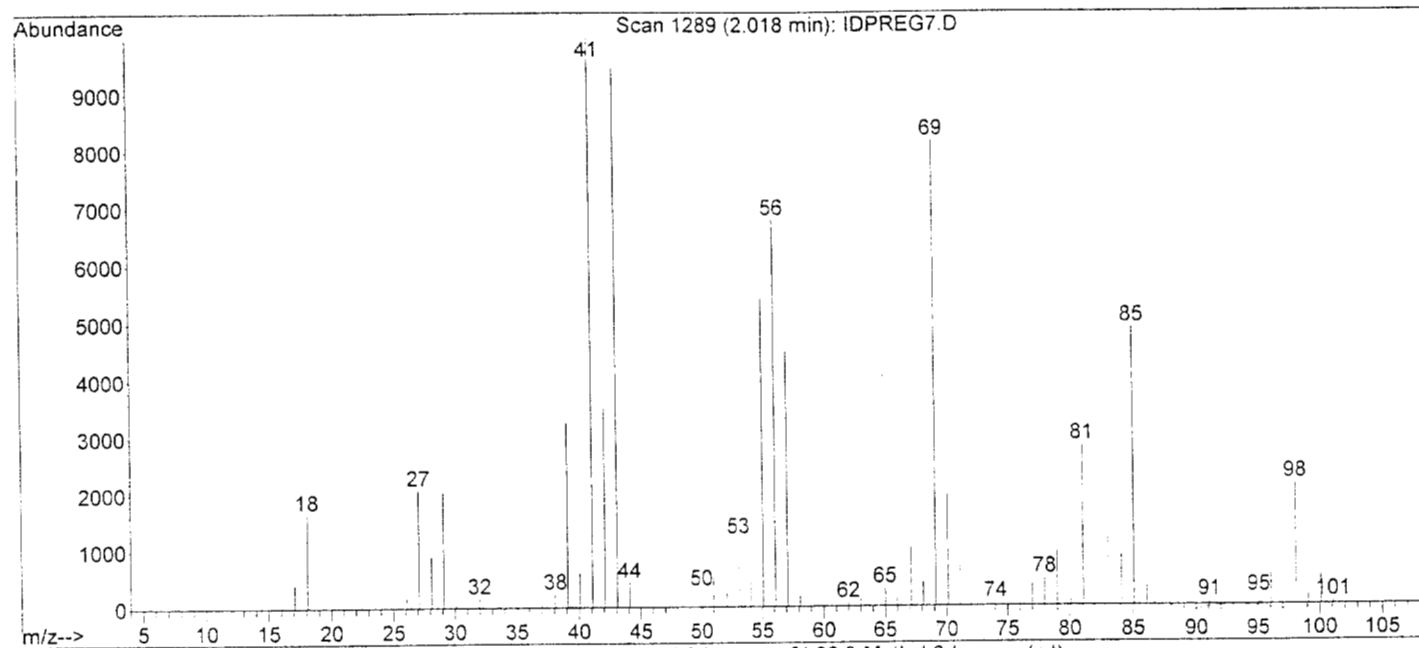
: C:\HPCHEM\1\DATA\IDPREG7.D
tor : GILBERTO TORRES
red : 7 Aug 1998 16:48 using AcqMethod REFC7
ument : GC/MS Ins
e Name: REFORMACION DE C7 CON G7
Info :
Number: 1



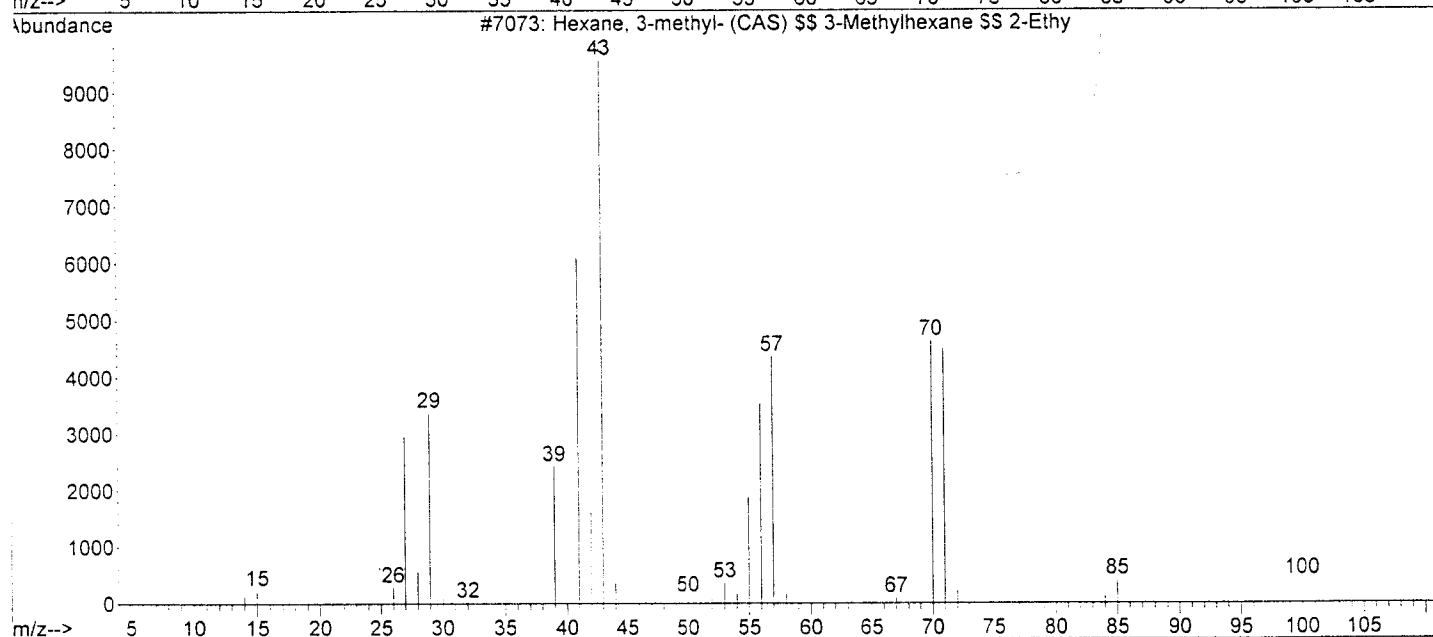
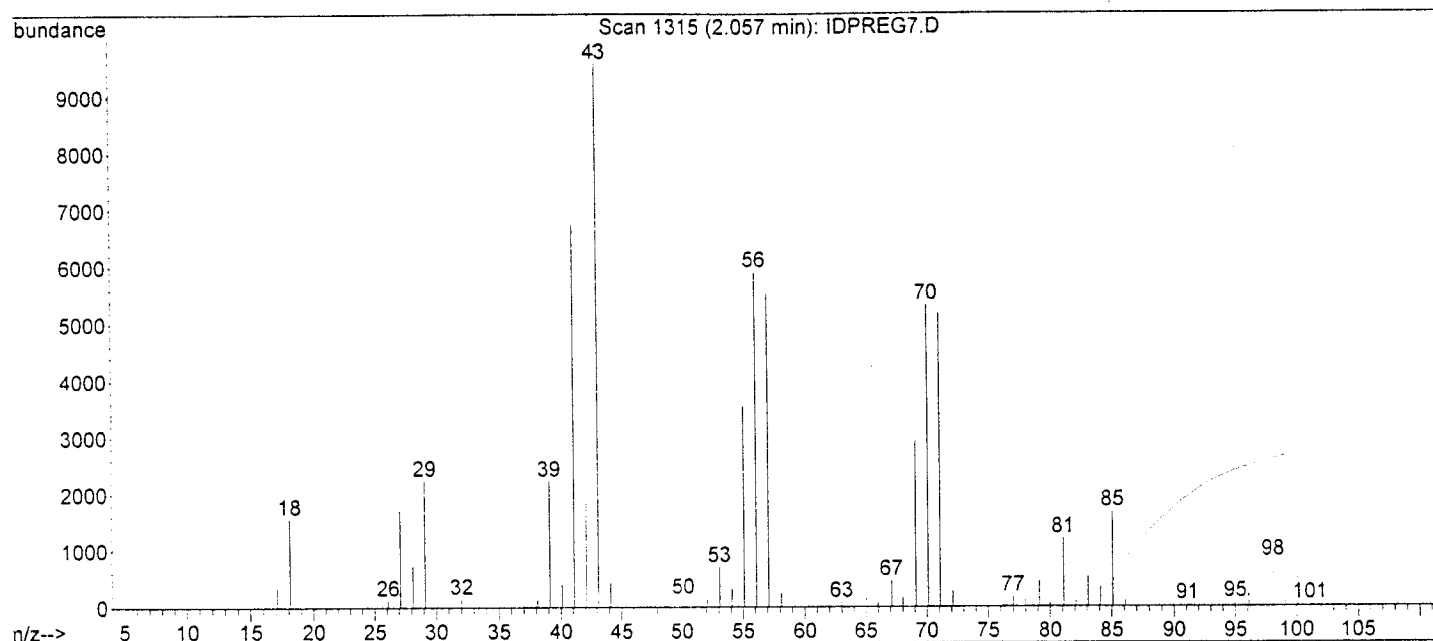
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 86

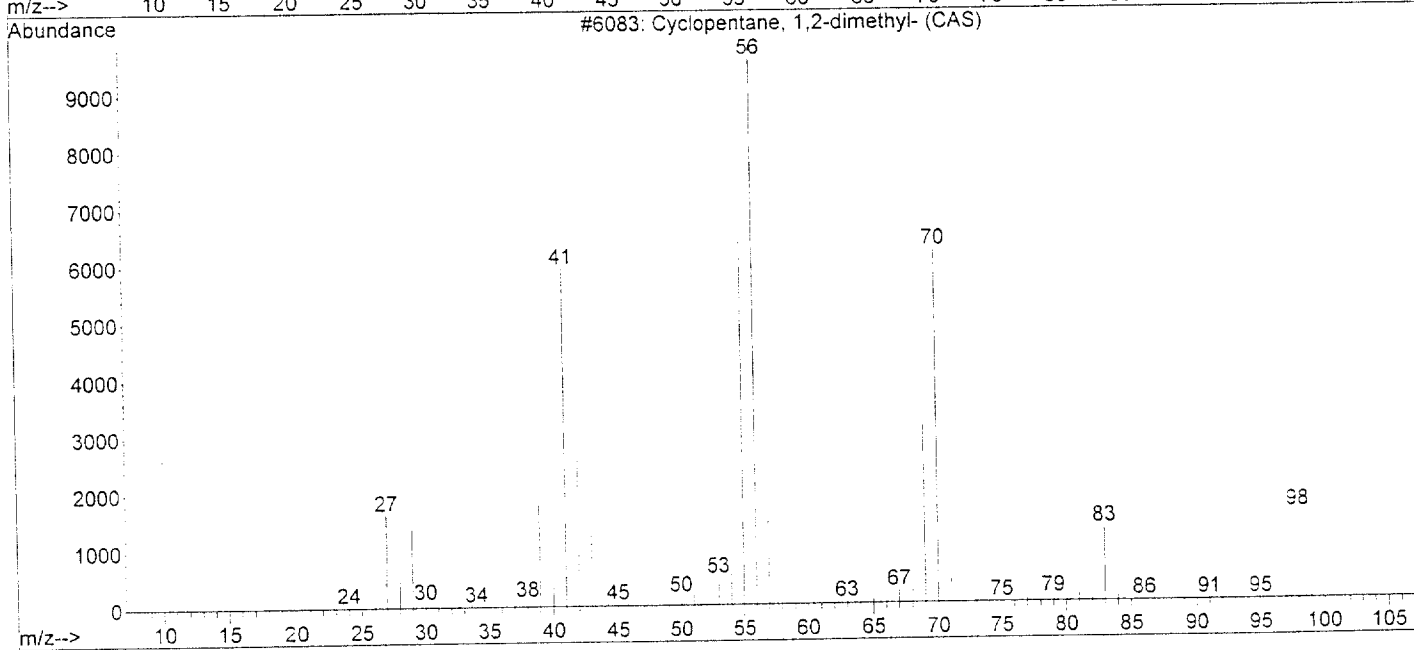
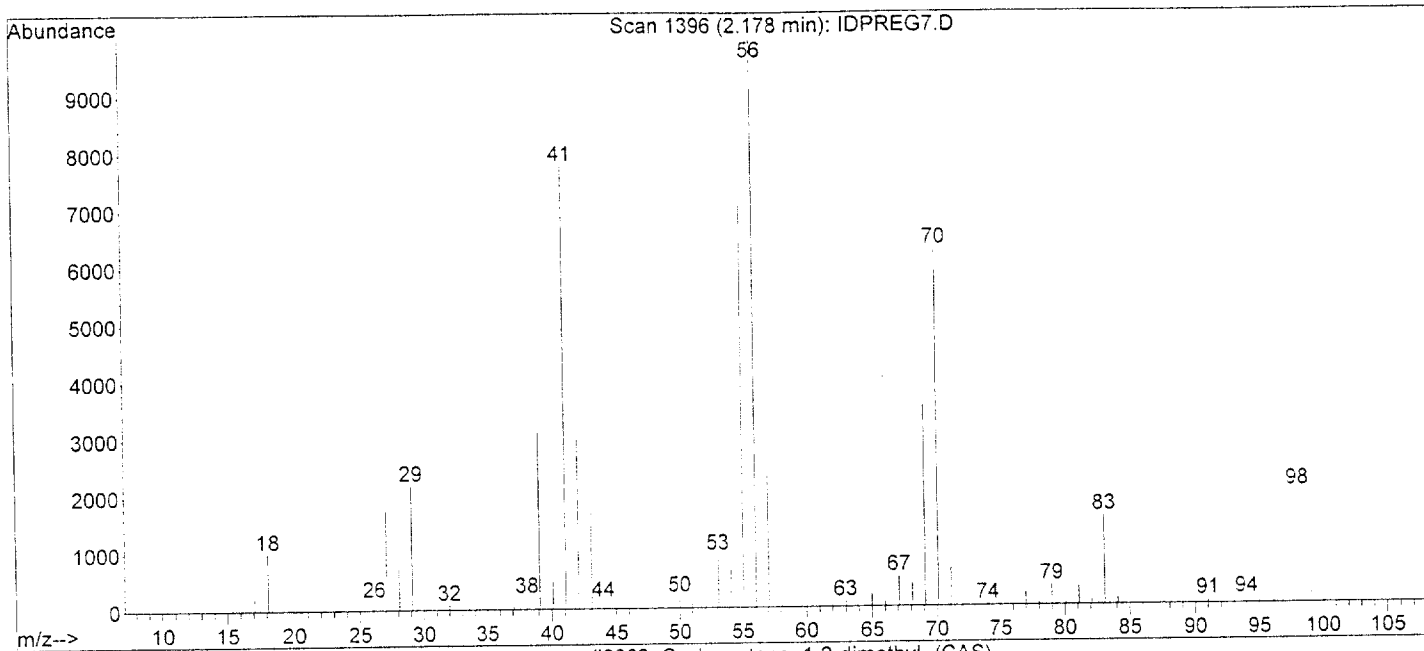
ID : 3-Methyl-3-hexene,c&t \$\$ 3-Methyl-3-hexene (c,t)



