

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
Iztapalapa

División: Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento: Química

Area: Catálisis

"Propiedades Texturales y Estructurales de Sn/Al₂O₃ sol-gel"

Asesor: J. Ricardo Gómez Romero

Alumno: Jaime Sánchez Valente

México, D. F., Julio de 1995.

"PROPIEDADES TEXTURALES Y ESTRUCTURALES DE $\text{Sn/Al}_2\text{O}_3$ -SOL-GEL"
TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO
EN QUIMICA QUE PRESENTA:

I. Q. JAIME SANCHEZ VALENTE

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
JULIO 1995.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los doctores :

Isacc Schifter Secora, Ma. Tessy López Goerne y Ricardo Gómez Romero el haber aceptado ser mis sinodales.

En especial al Dr. Gómez, por todo el apoyo que siempre me ha brindado, así también por sus valiosos y acertados comentarios;

A todos mis compañeros y amigos que siempre me han alentado y apoyado;

Al CONACYT por el otorgamiento de la beca durante el periodo de estudios.

*Dedico este trabajo como muestra de cariño y
respeto a mi tía Conchita.*

*¿Qué idea tengo de las cosas?
¿Qué opinión sobre las causas y los efectos?
¿He meditado sobre Dios y el alma
Y sobre la creación del mundo?
No sé. Para mí pensar en esto es cerrar los ojos
Y no pensar. Y correr las cortinas
De mi ventana (que no tiene cortinas).*

*¿El misterio de las cosas? ¿Sé lo que es misterio?
El único misterio es que alguien piense en el misterio.
Aquel que está al sol y cierra los ojos
Comienza a no saber lo que es el sol
Y piensa cosas llenas de calor.
Si abre los ojos y ve al sol
No puede ya pensar en nada
Por que la luz del sol vale más que los pensamientos
De todos los filósofos y todos los poetas.
La luz del sol no sabe lo que hace
Y por eso no yerra y es común y buena.*

F. Pessoa

Indice

	Pag
Objetivos	1
Capítulo 1 Introducción	2
1.1.- <i>Catálisis</i>	2
1.2.- <i>La Clasificación de Catalizadores</i>	3
1.3.- <i>Catalizadores Bimétálicos</i>	4
1.4.- <i>Catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃</i>	8
Capítulo2 Preparación de Catalizadores	11
2.1.- <i>Preparación de Catalizadores</i>	11
2.1.- <i>Características de los Catalizadores</i>	12
2.3.- <i>Métodos de Preparación y Obtención de Catalizadores</i>	13
2.4.- <i>Variables para la Preparación de Catalizadores</i>	14
2.5.- <i>Técnicas para la Preparación de Catalizadores</i>	14
2.5.1.- <i>Impregnación</i>	14
2.5.2.- <i>Intercambio Iónico</i>	16
2.5.3.- <i>Precipitación o Formación de Geles</i>	16
2.5.4.- <i>Método Sol-Gel</i>	17
2.6.- <i>Desarrollo Experimental</i>	22
Capítulo 3 Caracterización de los Catalizadores	28
3.1.- <i>Espectroscopía Infrarroja</i>	29
3.2.- <i>Propiedades Texturales</i>	36
3.3.- <i>Análisis Térmicos</i>	44
3.4.- <i>Termodesorción Programada (TPD)</i>	52
3.5.- <i>Determinación de Acidez por FTIR</i>	56

Capítulo4 Pruebas Catalíticas	62
4.1.- <i>Desarrollo Experimental</i>	65
4.2.- <i>Calculos Cinéticos</i> .	73
4.3.- <i>Discusión de resultados de Pruebas Catalíticas</i>	79
Conclusiones Generales	82
Bibliografía	83

OBJETIVOS

Los catalizadores bimetálicos Pt-Sn/Al₂O₃ han sido muy utilizados en la reformación de naftas. En estos catalizadores la formación de compuestos químicamente estables, como estanoaluminatos u óxidos de estaño, son mencionados como responsables del alto rendimiento de dichos catalizadores. Por lo tanto, el estudio del papel del estaño en los catalizadores bimetálicos Pt-Sn/Al₂O₃ es de gran interés, ya que todavía existen varias incognitas que aclarar en este sistema:

¿El precursor del estaño modifica la actividad del metal ?

¿ modifica las propiedades del Soporte ?

¿ Que propiedades catalíticas afecta el estaño, modifica ambos ?

Es indudable que la formación de aleaciones, óxidos de estaño o estanoaluminatos estará determinada por el procedimiento de preparación.

Por consiguiente los estudios serán orientados a:

- 1.- A la forma de incorporación del estaño a la alúmina (Cogelación e impregnación).
- 2.- A la influencia del precursor del estaño en las propiedades estructurales, texturales y catalíticas.

CAPITULO 1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- Catálisis

El término Catálisis fue introducido por Berzelius en 1836 para tratar de describir una "fuerza" que dirigía una reacción química en presencia de ciertas sustancias que aparentemente no tomaban parte en ella.

Ostwald (1902), llama catalizador a "toda sustancia que altera la rapidez de una reacción química, sin aparecer en los productos finales".

Actualmente estos fenómenos son la parte medular de los procesos químicos aplicados a gran escala y se considera a un catalizador como "Una sustancia que acelera u orienta una reacción química"^[1].

Cuando el catalizador se encuentra en la misma fase que el reactivo se denomina catálisis homogénea. El término catálisis heterogénea se aplica a sistemas de reacción catalizados por un cuerpo en fase diferente a la del conjunto de especies reaccionantes.

Los mecanismos de la catálisis heterogénea comprenden una serie de etapas que ocurren en sitios específicos sobre la superficie de los catalizadores. Las reacciones catalíticas heterogéneas se realizan a través de los siguientes pasos^[2]:

- a).- Difusión de los reactivos a la superficie del catalizador.
- b).- Adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador.
- c).- Reacción de las especies adsorbidas en la superficie.
- d).- Desorción de los productos.
- e).- Difusión de los productos de la superficie del catalizador.

Los pasos a y e, dependen de las propiedades difusionales de los reactivos y productos, los demás están relacionados con las energías de activación, adsorción y desorción, de reactivos y productos; del grado de transformación de las especies adsorbidas. La velocidad de la reacción estará determinada por la etapa más lenta del proceso.

1.2.- La clasificación de catalizadores

En catálisis heterogénea, dada la diversidad de catalizadores, podemos emplear la clasificación de Roginskii dividiendo a los sólidos activos en dos clases:

Primera Clase.- Catalizadores conductores de la corriente eléctrica. Aquí son incluidos metales y compuestos llamados semiconductores cuya conductividad aumente con la temperatura.

Estos cuerpos poseen cargas móviles en toda la masa de sólido, lo que implica un cierto número de propiedades fisico-químicas.

Los catalizadores conductores realizan entre otras reacciones, las de hidrogenación-deshidrogenación, oxidación-reducción.

Segunda Clase.- Catalizadores no conductores, (aislantes). Son cuerpos iónicos la mayoría de las veces cristalizados, o geles amorfos sin cargas móviles en la masa. La conductividad eléctrica que aparece a alta temperatura es debida a una migración de iones.

Los sólidos aislantes catalizan reacciones generalmente atribuidas a los ácidos en catálisis homogénea como son la isomerización, deshidratación, alquilación, desintegración, etc.

Existen además los catalizadores bifuncionales los cuales están compuestos por un metal (conductor) soportado generalmente en un óxido (no conductor) en estos catalizadores el soporte juega un papel importante ya que

dependiendo de sus propiedades (ácidas o básicas) serán las propiedades catalíticas del catalizador, que se verán reflejadas en la selectividad hacia un producto en particular en una reacción dada, un ejemplo es el catalizador Pt/Al₂O₃.

Estos catalizadores son usados a menudo en reacciones de hidrogenación-deshidrogenación, hidroisomerización, entre otras.

1.3.-Catalizadores bimetálicos

Los catalizadores que contienen dos o más elementos metálicos soportados, tienen una gran importancia, debido a que sus propiedades catalíticas (selectividad, actividad, resistencia a la sinterización, al envenenamiento o desactivación por coque) son muy superiores con respecto a los sistemas monometálicos.

Estudios reportados muestran que las propiedades catalíticas como selectividad o actividad son función de la composición de la superficie del catalizador; siendo entonces de gran interés el estudio de la superficie para describir el sistema.

La caracterización de los catalizadores se lleva a cabo por diversos métodos como:

- a).- Métodos químicos de quimisorción y actividad catalítica^[3]
- b).- Métodos teóricos^[4]
- c).- Métodos físicos^[5-6] (Rayos-X, Microscopía Electrónica, Técnicas espectroscópicas, etc.)

En aleaciones bimetálicas los diagramas de fase pueden mostrar miscibilidad o inmiscibilidad entre los metales presentes. Sin embargo se ha observado frecuentemente en aleaciones soportadas que la composición en la superficie no corresponde a la composición nominal en la masa, por ejemplo, en sistemas bimetálicos(Ni-Cu,Ru-Cu,entre otros) soportados en sílice^[7].

En trabajos recientes^[8-12], muestran que el soporte juega un papel importante para la composición de la superficie en los sistemas catalíticos dado que la naturaleza del soporte influye en la dispersión metálica, actividad intrínseca, selectividades, etc.

Los primeros estudios fueron orientados hacia catalizadores bimetálicos másicos en forma de aleaciones de los metales en diferentes tipos de reacciones (hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis e isomerización). Las propiedades de las aleaciones pueden ser interpretadas por medio de teorías geométricas y electrónicas:

a).- Efecto Ligando

Existe una modificación en las propiedades electrónicas de los dos metales que conforman al sistema catalítico.