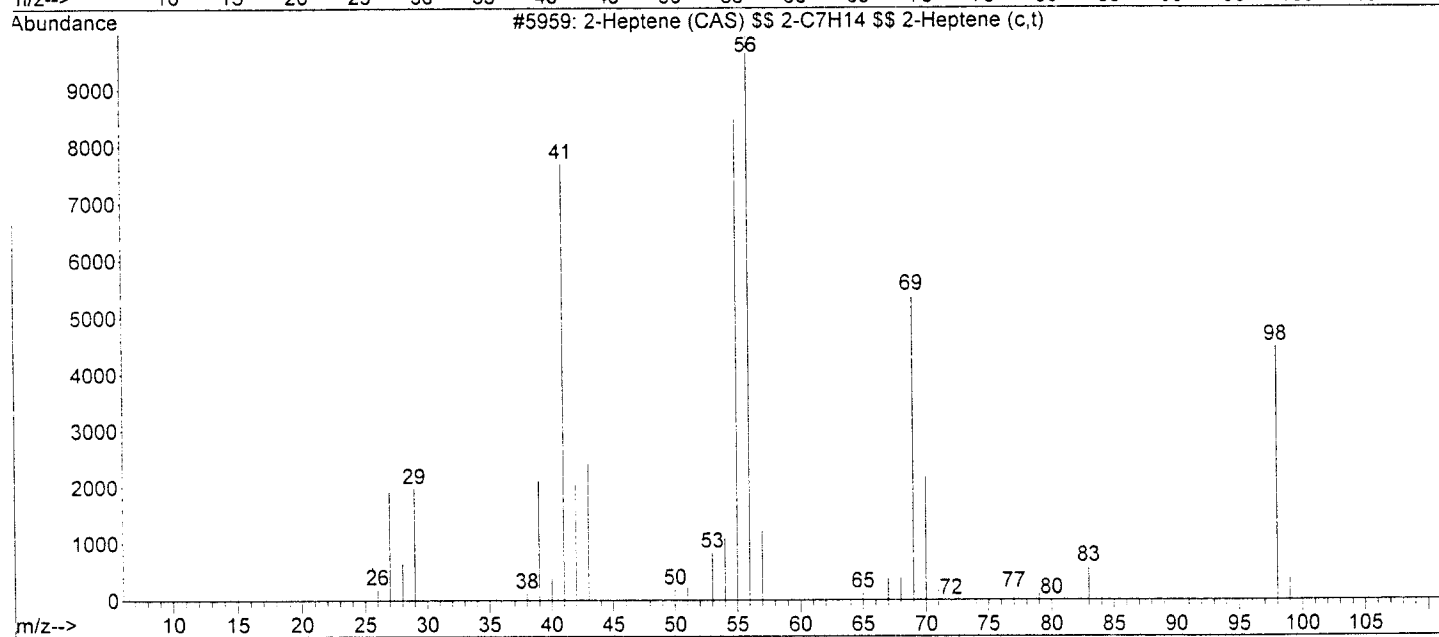
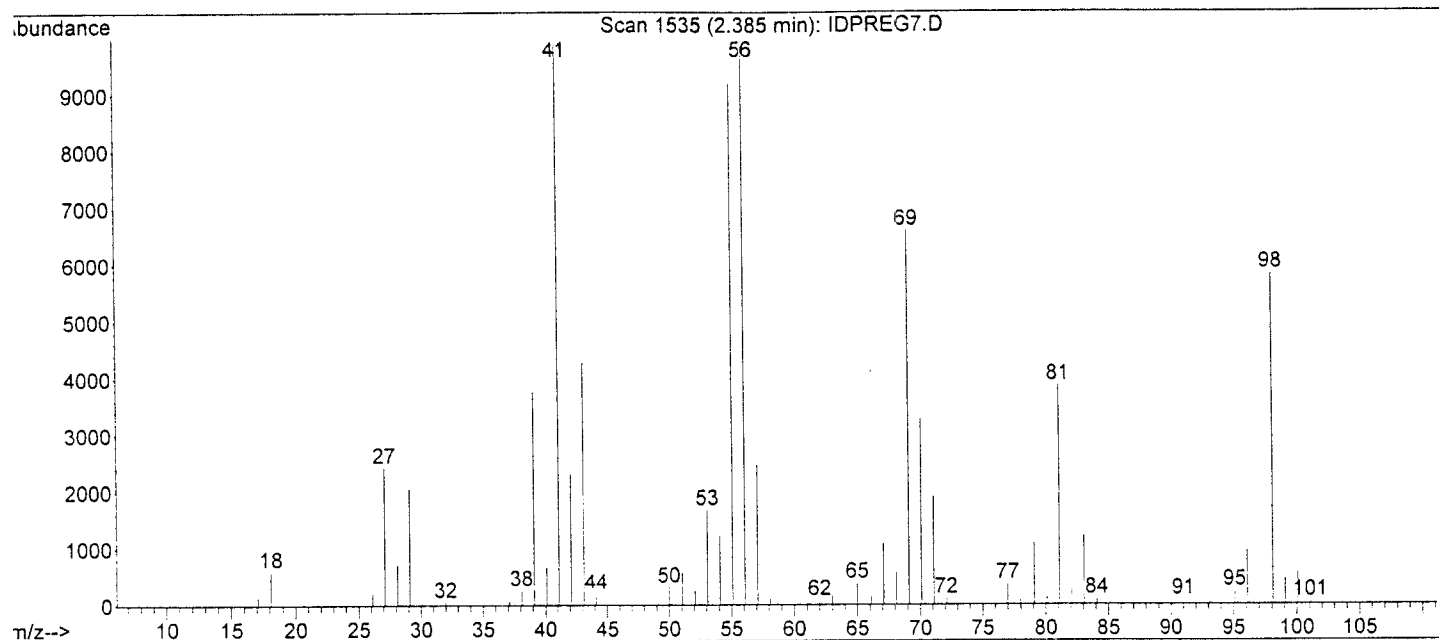
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 76
D : Hexane, 3-methyl- (CAS) \$\$ 3-Methylhexane \$\$ 2-Ethylpentane



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 95
ID : Cyclopentane, 1,2-dimethyl- (CAS)



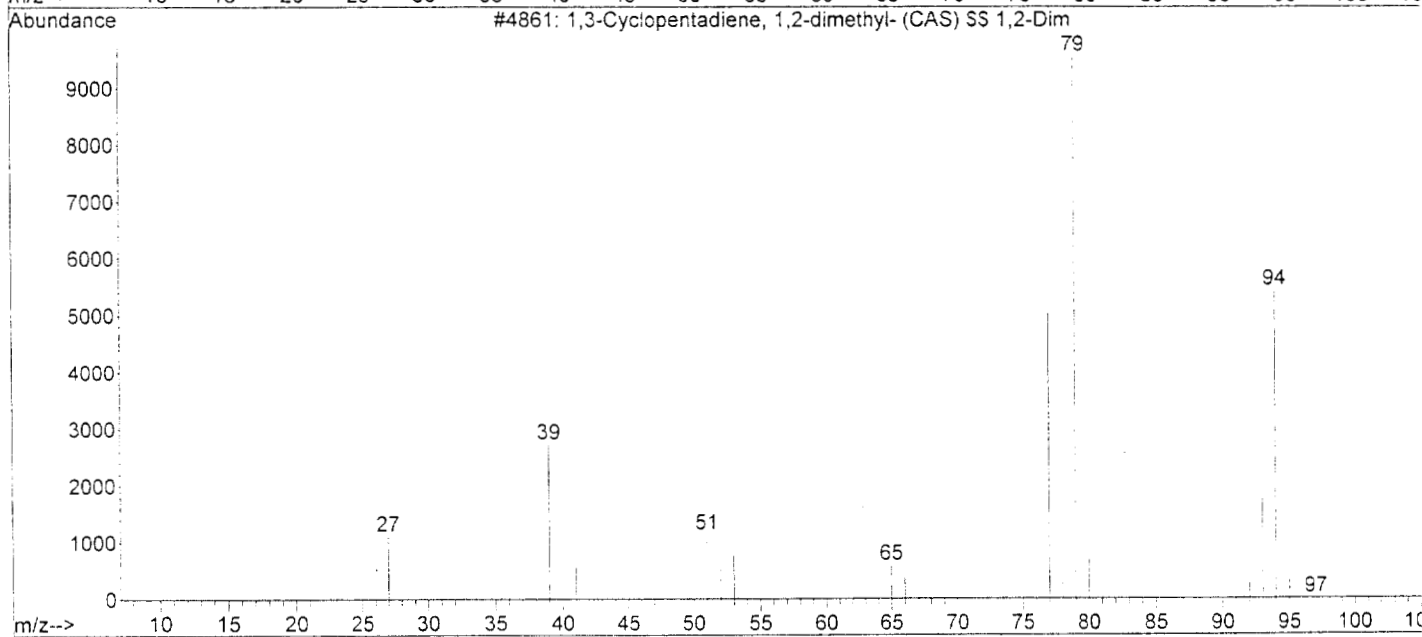
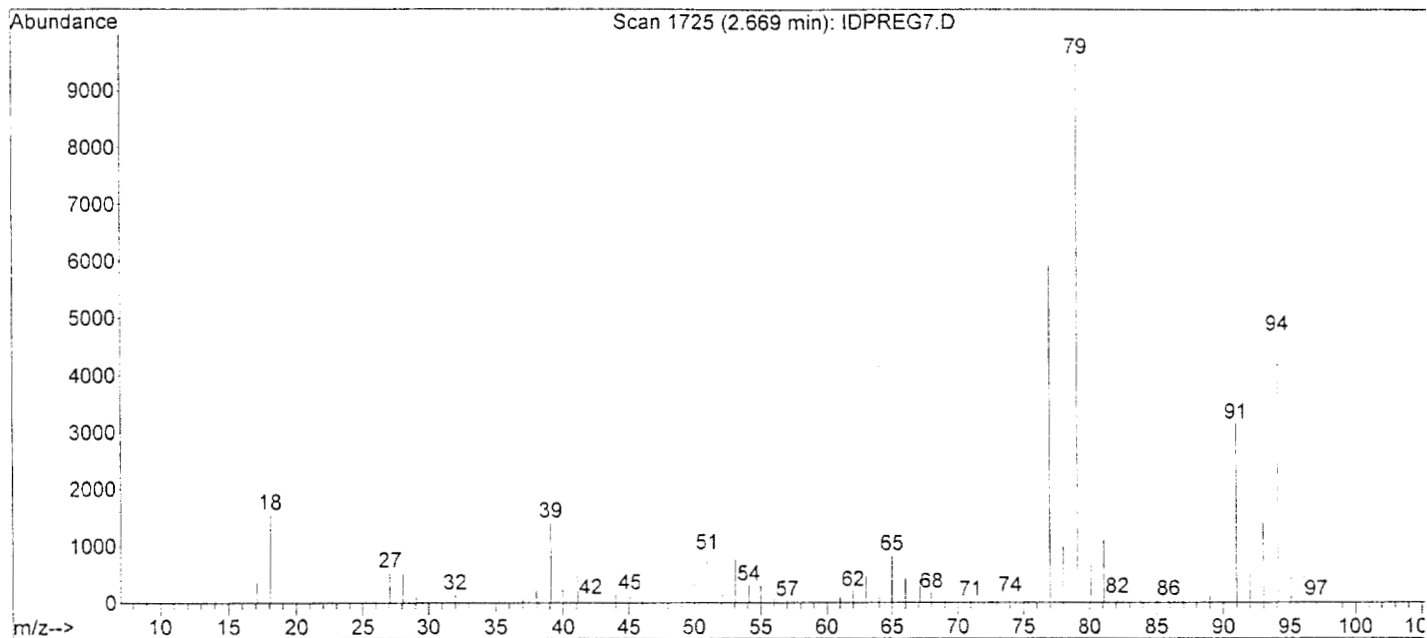
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 94
ID : 2-Heptene (CAS) \$\$ 2-C7H14 \$\$ 2-Heptene (c,t)



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 93

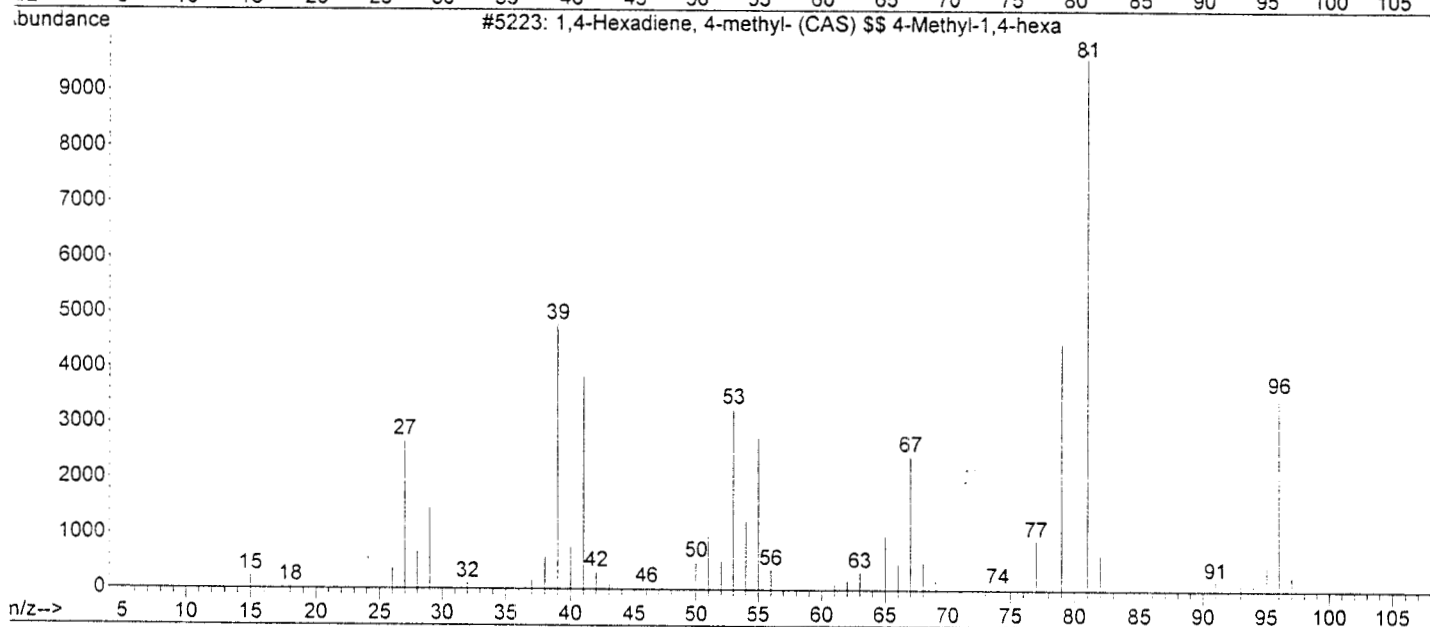
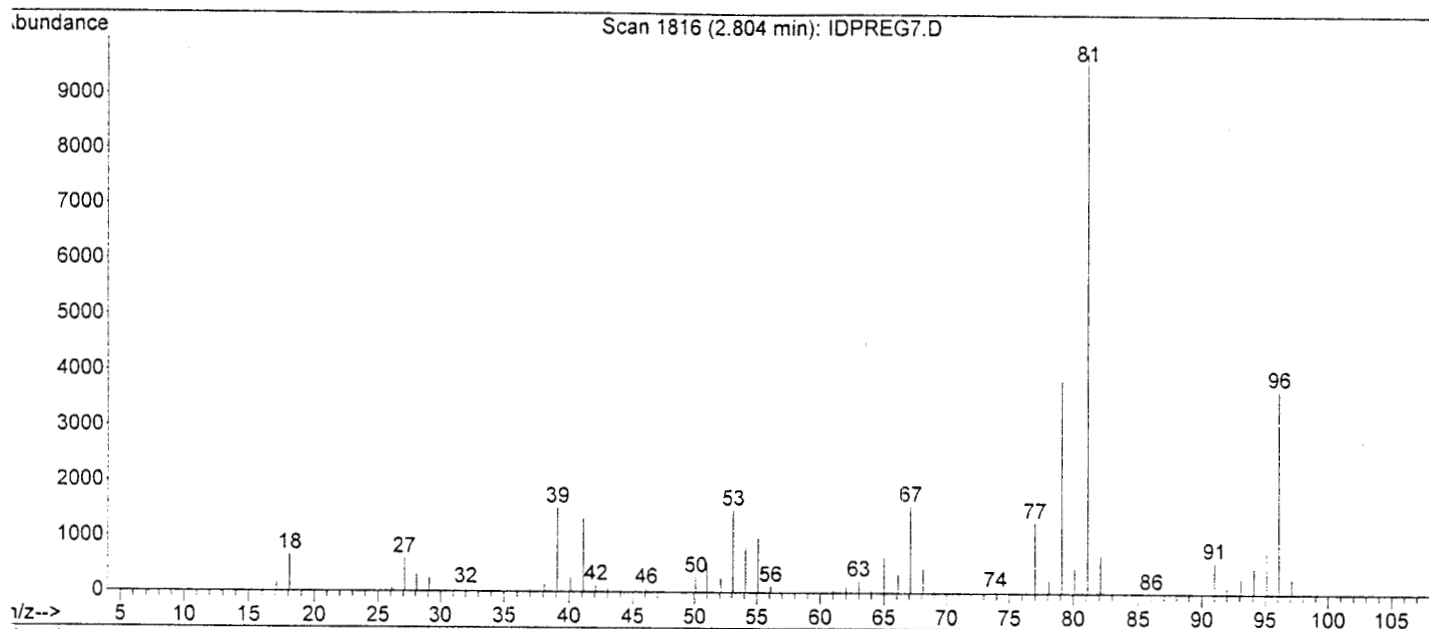
ID : 1,3-Cyclopentadiene, 1,2-dimethyl- (CAS) \$\$ 1,2-Dimethylcyclopentadiene



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 91

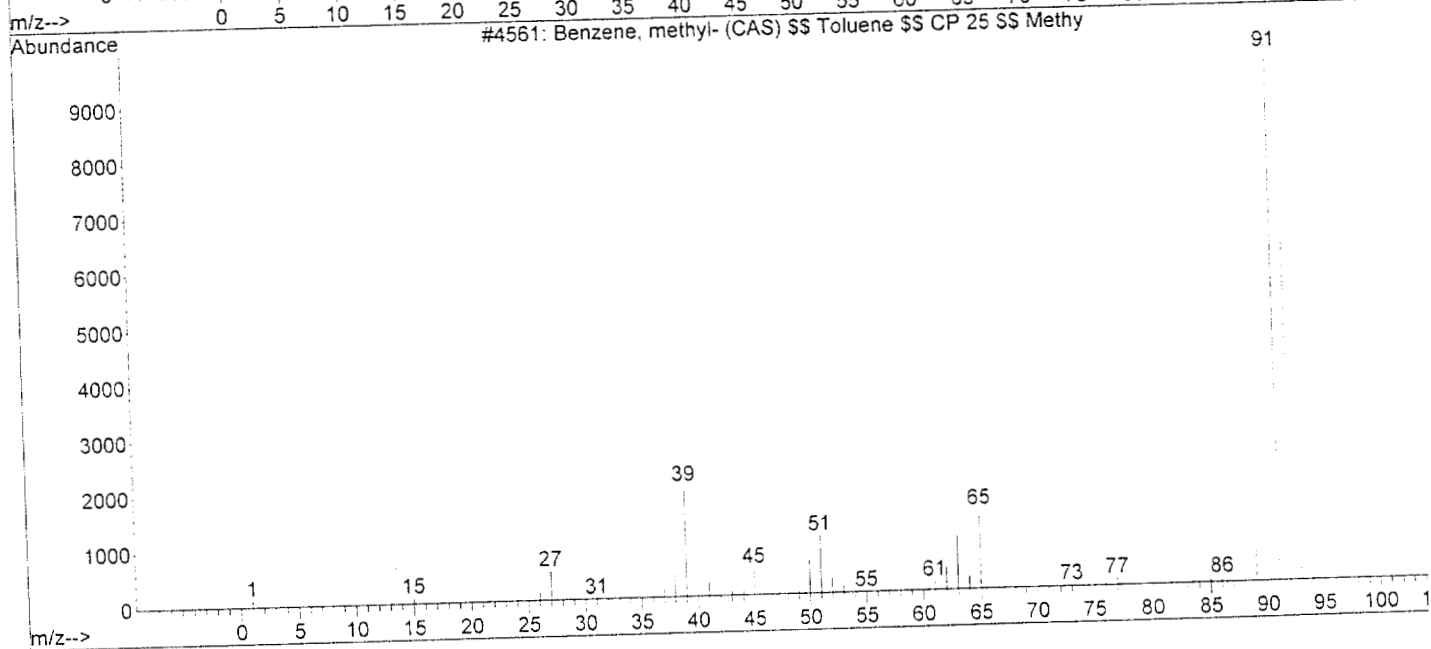
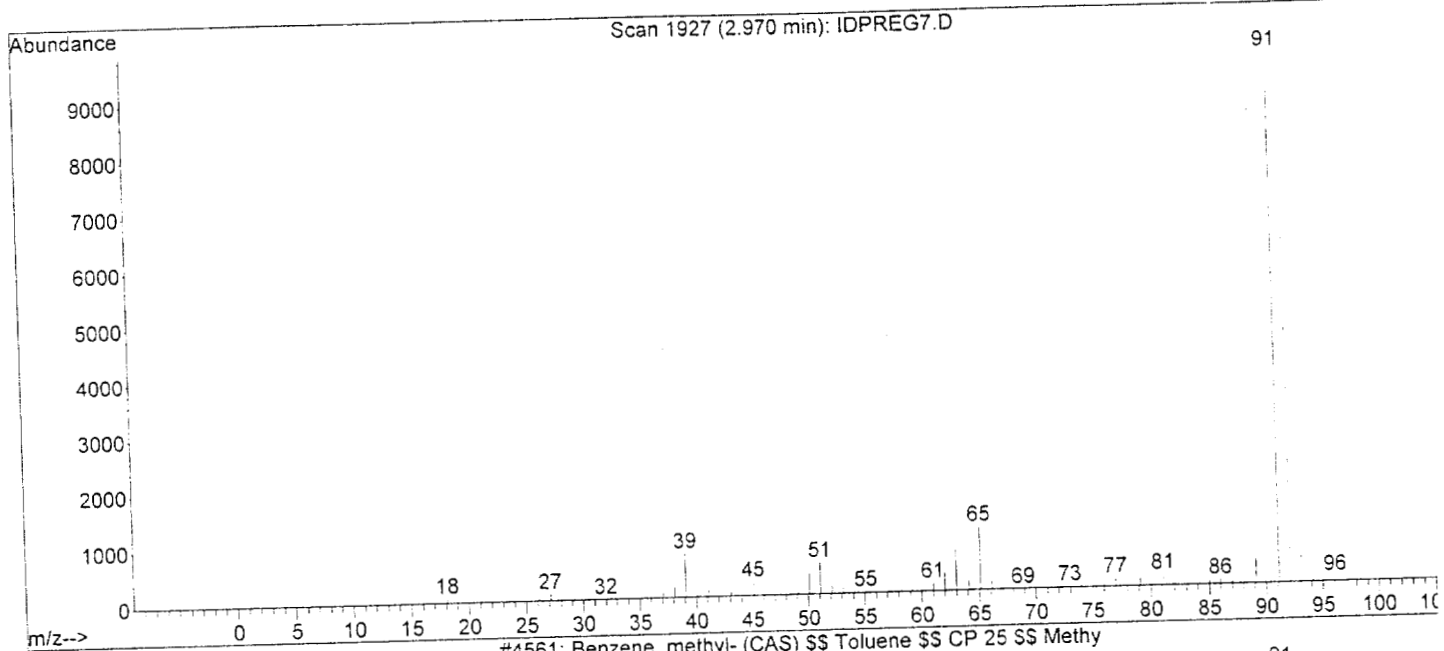
ID : 1,4-Hexadiene, 4-methyl- (CAS) \$\$ 4-Methyl-1,4-hexadiene \$\$ cis-4-Methyl-1,4-hexadiene



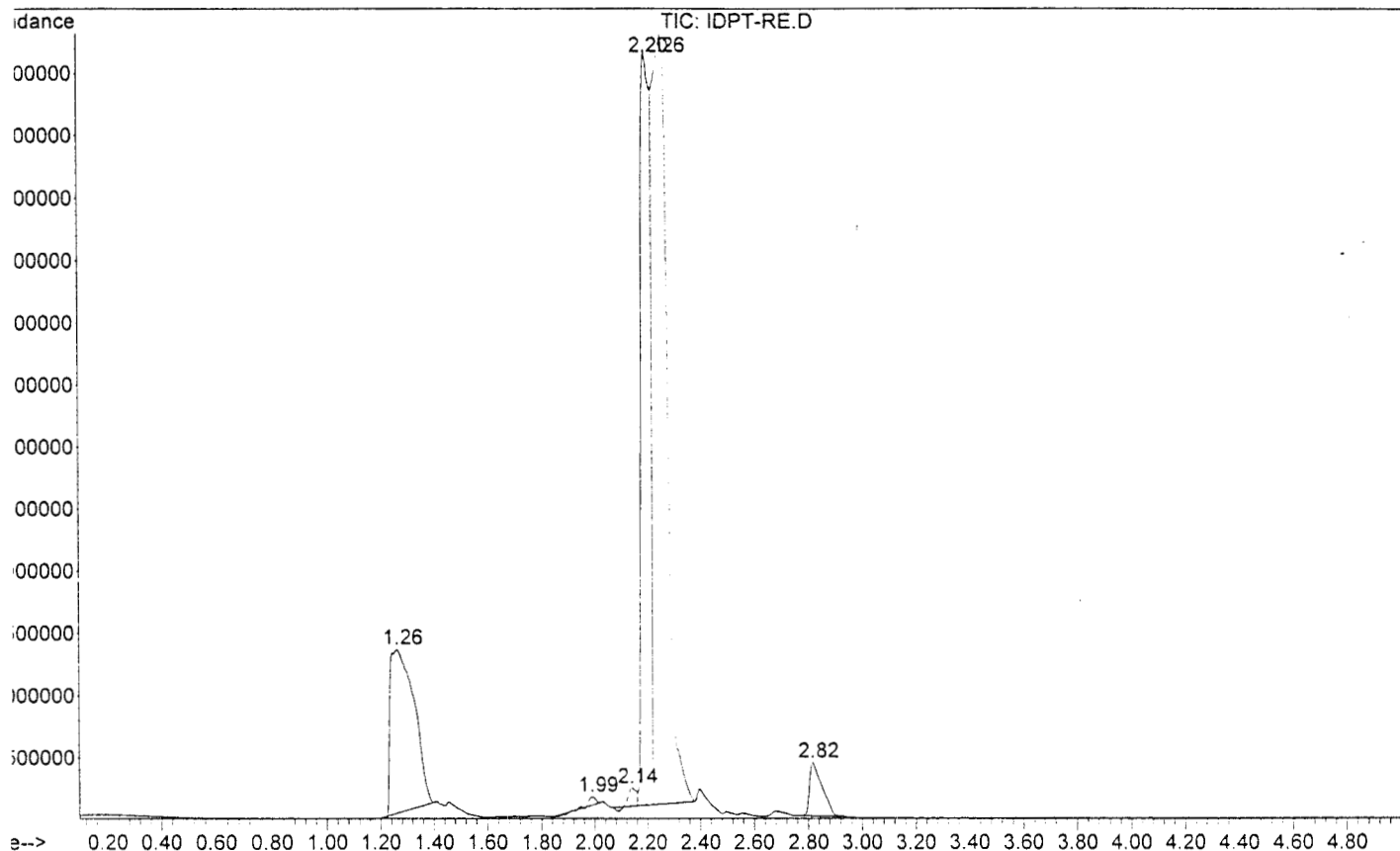
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 94