Los metales empleados poseen diferentes electronegatividades, esto origina que cuando se encuentran juntos presenten una cierta densidad de carga. Si además le añadimos el reactivo adsorbido en la superficie metálica, dará como resultado la formación de un complejo metal-metal-reactivo, y la energía de enlace se verá alterada por la presencia de la densidad de carga. Produciendo un cambio en la actividad catalítica. A esto Sachtler le denominó "efecto ligando", el cual disminuye, al aumentar la separación entre átomos metálicos vecinos^[13].

b).- Efecto conjunto

Afecta las condiciones morfológicas de la superficie del catalizador.

Es decir si una reacción requiere de un sitio superficial consistiendo de un número de átomos de metal activos adyacentes y estos se ven afectados por la presencia de los átomos del metal inactivo la actividad catalítica y selectividad serán modificadas a este efecto Sachtler^[13] le llamó "efecto conjunto" que no es más que un efecto de dilución en donde las moléculas requieren de un acomodamiento y distancia de interacción determinado para que se lleve a cabo la adsorción.

Las teorías geométricas y electrónicas son muy difíciles de distinguirlas una de la otra para un proceso catalítico determinado, debido a que de cierta forma, la distancia entre átomos que intervienen estarán relacionados con la estructura electrónica de estos átomos.

Las combinaciones de pares metálicos se han llevado a cabo principalmente entre metales del grupo VIII y I B, siendo los primeros, catalizadores activos para muchas reacciones, y los segundos, catalizadores poco activos.

El tipo de efectos observados se pueden clasificar de la siguiente manera:

i).- Efecto dilución.

Cuando el metal activo se encuentra a baja concentración, se comporta como si estuviera muy disperso, observándose cambios en la selectividad.

ii).- Efecto colectivo

El Sistema bimetálico presenta propiedades catalíticas muy diferentes, con respecto a los sistemas monometálicos respectivamente.

iii).- Efecto cluster

Los centros activos están formados por dos metales diferentes (ensambles mixtos).

J.H. Sinfelt^[14] hizo una diferencia entre los sistemas bimetálicos:

Los sistemas de bajas dispersiones (aleaciones másicas) son llamados "aleaciones", y los sistemas altamente dispersos son denominados "Clusters bimetálicos".

En los sistemas bimetálicos existe un fenómeno en el cual uno de los metales puede concentrarse en la superficie. Esto se ha explicado por diversas teorías.

Una de ellas nos dice que el metal acumulado en la superficie será el de calor de sublimación más bajo (el calor de sublimación es $IB < VIII B$). Otra de las teorías predice que habrá un enriquecimiento en la superficie, del metal que tenga el mayor volumen atómico. En general, se supone que la composición en la superficie de un catalizador bimetálico es diferente a la composición en la masa^[15].

Existen evidencias de la formación de "Clusters bimetálicos inmiscibles" de Ru-Cu y Os-Cu^[16], en los cuales los metales se encuentran en un solo cristal. Sachtler^[16] propone un modelo que llama "Cereza" en donde el Os o Ru están en el centro recubiertos por átomos de Cu, originando la disminución en la actividad del catalizador.

Burton y colaboradores^[17] establecen que en el caso de metales totalmente miscibles, los metales se encuentran en una mezcla homogénea, recubiertos por una superficie enriquecida del metal con menor calor de sublimación, y que la migración no sólo es factor de la superficie, sino también interviene el grado de coordinación de los átomos metálicos, esto implica que entre menos coordinado esté un átomo, mayor es la facilidad de colocación en el cristal. Por consiguiente el metal que recubrirá al cristal será el que posea menor coordinación.

Existe otra situación en la cual interviene el reactivo. Al adsorberse la molécula de reactivo en la superficie metálica genera enlaces, por lo que la superficie se verá enriquecida por aquél metal cuyo enlace sea más fuerte con la molécula quimisorbida^[13].

Los metales empleados poseen diferentes electronegatividades, esto origina que cuando se encuentran juntos presenten una cierta densidad de carga. Si además le añadimos el reactivo adsorbido en la superficie metálica, dará como resultado la formación de un complejo metal-metal-reactivo, y la energía de enlace se verá alterada por la presencia de la densidad de carga. Produciendo un cambio en la actividad catalítica. A esto Sachtler le denominó "efecto ligando", el cual disminuye, al aumentar la separación entre átomos metálicos vecinos^[13].

Si aún en ausencia de enriquecimiento de la superficie la actividad catalítica: se ve afectada, esto puede deberse que, al tener un metal activo y otro inactivo la presencia del metal inactivo inhibe el acomodamiento de los átomos de metal activo. Es decir si una reacción requiere de un sitio superficial consistiendo de un número de átomos de metal activos adyacentes y estos se ven afectados por la presencia de los átomos del metal inactivo la actividad catalítica y selectividad serán modificadas a este efecto Sachtler^[13] le llamó "efecto ensamble" que no es más que un efecto de dilución en donde las moléculas requieren de un acomodamiento y distancia de interacción determinado para que se lleve a cabo la adsorción.

1.4.- Catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃

La introducción de los catalizadores bifuncionales platino-alúmina para la reformación de naftas fue a finales de la Segunda Guerra Mundial siguiendo la revolución en el procesamiento del petróleo^[18]. Del lado comercial, el proceso de reformación fue utilizado en principio para aumentar el octanaje en las gasolinas, para generar una cantidad abundante de aromáticos, contribuyendo así al rápido desarrollo de la industria petroquímica, además de una fuente de hidrógeno para el desarrollo de otros procesos, tales como hidrotratamiento e hidrocracking. Por el lado científico, los estudios se enfocaron a definir detalladamente los mecanismos de la efectividad de este catalizador, significando un avance en el entendimiento de la catálisis así también del proceso de reformación.

Aunque los catalizadores Pt-alúmina fueron un éxito, existía un problema: Tenían que ser frecuentemente regenerados esto origino que en los años sesenta, se usara un nuevo catalizador bimetálico, Platino-Renio que podía permanecer en corriente por un período de un año o más, lo que produjo una segunda revolución en la reformación de naftas^[17]. El catalizador Pt-Re debe ser activado y puesto en funcionamiento usando un prolongado procedimiento que generalmente involucra el envenenamiento del catalizador con sulfuro durante el periodo de arranque. Actualmente con el potencial para un proceso de reformación de naftas empleando la regeneración continua de los catalizadores, deben utilizarse otros catalizadores bimetálicos que no requieran

complejos procesos de activación; los catalizadores Pt-Sn-alúmina han parecido ser atractivos para estos procesos.

Los catalizadores Pt-Sn-alúmina han presentado un alto desempeño en la reformación de naftas^[20-24]. Aún no se ha logrado optimizar las propiedades catalíticas de estos, aún después de 30 años de investigación activa en esta área. Muchas de las explicaciones de dichas propiedades están basadas en un punto de vista estructural. Algunos argumentan que los componentes bimetalicos forman una aleación la cual tiene mejores propiedades catalíticas que el Pt solo, por ejemplo, la formación de la aleación puede influir en la concentración de electrones en la banda-d controlando así la selectividad y actividad^[25]; como se ha propuesto explicar en términos de la teoría electrónica de bandas, las propiedades catalíticas entre los metales del grupo VIII B (el cual es característico por tener una banda d incompleta) con los metales del grupo IB (con una banda d llena), esta teoría nos dice que una aleación metálica de un metal del grupo VIII B con otro del IB, esta caracterizada por un aumento en el llenado de la banda d del metal VIII B puro, y la adición extra de electrones en la banda d varía con la composición de la aleación, es decir uno puede alterar el grado de llenado de la banda d con electrones, y observar el efecto en la actividad catalítica ^[25b]. Por otro lado la selectividad y actividad puede ser resultado de la alta dispersión del componente activo (Pt), y la estabilización de la fase dispersa por el segundo componente^[26]. En todos los catalizadores la formación de compuestos químicamente estables como estanoaluminatos u óxidos de estaño han sido mencionados también, como responsables del alto desempeño de estos catalizadores ^[23,24,27-31].

Es indudable que la formación de aleaciones, óxidos de estaño o estanoaluminatos está determinada por el procedimiento de preparación.

Se ha mostrado que las aleaciones platino-estaño son inactivas^[32]. Es factible entonces pensar que el estaño actúe esencialmente como dopante en el soporte, el principal efecto que le ha sido encontrado es en la modificación de las propiedades texturales y estructurales del soporte más que en la modificación de la fase metálica^[33].

En la preparación industrial de catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃ , el precursor de estaño es frecuentemente SnCl₄ que es adicionado durante la síntesis del soporte alúmina, por ejemplo, los compuestos de estaño son mezclados con nitrato de aluminio en medio básico^[33b]. En este contexto el método sol-gel con la adición de un metal precursor (estaño en este caso) a un alcóxido de aluminio ha parecido ser una buena alternativa para formación de estos catalizadores ^[33-35].

CAPITULO 2.- PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

2.1.- Preparación de catalizadores

En la preparación de catalizadores metálicos soportados, el soporte aumenta el área específica del catalizador, aumentando así, la actividad específica, pues a mayor área de contacto con la parte activa, mayor conversión a productos de reacción.