ID : Benzene, methyl- (CAS) \$\$ Toluene \$\$ CP 25 \$\$ Methylbenzene \$\$ Toluol
\$ Methacide \$\$ Antisal 1a \$\$ Methylbenzol \$\$ Phenylmethane \$\$



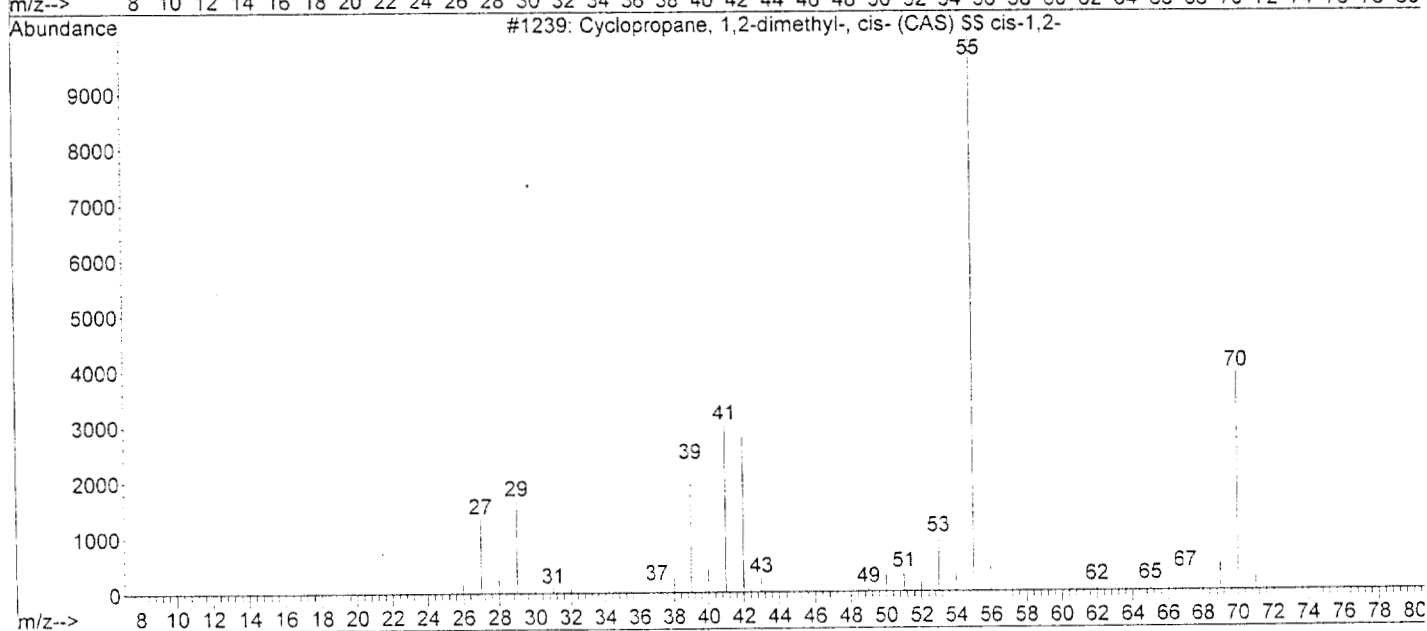
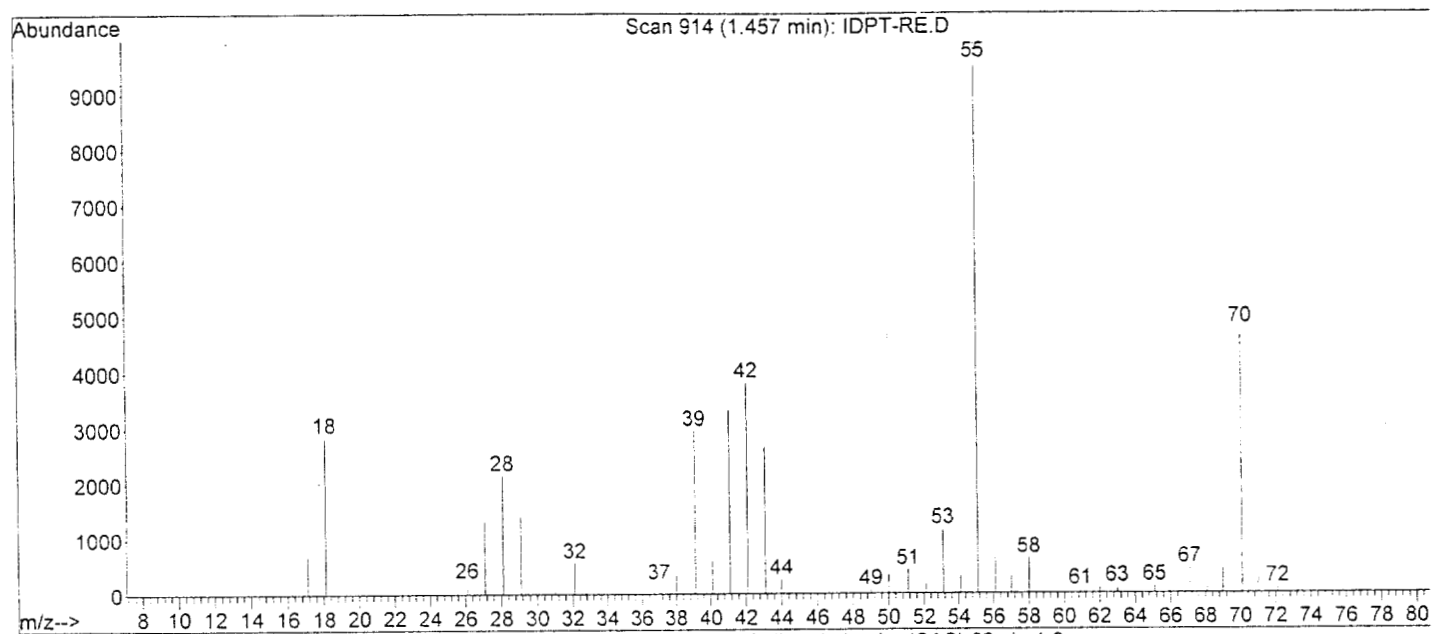
: C:\HPCHEM\1\DATA\IDPT-RE.D
or : GILBERTO TORRES
ed : 12 Aug 1998 17:16 using AcqMethod REFC7
ment : GC/MS Ins
Name: REFORMACION DE C7 CON PT-RE IND
nfo :
umber: 1



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 91

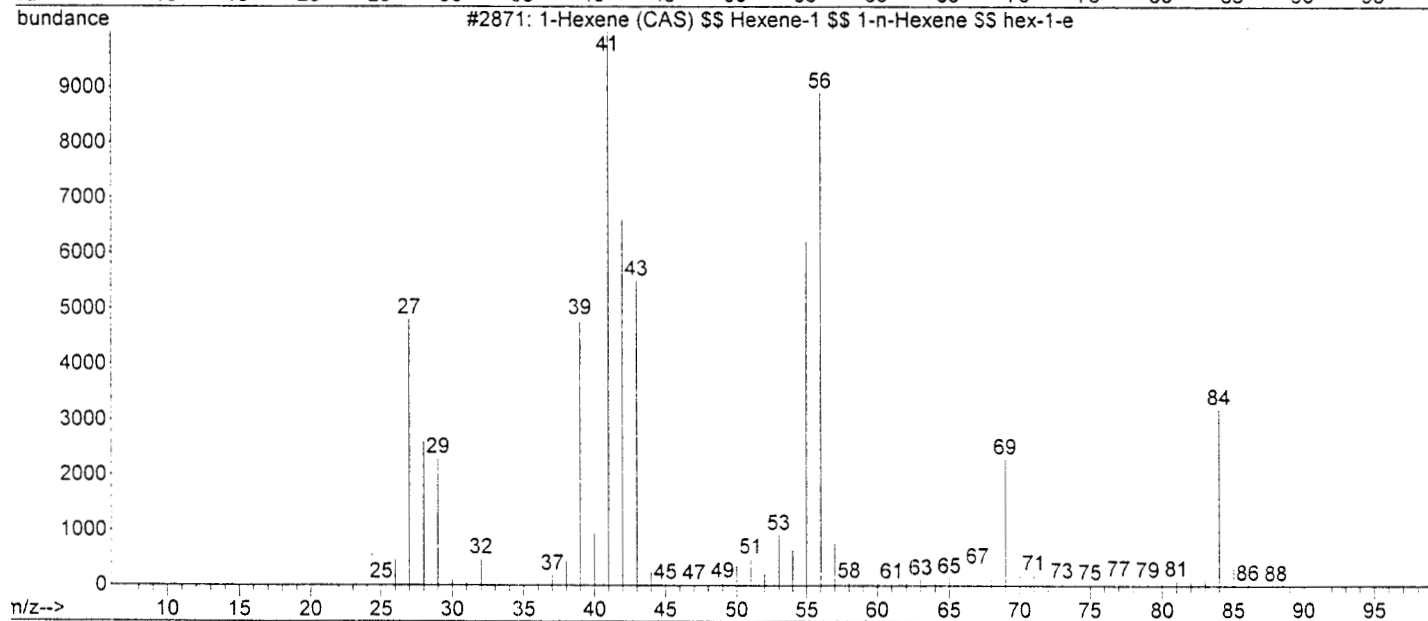
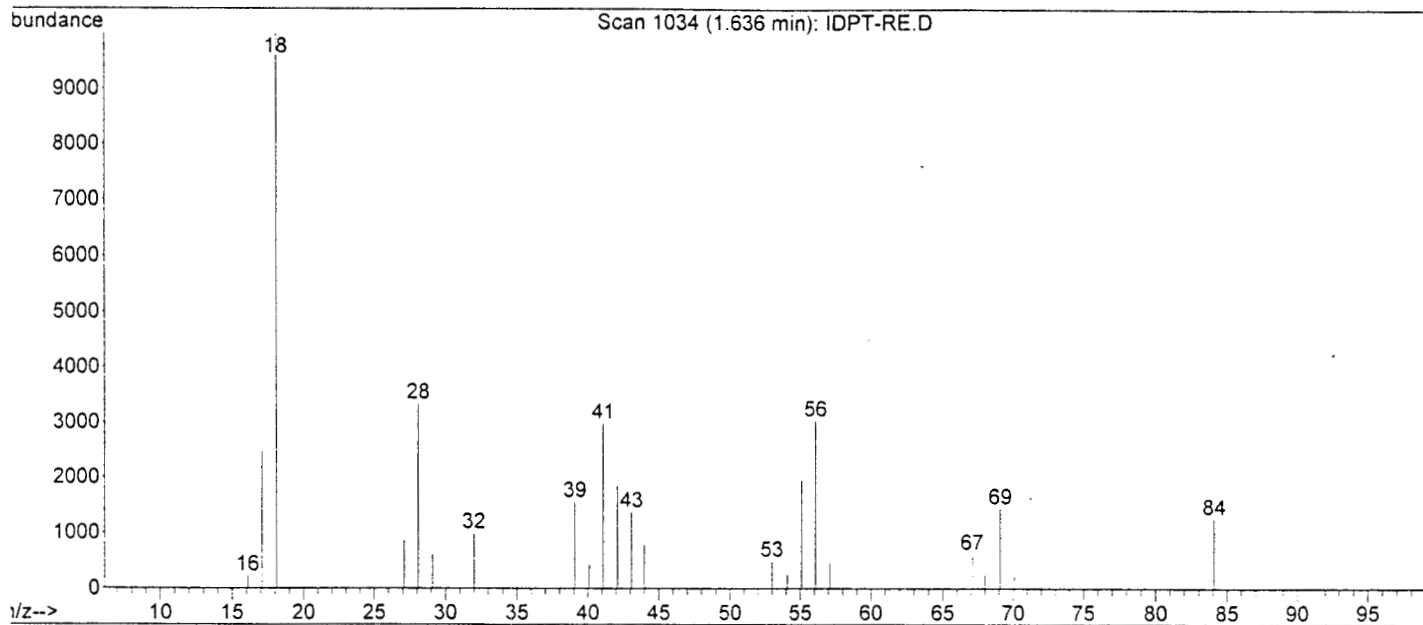
ID : Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, cis- (CAS) \$\$ cis-1,2-Dimethylcyclopropane
\$\$ 1,cis-2-Dimethylcyclopropane



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 81

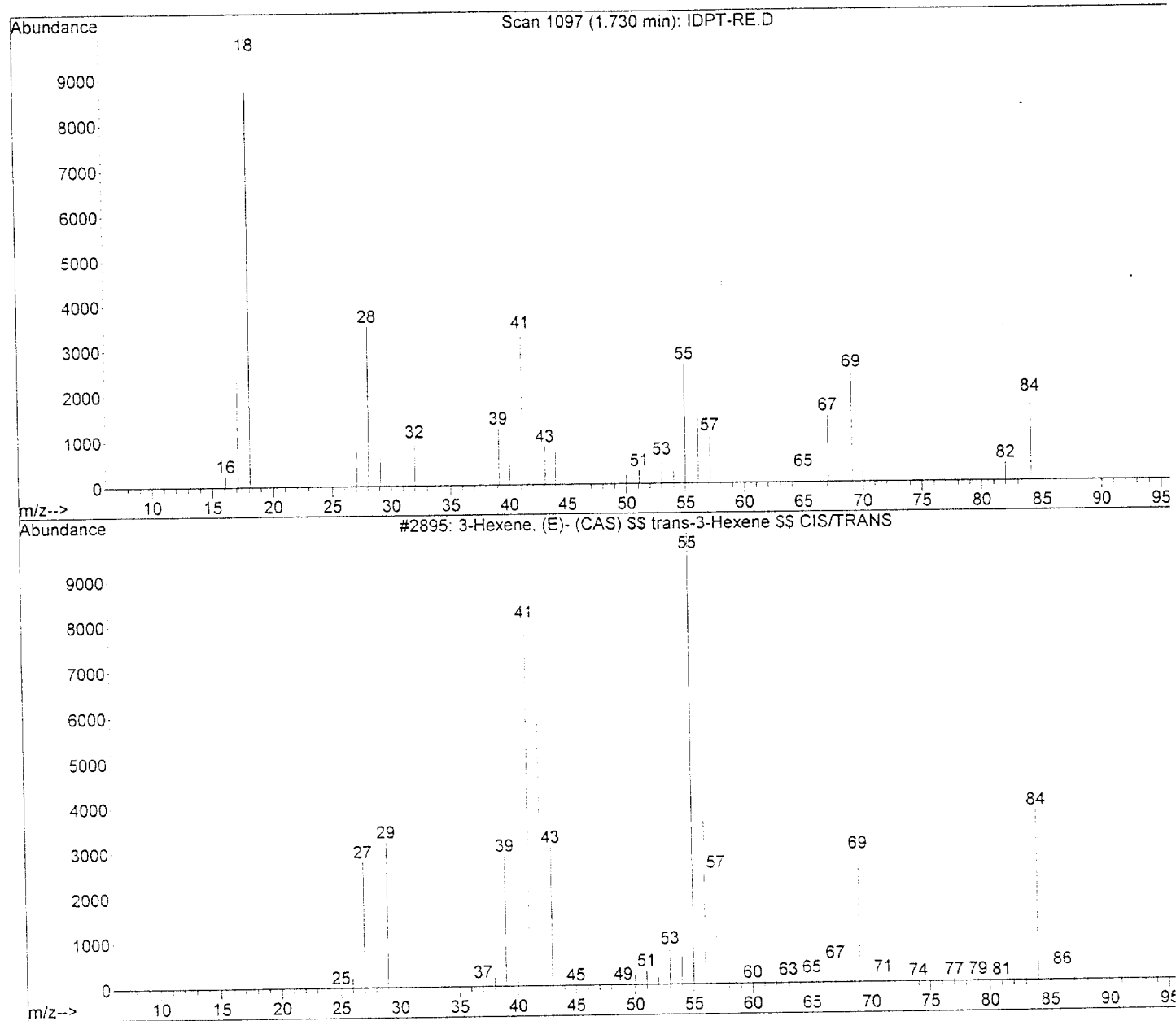
D : 1-Hexene (CAS) \$\$ Hexene-1 \$\$ 1-n-Hexene \$\$ hex-1-ene \$\$ 1-C₆H₁₂ \$\$ But
ylethylene \$\$ Hexene \$\$ UN 2370 \$\$ Dialene 6



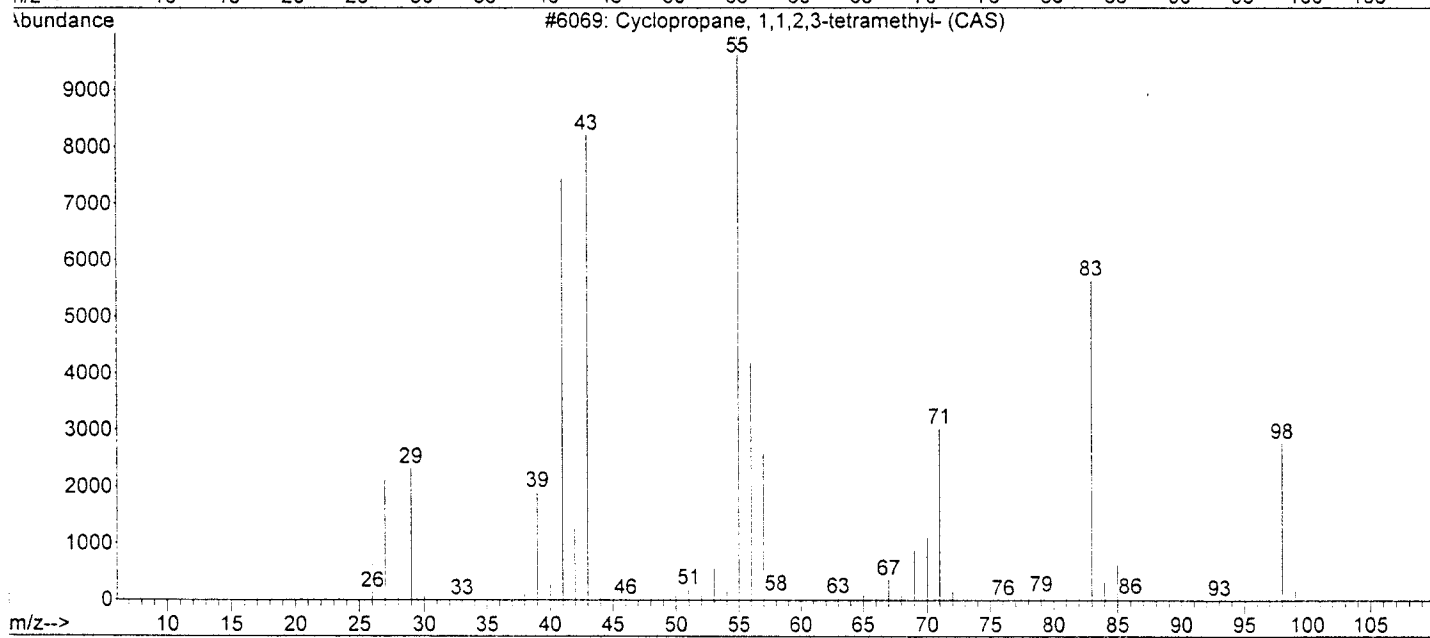
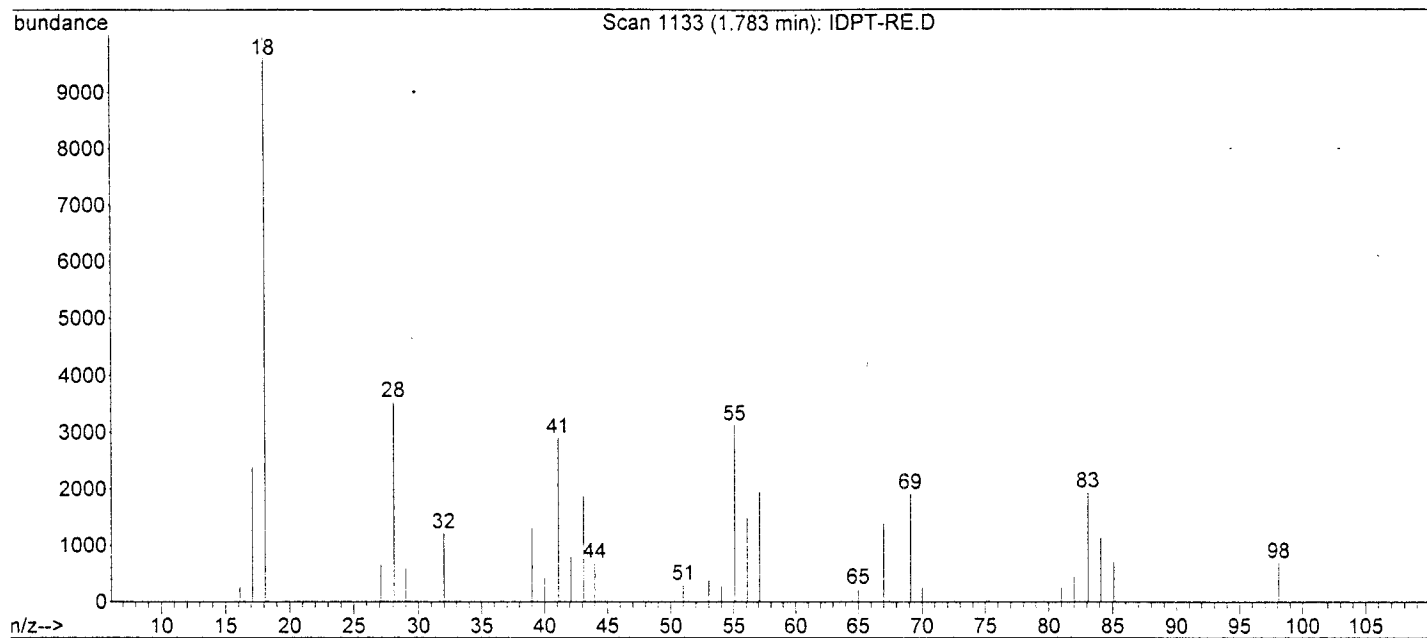
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 49

ID : 3-Hexene, (E)- (CAS) \$\$ trans-3-Hexene \$\$ CIS/TRANS-3-HEXENE \$\$ (E)-3-
exene \$\$ (E)-3-C6H12



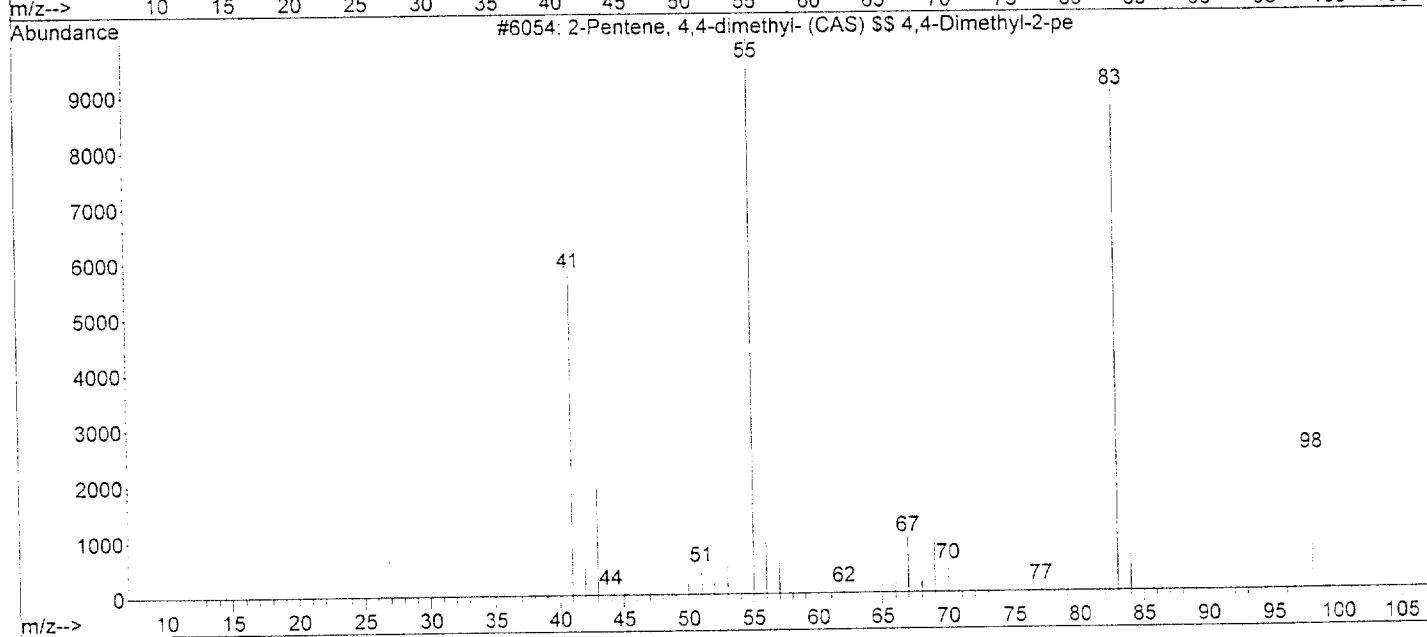
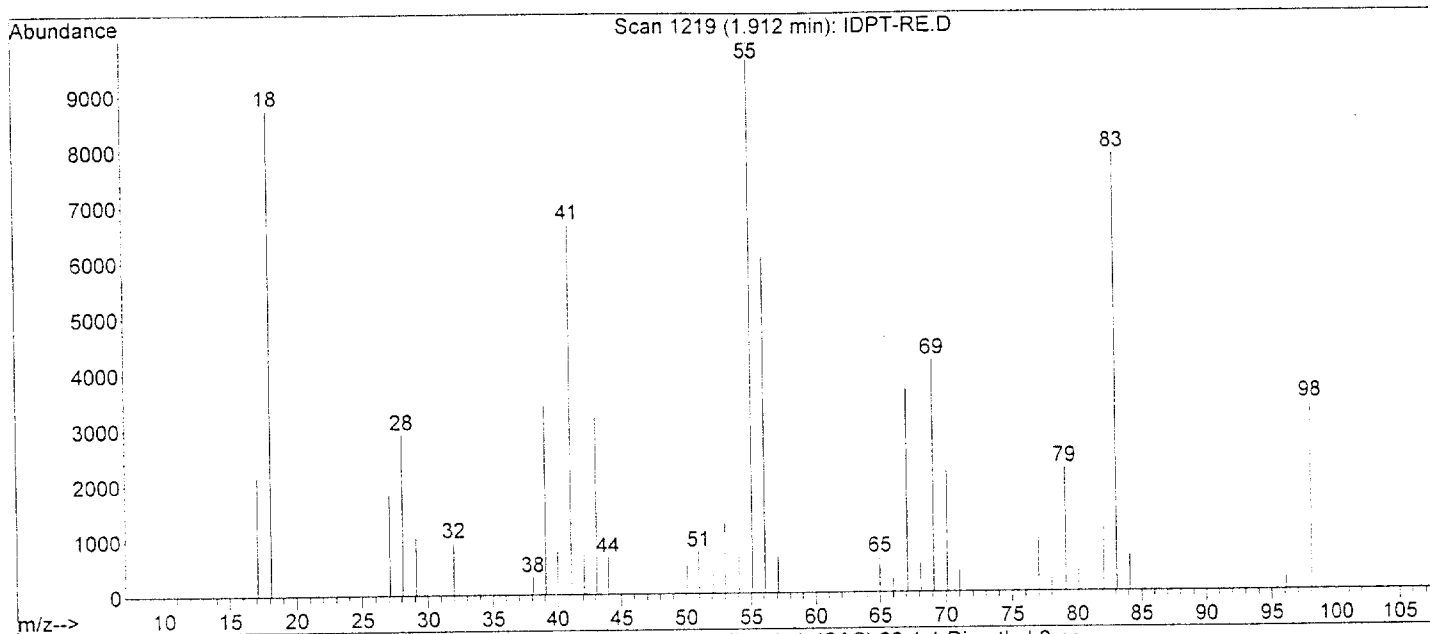
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 38
D : Cyclopropane, 1,1,2,3-tetramethyl- (CAS)