Las preparaciones clásicas de catalizadores másicos poseen áreas específicas de 20 a 40 m²/gr. de catalizador (Pd, Ni o negros de Pt). sin embargo, los catalizadores soportados tienen áreas mucho mayores (superiores a 250 m²/gr. de catalizador, como en el caso del Pt soportado que alcanza un área de 280 m²/gr.)^[36].

Los tratamientos térmicos en un catalizador másico afectan sus propiedades físicas; por ejemplo; el negro de Pt con área específica de 19.5 m²/gr. sometido a una temperatura de 150° C, reduce su área específica hasta 7.8 m²/gr. Cuando este catalizador es soportado en alúmina, es necesaria una temperatura mayor a 600°C para alterar su área específica^[37].

Es decir, el soporte dispersa y estabiliza al metal activo. La principal ventaja será la dispersión de pequeños cristales a través de toda la red porosa del soporte, y por consiguiente obtener grandes áreas de superficie del metal activo. Otra de las ventajas es la disipación del calor de reacción para retardar la sinterización de los cristales metálicos que se encuentran en la superficie del soporte^[38].

Según Pettre^[39], la masa de contacto puede ser dividida en los siguientes elementos, aunque no todos deben estar necesariamente presentes.

I).- Constituyente activo (el metal)

- II).- Promotor (catalíticamente inactivo)
- III).- Soporte; especie portadora del promotor y material activo con la finalidad de aumentar el área específica y estabilizarlo.
- IV).- Diluyente; Componente que se utiliza cuando la reacción es fuertemente exotérmica o se dan muy altas conversiones: altera las propiedades iniciales del catalizador.

Los soportes más empleados son:

Arcillas naturales: Bentonita y Bauxita

Carbón activado

Zeolitas

Óxidos sintéticos: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$,
 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, TiO_2 , ZrO_2 .

2.2.- Características de los catalizadores

Los principales requisitos que deben reunir son [40]:

a).- Buena actividad.

Determinada por la velocidad de la reacción catalítica a condiciones preestablecidas de temperatura, presión, masa, flujo, etc.

b).- Estabilidad química.

Deben presentar resistencia al envenenamiento y al cambio de estructura cristalina.

c).- Estabilidad mecánica.

Deben tener resistencia a la erosión y a la abrasión.

d).- Propiedades térmicas.

Esta característica está en función de los fenómenos de transferencia de calor. Además deben ser activos a altas temperaturas.

e).- Regenerabilidad.

Posibilidad de que el catalizador envenenado o desactivado sea nuevamente reactivado y utilizado.

f).- Reproducibilidad en su preparación.

Condiciones bien establecidas para preparar nuevamente un catalizador con iguales características.

2.3.- Métodos de preparación y obtención de catalizadores

Los métodos y las técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son muy importantes, dado que la composición química del catalizador es un factor determinante en su actividad^[41].

Se conocen procesos generales de preparación de catalizadores que en resumen constan de los siguientes pasos:

- Selección de materias primas
- Purificación de las materias primas
- Conversión al compuesto deseado
- Confección de la forma deseada
- Activación

Los principales métodos para la preparación de catalizadores son:

a).- Impregnación del soporte

- b).- Intercambio iónico
- c).- Métodos electroquímicos
- d).- Precipitación o formación de geles.

2.4.- Variables para la preparación de catalizadores

Las principales variables para la preparación de catalizadores según Pettre^[42], son las siguientes:

- I).- Naturaleza de las materias primas.
- II).- Condiciones de impregnación o coprecipitación.
- III).- Condiciones de secado (tiempo, temperatura y atmósfera).
- IV).- Condiciones de tratamientos térmicos (tiempo, atmósfera de tratamiento, temperatura).

Estas variables influyen sobre las propiedades finales del catalizador como: área específica, porosidad, dispersión, tamaño de partícula, etc.

2.5.- Técnicas para la preparación de catalizadores

2.5.1 Impregnación

Sheng-yi y col.^[43] explican este método, el cual involucra un procedimiento fácil y consiste en el llenado de los poros de un soporte con una solución de la sal del metal activo. se evapora el disolvente que existe en exceso, que por lo general es agua, por último se aplican tratamientos térmicos de calcinación y reducción, o en su caso solo el tratamiento térmico de reducción. El contenido metálico esta en función de la concentración de la solución utilizada.

Los pasos más importantes son los siguientes:

a).- Impregnación del metal activo.

Se ponen en contacto cierta masa del soporte ya calcinado, con la solución acuosa que contiene al metal activo. Esta disolución del metal estará dada en una concentración determinada para poder cuantificar al metal activo.

Si toda la disolución prácticamente desaparece debido a la adsorción del soporte, a esto se le llama "impregnación incipiente". Cuando la disolución se encuentra en exceso con respecto a la capacidad de adsorción del soporte el disolvente es evaporado o también pueden emplearse otros métodos en agitación constante.

b).- Secado

Cuando el disolvente ha sido evaporado la muestra es secada en sistemas convencionales en un rango de temperaturas de 100 a 110°C durante un tiempo aproximado de 12 horas.

c).- Calcinación

En una gran cantidad de casos la sal del precursor metálico que queda impregnada en el soporte debe ser descompuesta para formar los óxidos correspondientes al metal.

La calcinación se lleva a cabo por medio de un tratamiento térmico manteniendo un flujo de aire a una velocidad de 1 ml/seg. en un reactor de lecho fijo en el cual se encuentra la masa catalítica.

La velocidad de calentamiento por lo general es 3°C/min hasta alcanzar la temperatura deseada. Esta temperatura se debe mantener por lo menos, durante tres horas. El descenso de la temperatura se realiza lentamente manteniendo el flujo del aire, hasta alcanzar la temperatura ambiente.

d).- Activación del catalizador

La activación es un proceso donde se limpia la superficie del catalizador con ayuda de un agente reductor (generalmente H_2). Se coloca el catalizador en un reactor de lecho fijo al cual se le hace pasar un flujo de H_2 a una velocidad de 1 ml/seg. el sistema se calienta con lentitud a una razón de $3^\circ C/min.$ hasta alcanzar la temperatura a la cual se llevará a cabo la reacción en la que será empleado o hasta la temperatura de calcinación; la cual se mantiene durante tres horas. Posteriormente, la temperatura es disminuida lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente, sin quitar el flujo de H_2 . La velocidad de calentamiento es muy importante pues asegura que no se presente el fenómeno de sinterización.

2.5.2.- Intercambio iónico

En este método se realiza una reacción entre los grupos funcionales superficiales del sólido y la sal impregnante (iones). Una solución que contiene una sal simple o compleja capaz de disociarse generando un anión o catión (cuya actividad es conocida en catálisis homogénea), se pone en contacto con el material que se ha de emplear como soporte y con el cual el ión liberado en disolución establece un enlace químico para su posterior reducción.

2.5.3.- Precipitación o formación de geles

Este método está basado en la precipitación de los componentes deseados para la formación del catalizador, los cuales se encuentran en solución. La precipitación se lleva a cabo en los siguientes pasos: lavado, secado, calcinación y activación.

2.5.4.- Método sol-gel

El método sol-gel consiste básicamente en la formación de redes sólidas compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen por medio de una reacción química que se inicia a partir de una disolución llamada sol (alcóxido metálico, agua, disolvente y catalizador de hidrólisis), la cual involucra una disolución coloidal. Esta puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 100 \AA , llamadas miscelas.

En el sol se forman miscelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo, hasta la formación del gel. El gel es un sistema polimérico que presenta una apariencia gelatinosa y cuando se seca a 70° C forma un polvo, pero aún conserva las propiedades y características del gel. Sin embargo, al tratar el producto a una temperatura superior de 400° C existe una contracción considerable de la red, estabilizando al gel.

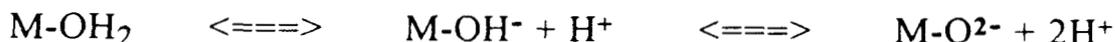
El sol puede prepararse en medio ácido, básico o neutro, de esto dependerán en cierta medida las estructuras y propiedades de los óxidos obtenidos al final.

a).- Precursores empleados en el método sol-gel

Los precursores empleados en el proceso sol-gel son de dos tipos:

i).- Disoluciones acuosas de compuestos inorgánicos

Una manera sencilla de preparar geles es a partir de disoluciones acuosas de compuestos inorgánicos. En tales disoluciones, el catión metálico (M^{z+}) es solvatado por las moléculas dipolares de agua y forma enlaces del tipo $M\text{-OH}_2$. Debido a la polaridad, se debilita el enlace O-H dando lugar a las siguientes especies^[44]:



Esos equilibrios dependen principalmente de la carga Z^+ del catión metálico y del pH de la disolución. Para un catión dado, se tienen intervalos de pH en donde H_2O , OH^- y $O^=$ son ligados comunes en el ión central. Generalmente, los enlaces $M-OH_2$ se observan en cationes en estado de oxidación bajos y en medio ácido, mientras que los enlaces $M-O$ se presentan para cationes en estado de oxidación alto, en medio básico. A pH intermedio, se forman los enlaces $M-OH$. Una de las principales propiedades de esos ligandos hidroxilo es que dan lugar a la reacción de condensación o policondensación^[45].

Durante el proceso de poli condensación la carga total del polión disminuye progresivamente y llega hasta un punto de carga cero que corresponde al pH en el que ocurre la precipitación del óxido. Así Al_2O_3 Y V_2O_5 se consideran como polímeros infinitos en los cuales la carga total es cero.

ii).- Alcóxidos Metálicos

Los alcóxidos metálicos son compuestos formados por un metal (M) unido a un radical alquino (R) a través de un átomo de oxígeno (M-O-R). Los alcóxidos metálicos pueden ser considerados como derivados de los alcoholes puesto que al reaccionar éstos con un metal, el protón del alcohol es sustituido por un átomo metálico. Así, de esta manera se obtienen compuestos tales como: $NaOCH_3$, $Al(OC_3H_7)_3$, etc.

Las propiedades físicas y químicas de los alcóxidos dependen de varios factores como:

1.- El carácter iónico del enlace M-O, debido a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de oxígeno y el metal.

2.- El efecto electrónico del radical alquilo -R, el cual puede modificar la polaridad intrínseca del enlace M-O, a través de una donación o eliminación de densidad electrónica.

3.- La formación de oligómeros debido a la expansión de la esfera de coordinación del metal, la cual se lleva a cabo por un enlace intermolecular con átomos de alcóxidos vecinos.

b).- Etapas del proceso sol-gel

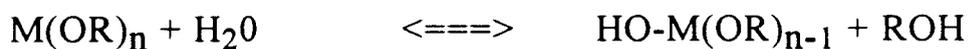
El proceso sol-gel se puede dividir en dos etapas:

i).- Etapa de preparación del gel: en esta etapa los reactivos en disolución se hidrolizan y condensan para formar un gel. La reacción de hidrólisis se lleva a cabo cuando el alcóxido metálico interacciona con el agua usando como disolvente un alcohol. Este aparece al final como subproducto y participa en el equilibrio de la reacción. Cuando toda la disolución se transforma a gel, se llega al punto de gelificación.

El mecanismo de reacción por el cual se pasa de sol a gel, es probable que sea una sustitución nucleofílica bimolecular (SN₂), en presencia de un catalizador básico y una sustitución electrofílica cuando se tiene un catalizador ácido. Es difícil separar la reacción de hidrólisis de la reacción de condensación, ya que ambas se llevan a cabo de manera simultánea, formando intermediarios como: grupos alcoxi (-M-OR), y grupos hidróxi (-M-OH) y grupos metaloxano (-M-O-M-) [45].

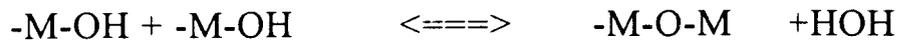
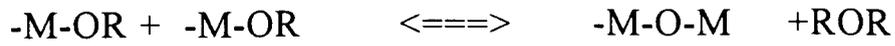
Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso sol-gel son las siguientes [46-47]:

Hidrólisis



Condensación





En donde:

M = Si, Al, Mg, Ti, etc.

R = Radical alquil

En la reacción de hidrólisis, el alcóxido metálico reacciona con el agua para formar los intermediarios arriba citados. En la reacción de polimerización o de condensación, reaccionan entre sí los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis, para generar redes poliméricas del tipo -M-O-M-. Esta última reacción determina la reacción primaria de los geles así como sus propiedades.

Como las reacciones tanto de hidrólisis como de condensación se llevan a cabo casi simultáneamente, no se realizan de manera total. Es importante hacer notar que la reacción de condensación tiene gran influencia sobre la gelificación, ya que dependiendo de las condiciones de esta reacción, se puede llegar por un lado a la precipitación y por otro lado a la formación del gel^[48-49].

Para que la reacción en el proceso sol-gel se lleve a cabo, es indispensable que esté a reflujo y que exista agua como reactivo. Sin el agua no podría iniciarse la reacción de hidrólisis. Al tener una hidrólisis incompleta los grupos etóxi (M-OR) llegan a reaccionar entre sí y forman éter.

Las reacciones de hidrólisis y condensación son muy sensibles a las siguientes condiciones experimentales:

- 1.- pH de reacción
- 2.- Concentración de agua
- 3.- Naturaleza del disolvente
- 4.- Temperatura de reflujo
- 5.- Tiempo de reacción

Como se ha establecido, la gelificación puede ser llevada en medio ácido, neutro o básico. En medio básico se favorece la polimerización condensando mas rápidamente, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando la condensación.

ii).- Etapa de postgelación: Esta etapa se presenta después del punto de gelificación e involucra todos los fenómenos que se llevan a cabo al secar y dar tratamiento térmico a los geles^[50,51], tales como: evaporación de agua ocluida en el gel, así como del disolvente, eliminación de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, al igual que los cambios estructurales de contracción de red que sufre el material (xerogel).

La homogeneidad de los geles depende sólo de la primera etapa de preparación del gel^[52], los parámetros que influyen son:

- a) Estructura, reactividad y secuencia de adición de los reactivos.
- b) Naturaleza del disolvente, así como la solubilidad de los reactivos en el disolvente.
- c) Cantidad de agua.
- d) pH de reacción, el cual está en función de los catalizadores de hidrólisis ácidos y básicos adicionados en la reacción de hidrólisis.
- e) Tiempo y temperatura de reacción.

Mackenzie^[53] establece ciertas ventajas con respecto a los métodos tradicionales para preparar los mismos materiales vía sol-gel,

que son:

1.- Los precursores usados en el proceso sol-gel (alcóxidos metálicos y las soluciones de compuestos inorgánicos) pueden ser purificados fácilmente.

2.- Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza.

3.- Se pueden introducir trazas metálicas en la redes del sólido final.

4.- Existe la formación de pre-redes inorgánicas en solución.

5.- La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso.

6.- Se puede controlar el grado de hidroxilación en la superficie del sólido final.

7.- La estructura de los geles obtenidos puede ser controlada desde la reacción de hidrólisis mediante la adición de catalizadores ácidos o básicos.

2.6.- Desarrollo Experimental

Uno de los objetivos principales es el de preparar catalizadores empleando diferentes precursores de estaño, por medio de dos métodos distintos: Impregnación y sol-gel.

Para la obtención de la alúmina sol-gel y las muestras Sn-Alúmina Sol-gel, se utilizó un sistema de reflujo como se muestra en la *figura 1*. Este consta de una canasta calentamiento, matríz de tres bocas, un refrigerante, dos embudos de adición (los cuales después de emplearse, son reemplazados por un tapón y un termopozo con termómetro).

El procedimiento para las preparaciones fue el siguiente (véase diagramas de flujo):

Los catalizadores sol-gel fueron preparados adicionando a una disolución de etanol conteniendo un precursor de estaño (tetrabutilo de estaño, tetracloruro de estaño o tetra-ter-amilóxido de estaño) a una disolución de Tri-sec-butóxido de aluminio (Aldrich 99%) en etanol. Las disoluciones fueron refluadas hasta homogenizar, posteriormente la hidrólisis fue obtenida adicionando agua gota a gota. Después de la gelación los sólidos fueron secados a 70°C por 12 horas y calcinados en aire por 4 horas a 500°C. La reducción fue realizada en un flujo de hidrógeno de un 1ml/seg. a 450°C por tres horas (Esto se llevo a cabo en el reactor). La cantidad de estaño empleada fue la necesaria para obtener 0.3% en peso.

Para los catalizadores impregnados se sintetizó la alúmina sol-gel^[54]. Posteriormente se estabilizó térmicamente durante 4 horas a 400°C se realizó la impregnación vía húmeda de los precursores de estaño, los cuales fueron secados a 70°C con una vigorosa agitación. Se calcinaron en aire durante 4 horas a 500°C. La reducción fue hecha en el reactor a 450°C con flujo de hidrógeno durante 3 horas, la cantidad de estaño fue calculada para obtener 0.3% en peso.

SISTEMA DE REACCION PARA SINTESIS DE CATALIZADORES.