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 53

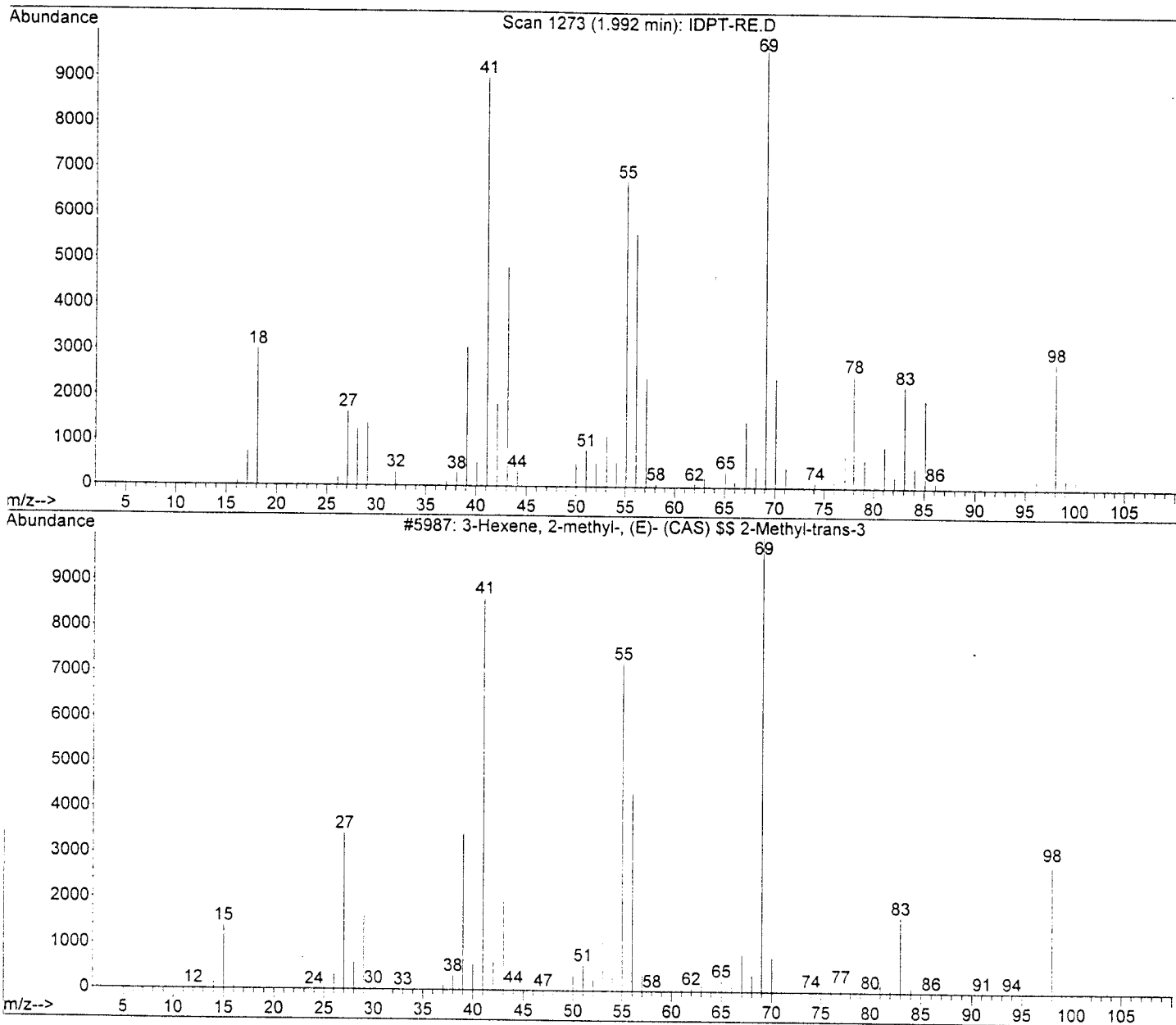
ID : 2-Pentene, 4,4-dimethyl- (CAS) \$\$ 4,4-Dimethyl-2-pentene \$\$ CH₃CH=CHC
H₃)₃



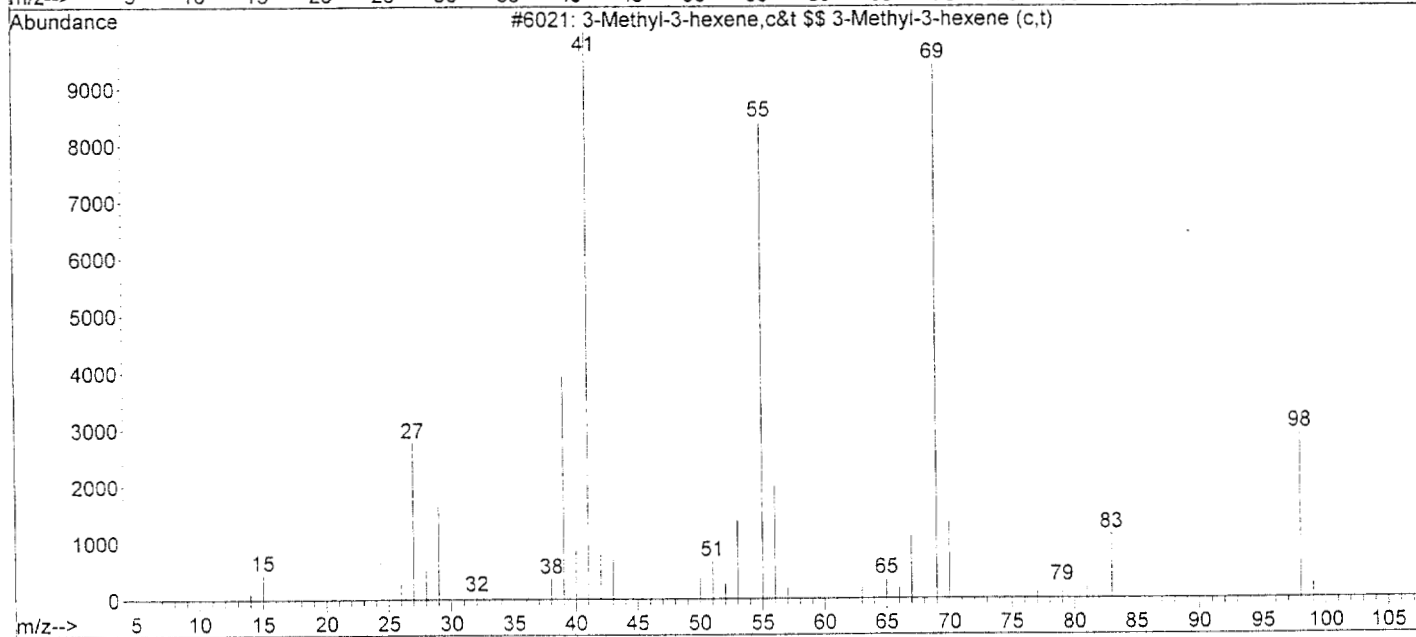
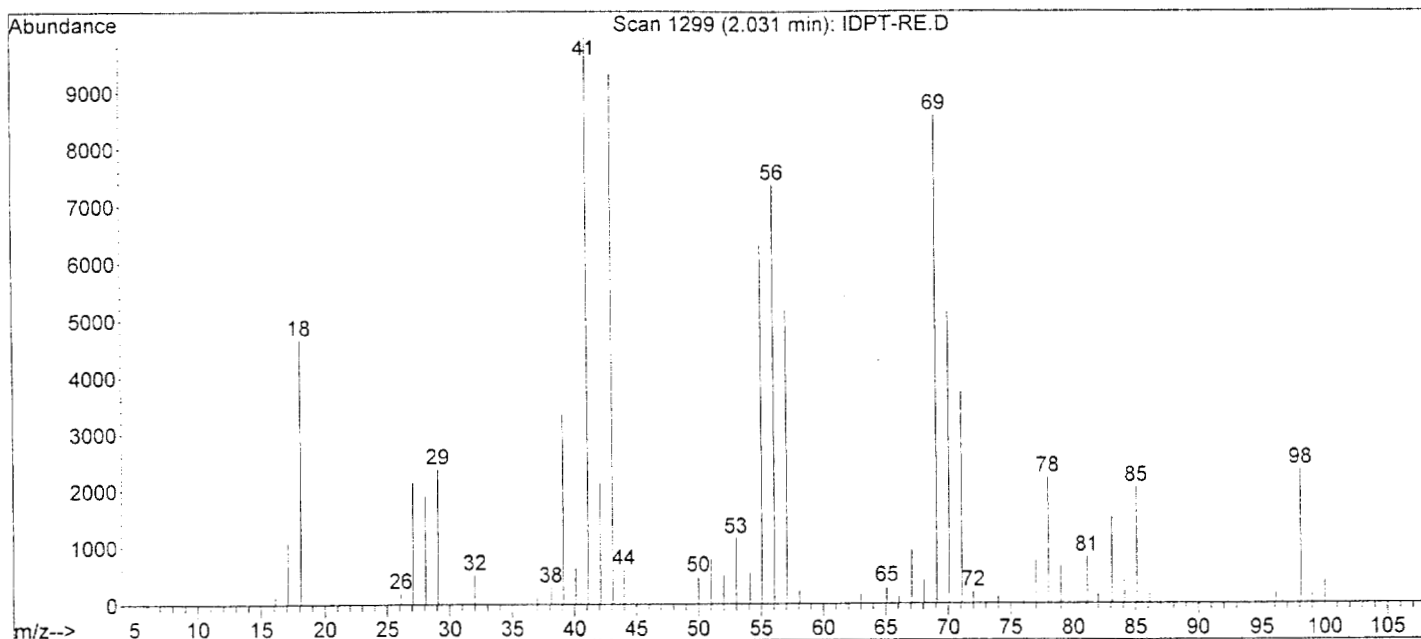
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 70

ID : 3-Hexene, 2-methyl-, (E)- (CAS) \$\$ 2-Methyl-trans-3-hexene \$\$ (E)-2-Methyl-3-hexene \$\$ trans-2-Methyl-3-hexene \$\$ cis-2-Methyl-3-hex