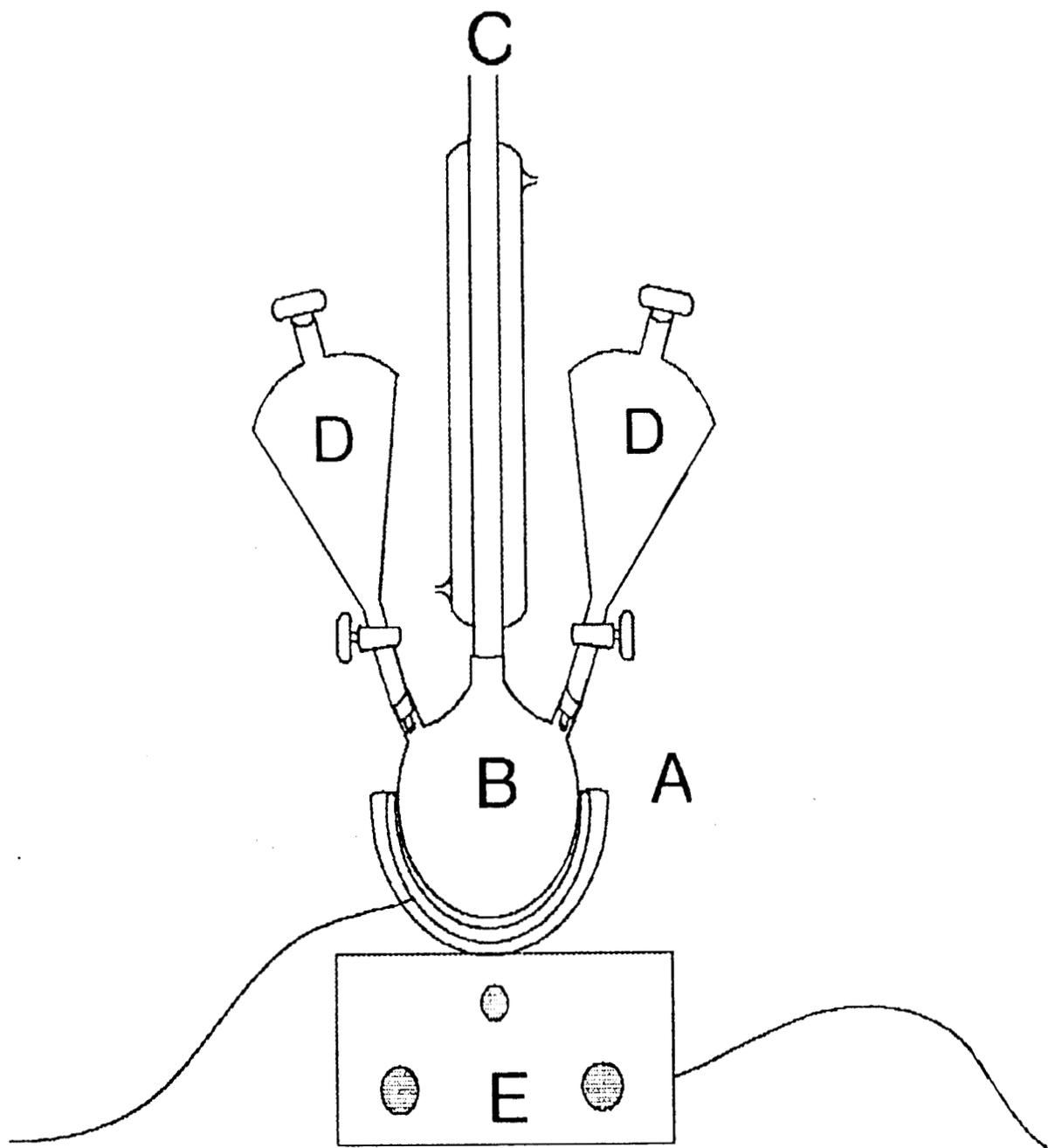
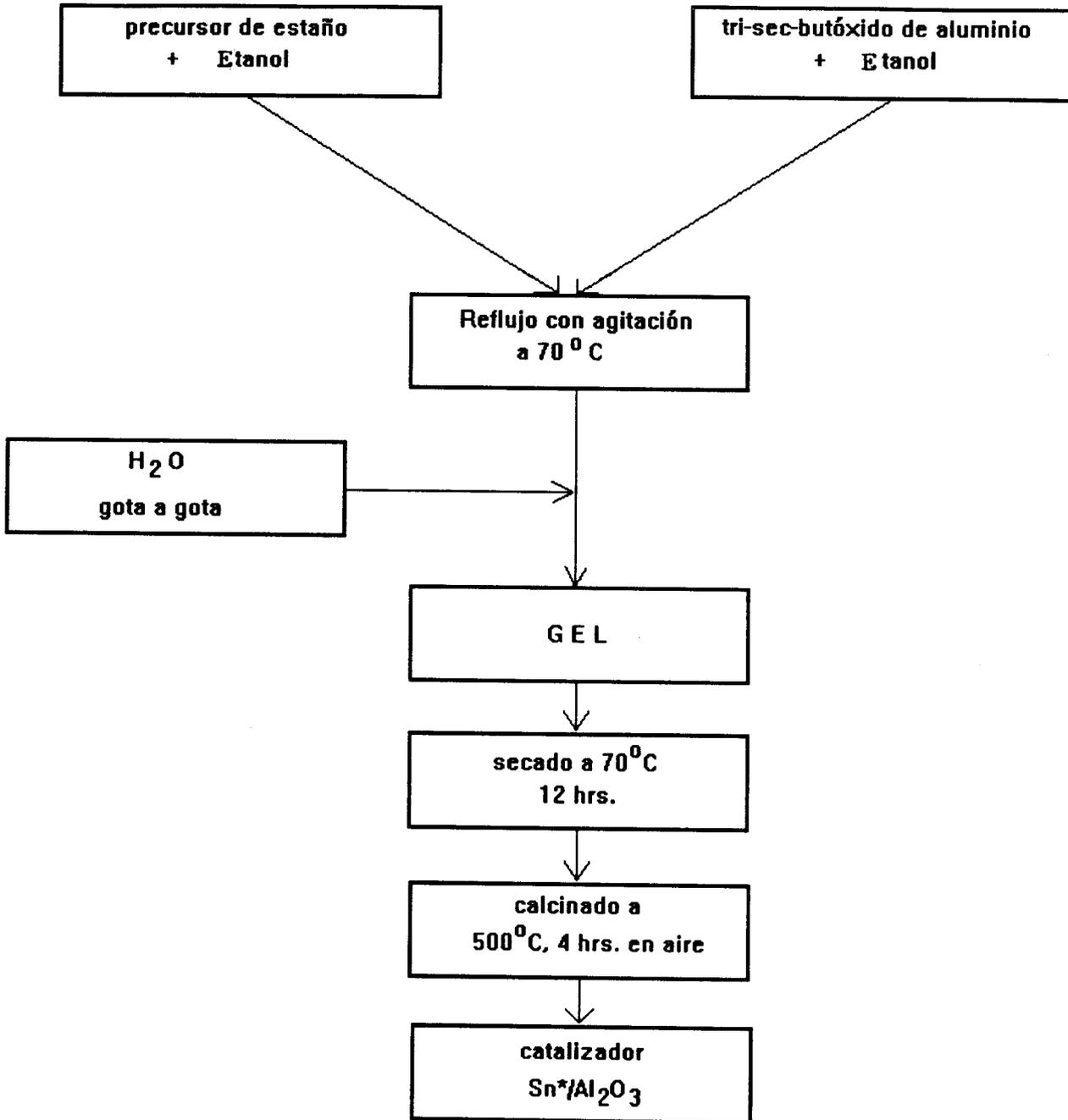


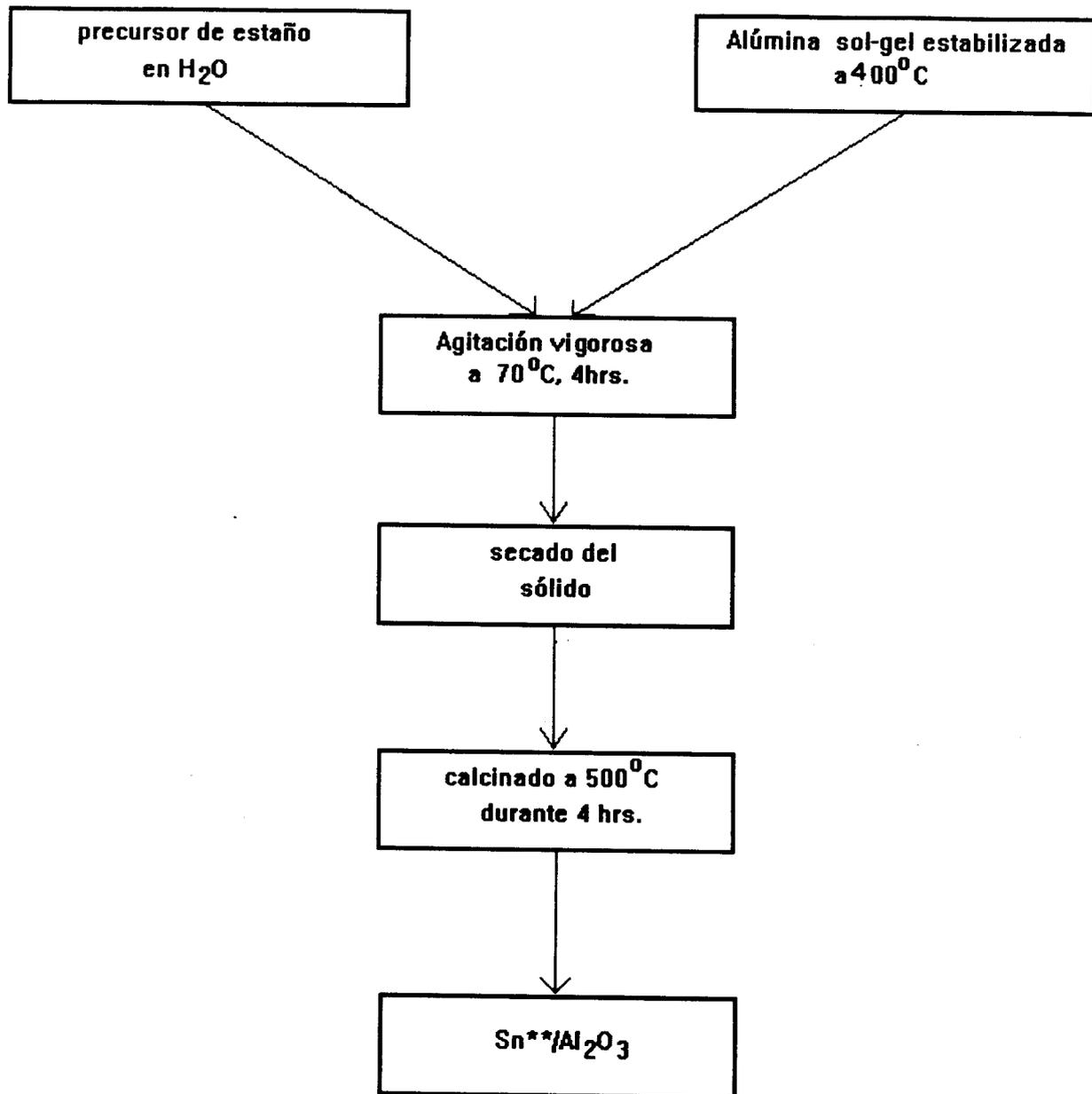
FIG. 1 A).- Mantilla de calentamiento, B).- Matraz de reacción de 3 bocas, C).- Refrigerante, D).- Embudos de adición, E).- Parrilla de calentamiento con agitación.

DIAGRAMAS DE FLUJO

Sn/Al₂O₃ - sol-gel



Sn/Al₂O₃ - Impregnados



**LOS CATALIZADORES OBTENIDOS FUERON
LOS SIGUIENTES :**

CATALIZADORES	PRECURSORES DE ESTAÑO
Sn*/Al ₂ O ₃	Tetrabutil estaño (Sn(But) ₄) Tetrateramilóxido de estaño (Sn(t-Am) ₄) Tetracloruro de estaño (SnCl ₄)
Sn**/Al ₂ O ₃	Tetrabutil estaño (Sn(But) ₄) Tetrateramilóxido de estaño (Sn(t-Am) ₄) Tetracloruro de estaño (SnCl ₄)
Al ₂ O ₃ *	

NOTA:

* sol-gel

** Impregnados en alúmina sol-gel.

CAPITULO 3.-CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La catálisis heterogénea está relacionada con la transformación de moléculas en la interfase entre un sólido (el catalizador) y la fase gaseosa o líquida llevando esas moléculas. Esta transformación involucra una serie de fenómenos, el entendimiento y por tanto el control requiere el estudio de [55]:

1°. Cómo está constituido el catalizador en su masa y su superficie, y que transformaciones este sufre (reacciones químicas, intercambio de átomos entre la superficie y la masa del soporte, sinterización, etc.).

2°. Cómo la fase gaseosa o líquida es modificada (composición, cinética, etc.).

3°. La naturaleza de la interfase (especies adsorbidas y enlaces entre esas especies y la superficie del catalizador).

1. Obviamente estos campos del conocimiento están interrelacionados y frecuentemente pueden ser investigados simultáneamente.
2. En consecuencia la caracterización fisico-química del sólido es muy importante, buscando aquellos resultados que nos den un indicio de su comportamiento, bajo ciertas condiciones determinadas.

Las propiedades del sólido nos pueden orientar sobre los posibles mecanismos de una reacción, cuando se correlacionan las características del mismo y las propiedades catalíticas.

La determinación de la textura del catalizador como son superficies específicas y distribución de radio de poro, es un factor importante en la catálisis heterogénea. El área específica esta directamente relacionada a la actividad catalítica, debido a que la accesibilidad a los sitios activos del catalizador debe ser favorecida por la distribución de tamaño de poros, facilitando el contacto del reactivo y el centro activo, así también como, la salida del o de los productos.

Otro de los parámetros importantes, es la acidez del catalizador, esta puede determinarse por la adsorción de una base, ya que la quimisorción es un fenómeno selectivo, que nos permite hacer determinaciones de sitios activos y de su naturaleza con respecto al resto del soporte, utilizando bases nitrogenadas (NH_3 , piridina, etc.).

3.1.- Espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopía infrarroja puede ser considerada como la primera y la más importante de las técnicas espectroscópicas modernas, que ha encontrado aceptación general en catálisis. La aplicación más común en catálisis, es para identificar las especies adsorbidas y para estudiar la forma en la cual esas especies están quimisorbidas en la superficie del catalizador.

El primer trabajo de uso sistemático de radiación infrarroja fué reportado por Coblenz en 1905 [56], quien investigaba agua en minerales. Las investigaciones de grupos hidróxilos y moléculas adsorbidas en óxidos fueron hechas por Terenin y Col., en Rusia en los años cuarenta como lo describieron Kiselev y Lygin [57].

La caracterización espectroscópica por FTIR en este trabajo, fue realizada en un equipo Nicolet modelo 710 para las muestras sol-gel, y en un Perkin-Elmer 1600 para las impregnadas, usando pastillas transparentes, a dos temperaturas, frescas (70°C) y calcinadas (500°C). Los espectros se observan en las Figuras 2, 3, 4 y 5.

Los espectros vibracionales fueron analizados en el infrarrojo medio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$). La Figura 2 muestra los espectros de los catalizadores $\text{Sn}^{**}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (impregnados) sin calcinar. En los cuales se puede apreciar que todos los catalizadores presentan una banda de absorción fuerte entre $3440 - 3459 \text{ cm}^{-1}$ las cuales pueden ser asignadas a vibraciones de alargamiento (stretching) del O-H [58] en $\text{AlO}(\text{OH})$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$, es decir a aquellos grupos enlazados con la red de alúmina además de los correspondientes al OH del agua y etanol ocluidos.

En el rango de $2080 - 2090 \text{ cm}^{-1}$ aparece una pequeña banda atribuida a una vibración de alargamiento C-H perteneciente a los grupos etoxi que no reaccionaron en el curso del proceso de gelificación. A 1633 cm^{-1} existe una banda debida a la vibración de flexión (bending) del enlace OH del agua ocluída en el gel y en la región de $1520 - 1397 \text{ cm}^{-1}$ aparecen bandas debidas a las vibraciones de flexión de los enlaces C-H de los grupos orgánicos residuales, [35,59]. En los espectros encontramos una banda a 1069 cm^{-1} característica a una vibración de alargamiento del enlace Al-O [59].

Las bandas que aparecen en la región del espectro de $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ son generadas por las vibraciones de estiramiento de Al-O.

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

En la Figura 3, se presentan los espectros de las muestras $\text{Sn}^{**}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ya calcinadas así también, el de la alúmina (sol-gel). En la cual podemos observar en el rango de $3459 - 3625 \text{ cm}^{-1}$ las bandas correspondientes a las vibraciones de alargamiento (stretching) de los grupos hidroxilo. Entre $1634 - 1652 \text{ cm}^{-1}$ las bandas vibracionales de flexión del OH y en el rango de $1557 - 1417 \text{ cm}^{-1}$ las correspondientes a las vibraciones de los enlaces CH de los residuos orgánicos, estas bandas desaparecen cuando las muestras son tratadas a 600°C , (cuando los grupos etoxi, butoxi son desorbidos totalmente)[60].

Las vibraciones de alargamiento y flexión en el rango de $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ son originadas por el enlace Al-O. Los espectros infrarrojos no son marcadamente distintos entre las muestras frescas y las calcinadas, es decir, el sólido permanece altamente hidroxilado y los OH enlazados al soporte son ácidos [61-63]. El hecho de que grupos OH permanezcan en esta etapa es porque, en este tipo de sistemas sol-gel, los grupos hidroxilo son muy estables [60].

La Figura 4 presenta los espectros correspondientes a los catalizadores Sn*/Al₂O₃ (en estos el precursor de estaño fue incorporado a la alúmina durante el proceso de gelificación, como ya se describió en el capítulo 2). Los espectros de las muestras sin calcinar presentan entre 3480 - 3626 cm⁻¹ una banda ancha poco pronunciada debida a la vibración de alargamiento de los grupos OH enlazados a la red de alúmina, además de los OH correspondientes a los grupos residuales de agua y etanol. Estas mismas bandas en las muestras calcinadas a 500°C (Fig. 5) disminuyen su intensidad notoriamente, ensanchandose más. La banda localizada entre 1445 - 1506 cm⁻¹ corresponde a una vibración de alargamiento del enlace Al-O. Como se observa en la Figura 5, estas últimas vibraciones se siguen manifestando aún después de la calcinación. Como es de notarse, los catalizadores obtenidos por sol-gel a diferencia de los impregnados, presentan una menor hidroxilación, que puede ser atribuída a la presencia del estaño durante el proceso de gelificación, teniendo inclusive una apreciable deshidroxilación de la superficie después de la calcinación, cosa que no ocurre en los catalizadores impregnados.