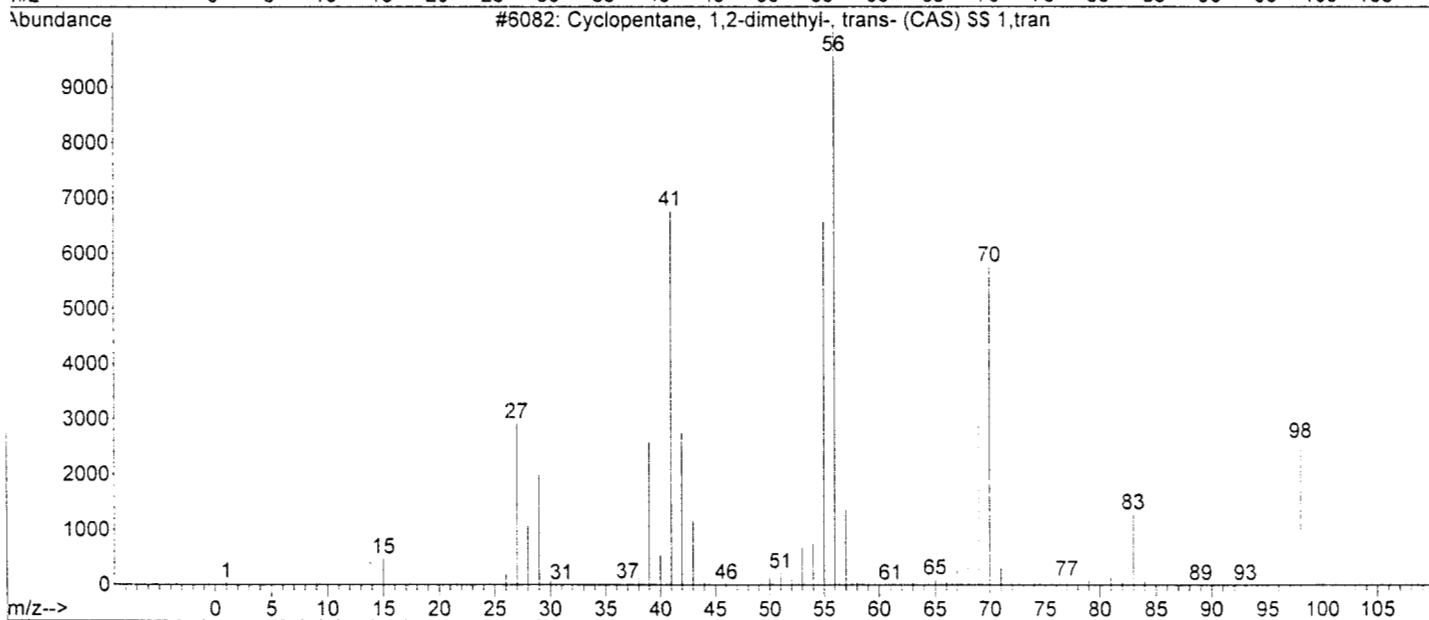
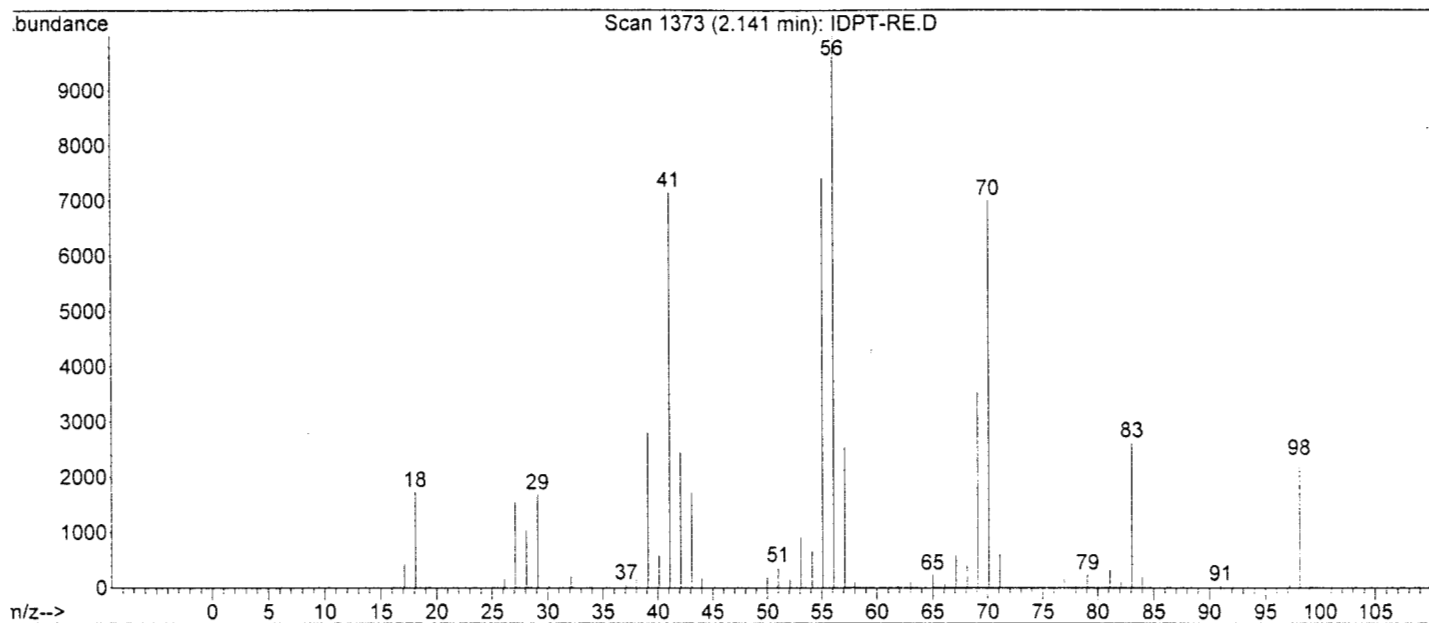
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 80
ID : 3-Methyl-3-hexene,c&t \$\$ 3-Methyl-3-hexene (c,t)



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 91

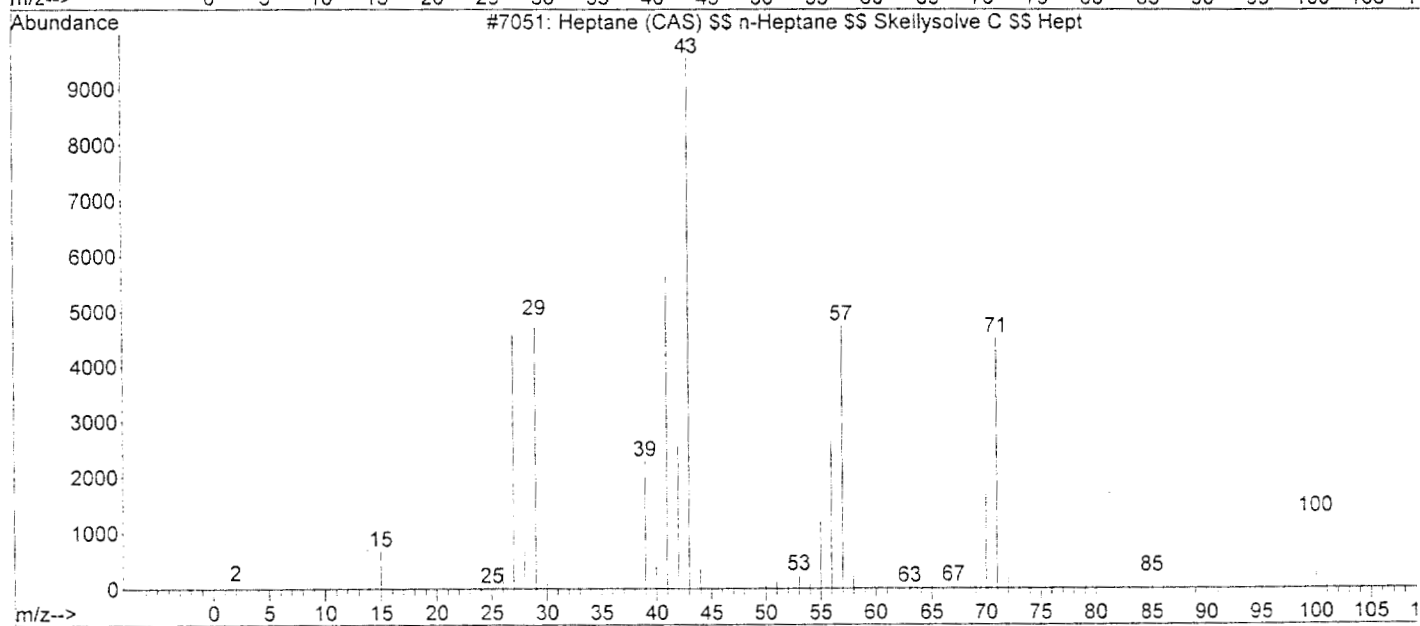
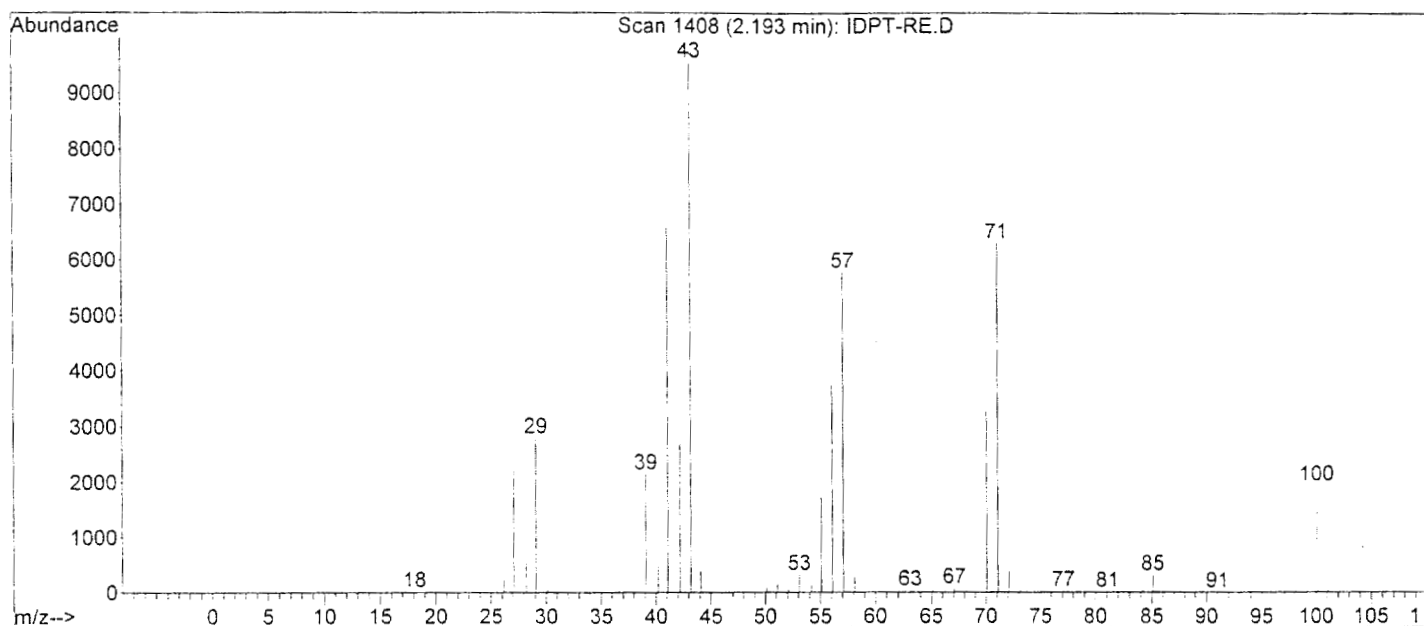
ID : Cyclopentane, 1,2-dimethyl-, trans- (CAS) 55-10-1, trans-2-Dimethylcyclopentane 55-10-1



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 95

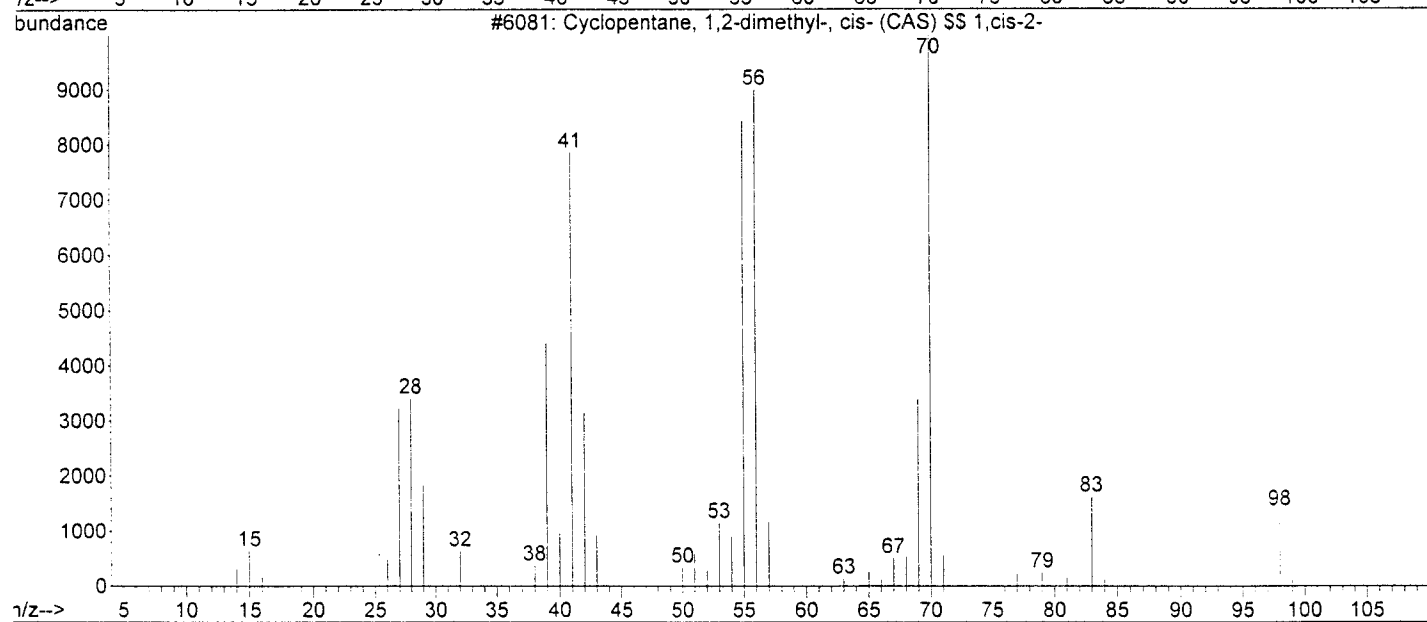
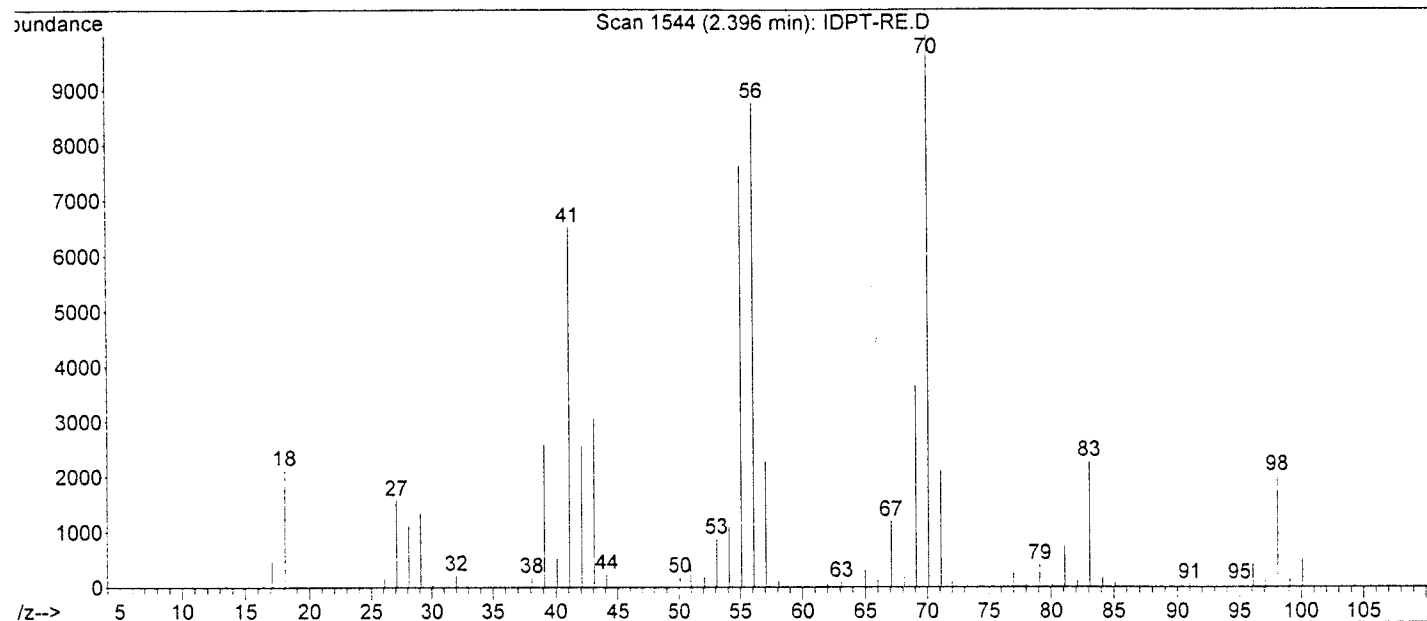
ID : Heptane (CAS) \$\$ n-Heptane \$\$ Skellysolve C \$\$ Heptyl hydride \$\$ Dipropylmethane \$\$ n-C7H16 \$\$ Eptani \$\$ Heptan \$\$ Heptanen \$\$ Getty



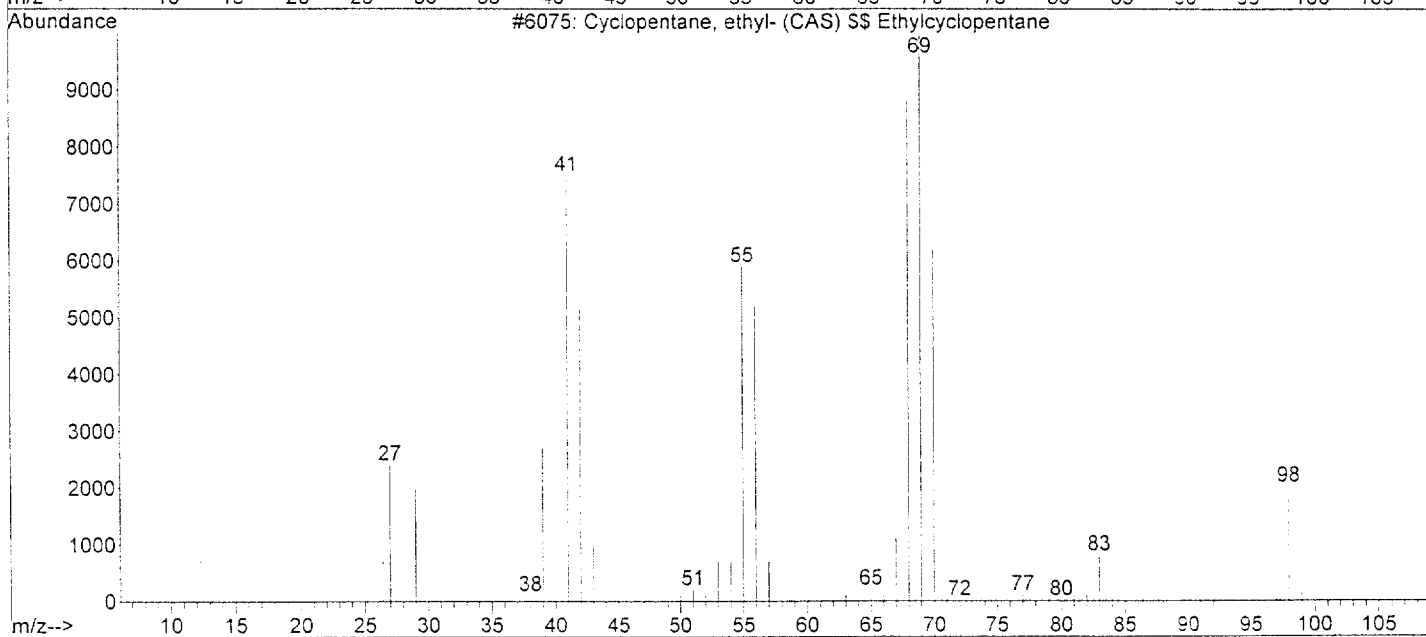
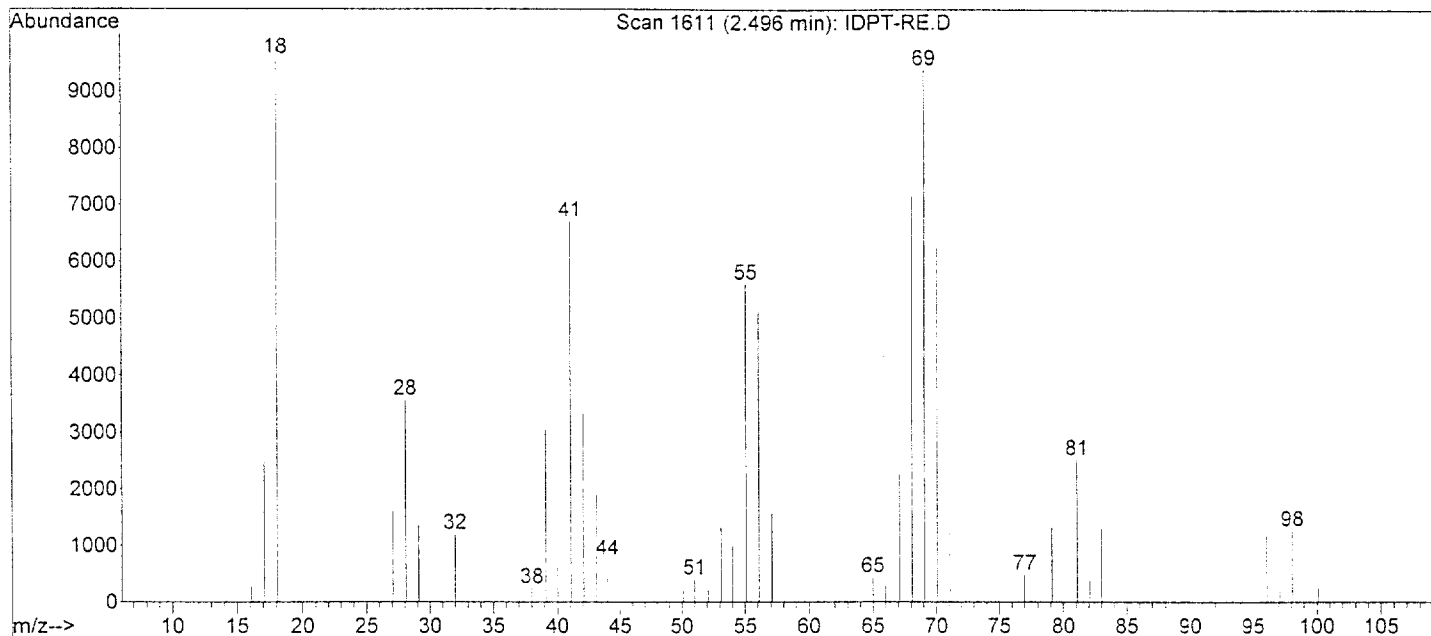
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 87

3 : Cyclopentane, 1,2-dimethyl-, cis- (CAS) \$\$ 1,cis-2-Dimethylcyclopentane
\$\$ cis-1,2-Dimethylcyclopentane



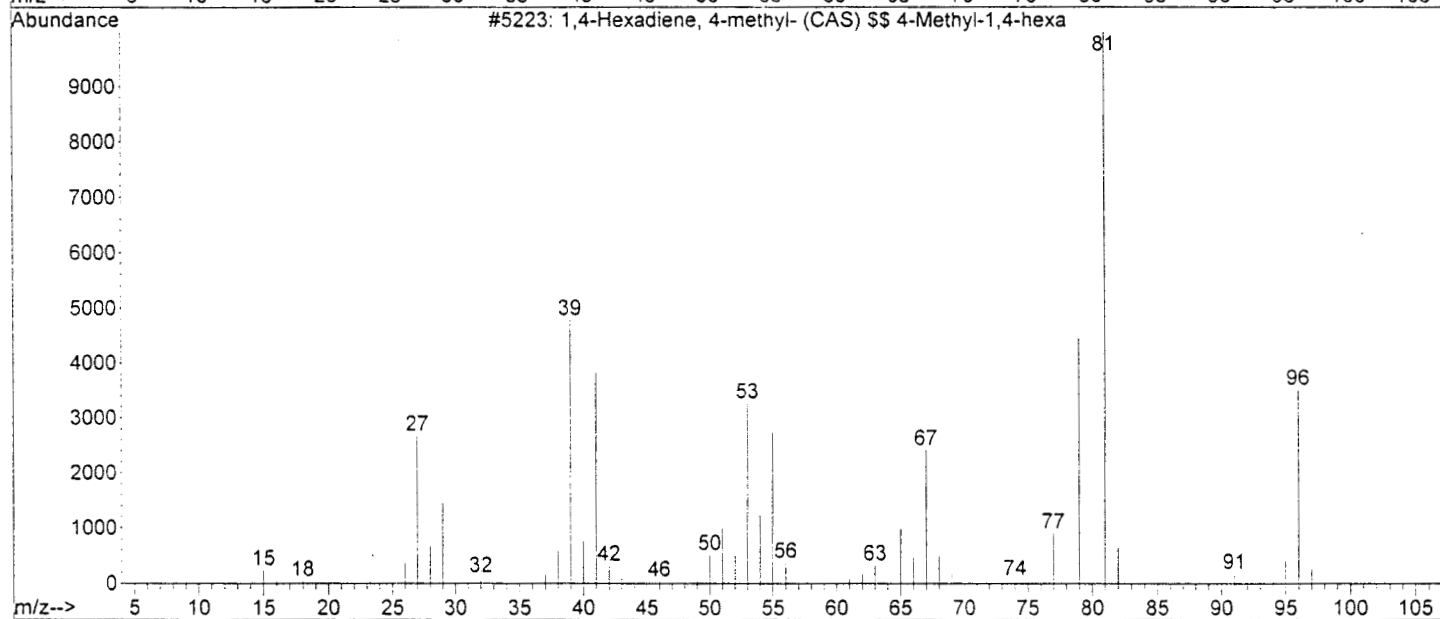
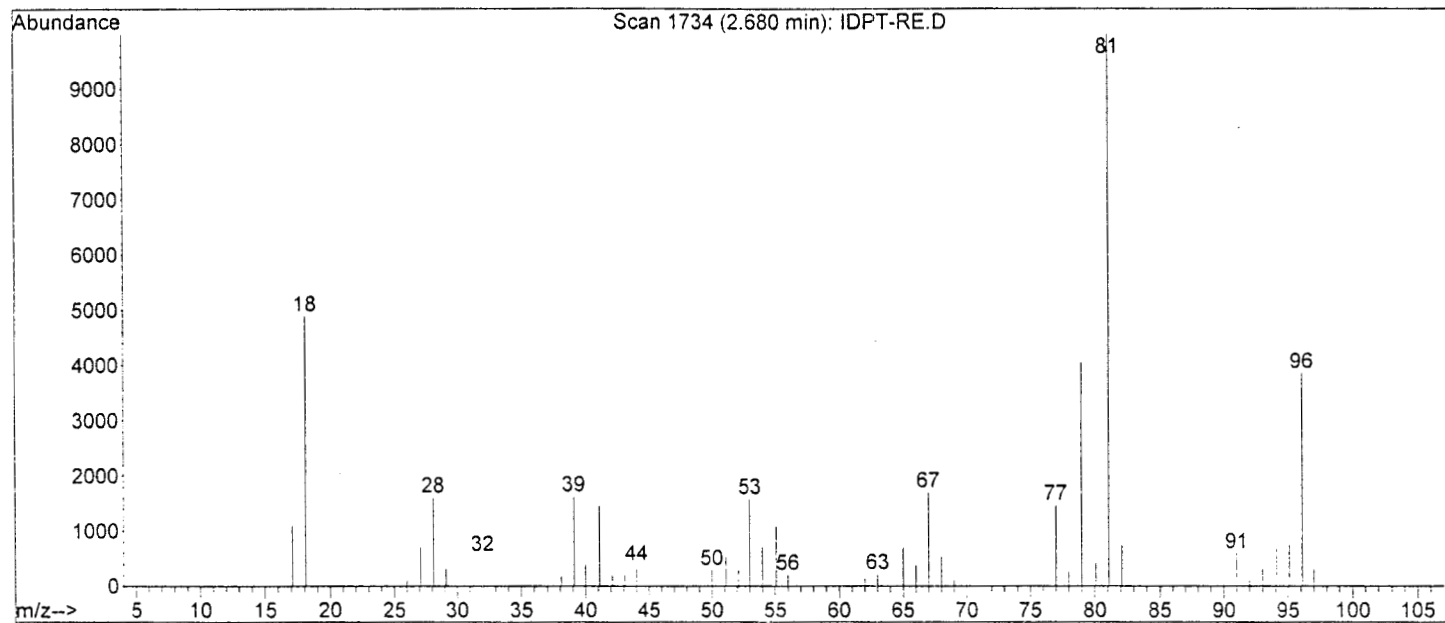
Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L
Quality : 90
ID : Cyclopentane, ethyl- (CAS) \$\$ Ethylcyclopentane



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 91

ID : 1,4-Hexadiene, 4-methyl- (CAS) \$\$ 4-Methyl-1,4-hexadiene \$\$ cis-4-Methyl-1,4-hexadiene



Library Searched : C:\DATABASE\WILEY275.L

Quality : 91

ID : Benzene, methyl- (CAS) \$\$ Toluene \$\$ CP 25 \$\$ Methylbenzene \$\$ Toluol \$
\$ Methacide \$\$ Antisal 1a \$\$ Methylbenzol \$\$ Phenylmethane \$\$