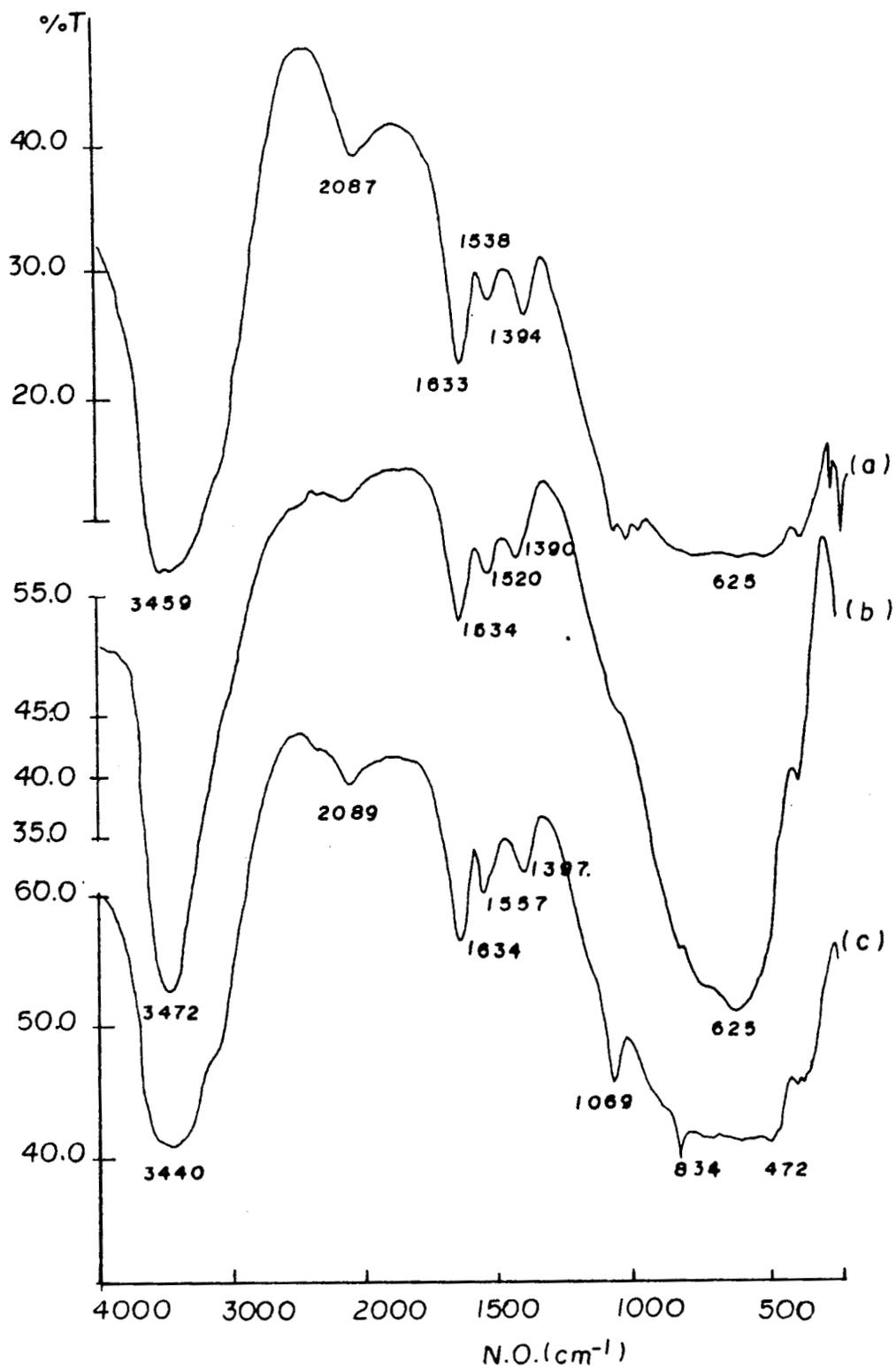


Figura 2.- Espectros de IR de catalizadores Sn^{**}/Al₂O₃ (impregnados) sin calcinar donde: a).- Sn(But)₄, b).- Sn(t-Am)₄, c).- SnCl₄.

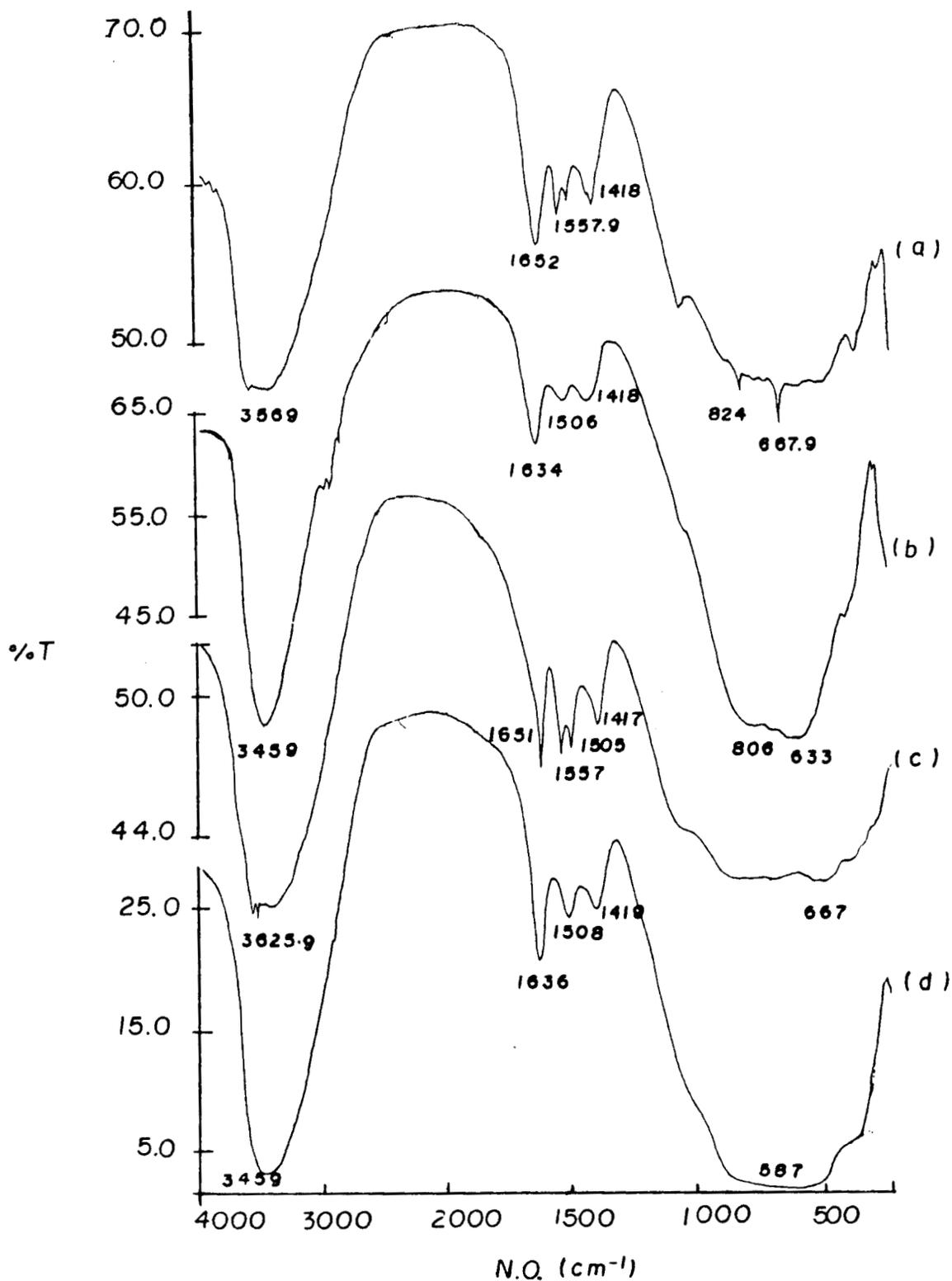


Figura 3.- Espectros de IR de catalizadores Sn*/Al₂O₃ (impregnados) calcinados a 500° C donde: a).- Al₂O₃, b).- Sn(But)₄, c).- Sn(t-Am)₄, d).- SnCl₄.

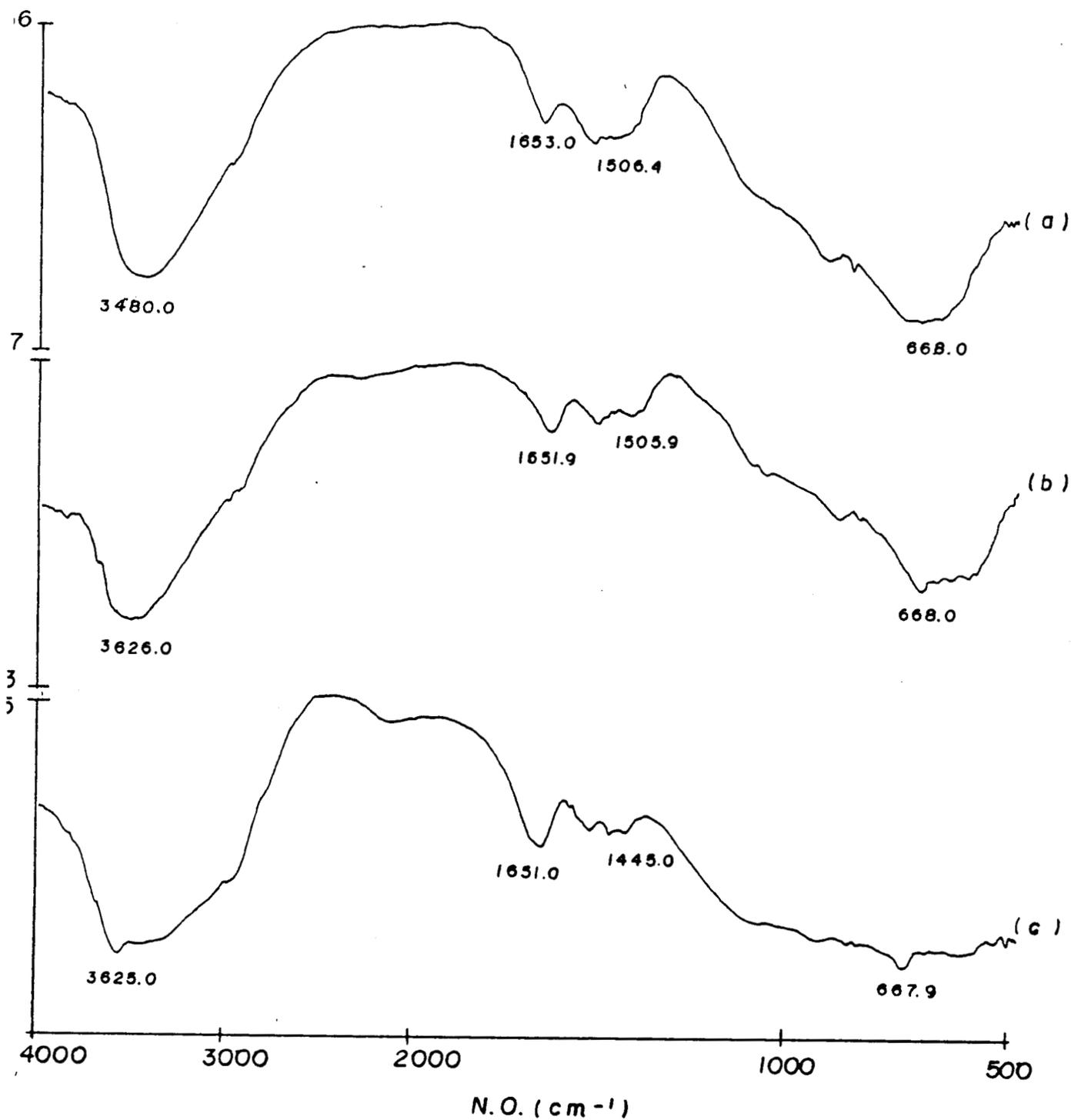


Figura 4.- Espectros de IR de catalizadores Sn*/Al₂O₃ (sol-gel) sin calcinar siendo: a).- Sn(t-Am)₄, b).- Sn(But)₄, c).- SnCl₄.

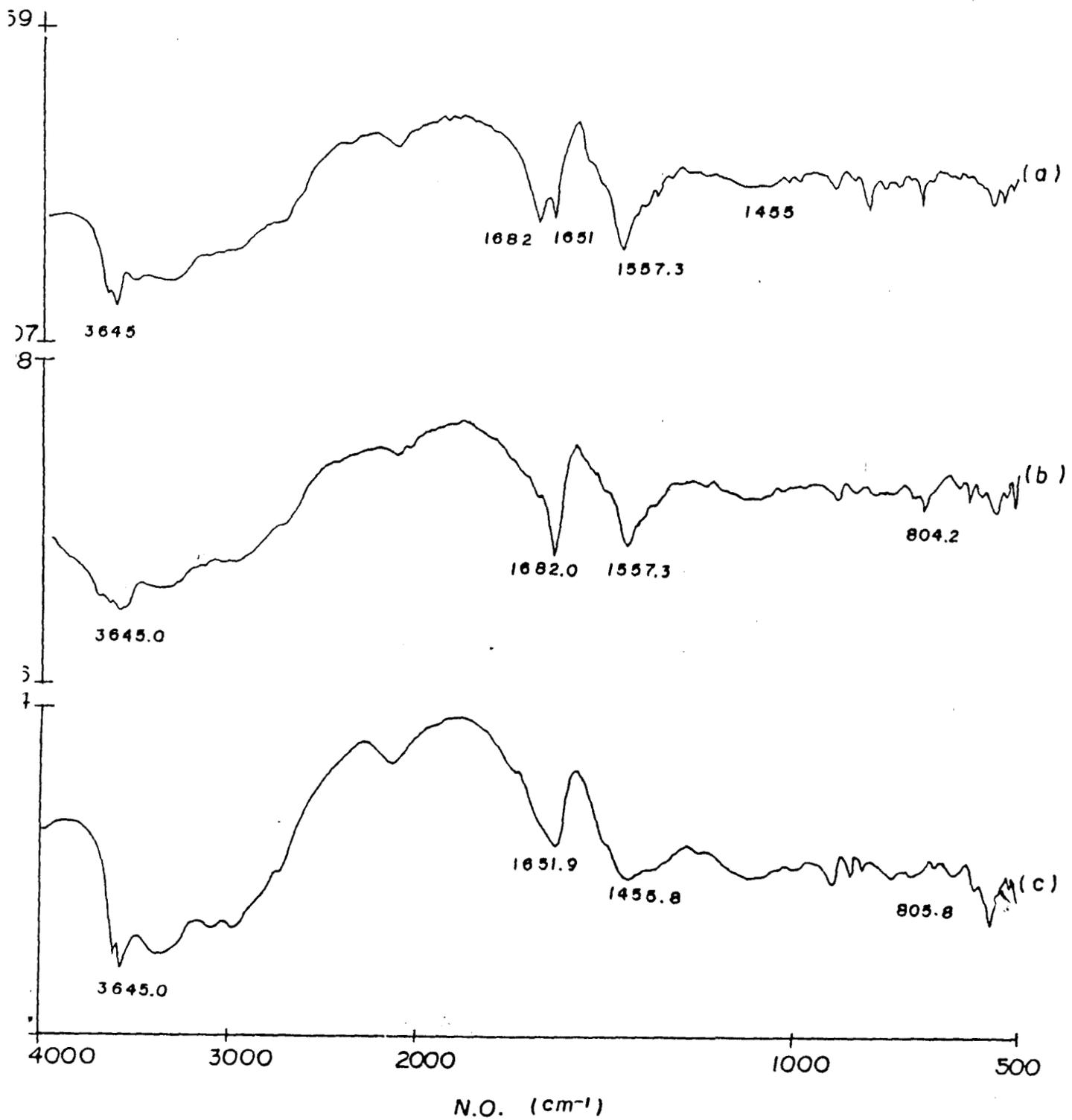


Figura 5.- Espectros de IR de catalizadores Sn*/Al₂O₃ (sol-gel) calcinados a 500° C siendo: a).- Sn(t-Am)₄, b).- Sn(But)₄, c).- SnCl₄.

3.2.- Propiedades texturales

Muchos catalizadores industriales son materiales porosos, en los cuales la mayor parte de la superficie es interna. La estructura de un catalizador es definida por la distribución espacial de los átomos o iones que constituyen al sólido y la textura está definida por la geometría de los espacios vacíos en los granos del catalizador. El catalizador está formado por una red de pequeñas y grandes avenidas que dan lugar a una microporosidad y macroporosidad, respectivamente.

La caracterización textural del catalizador es fundamental, para comprender el comportamiento catalítico del mismo, como en el caso de los sistemas sol-gel, en donde la distribución de los poros en el soporte varía notablemente de acuerdo con el procedimiento experimental de gelación [35] y comprende la determinación de los siguientes parámetros: área específica (S), volumen específico de poros (V_p), porosidad (ϵ) y distribución de tamaños de poros. Estos parámetros nos permiten clasificar a los sólidos en tres grupos, de acuerdo con su tamaño: macroporos ($>200 \text{ \AA}$), mesoporos ($20\text{-}200 \text{ \AA}$) y microporos ($<20 \text{ \AA}$) [64].

A partir de las isothermas de equilibrio de adsorción-desorción de un gas, se puede obtener información importante acerca del tamaño, forma y comportamiento de los poros. La adsorción es una consecuencia del campo de fuerza en la superficie del sólido (el adsorbente), el cual ataca las moléculas del gas o vapor (el adsorbato). Las fuerzas de atracción que emanan de un sólido pueden ser de dos tipos, físicas (o Van Der Waals) y químicas, y de ellas surge la adsorción física o quimisorción respectivamente.

La cantidad adsorbida por gramo de sólido depende de la presión de equilibrio p , la temperatura T , y también la naturaleza del gas y del sólido. Esta representada por la siguiente relación:

$$X = f(p, T, \text{gas}, \text{sólido})$$

La adsorción X puede ser medida en diferentes unidades, gramos o miligramos, moles o milimoles y cm^3 (TPN),.

Para un gas dado , adsorbido en un sólido manteniendo la temperatura constante, la ecuación anterior se simplifica a:

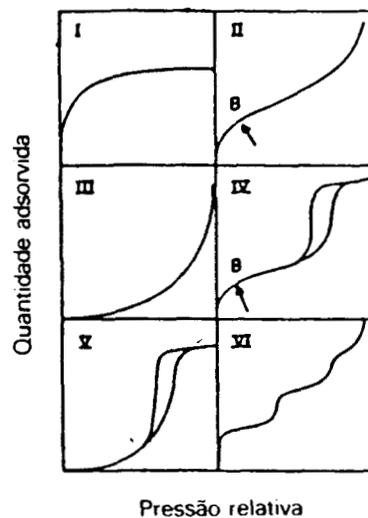
$$X = f(p)T, \text{gas, sólido}$$

Si el gas esta abajo de su temperatura crítica, entonces es un vapor y la forma alternativa de reescribir la ecuación anterior es:

$$X = f(p/p_0)T, \text{gas, sólido}$$

Esta ecuación es la mas usual, siendo p_0 la presión de vapor de saturación del adsorbato. Esta ecuación es la expresión de la isoterma de adsorción, y en consecuencia la cantidad adsorbida y la presión para un gas determinado en un sólido cualesquiera a una temperatura constante.

En la literatura sobre este tema se han reportado decenas de miles de isotermas de adsorción, medidas en una amplia gama de sólidos; sin embargo la mayoría de esas isotermas, las cuales resultan de una adsorción física, por conveniencia se han agrupado en cinco clases, propuestas por Brunauer, Deming, Deming y Teller^[65]. La clasificación se presenta en la siguiente Figura.



En nuestro trabajo las muestras calcinadas a 500°C durante 12 horas fueron puestas en vacío en un equipo Micromeritics ASAP 2000 automático, a 350°C hasta su completa desgasificación.

Las áreas específicas fueron calculadas a partir de las isotermas de adsorción utilizando la ecuación BET (válida en el rango P/P_0 de 0.05 - 0.35) [64]. La Figura 6 presenta las isotermas de los catalizadores Sn^{**}/Al₂O₃ (impregnados) y de la alúmina sol-gel, las cuales corresponden a isotermas del tipo II. En las isotermas del tipo II el lazo de histéresis muestra que sus poros son lisos y cilíndricos, dada la suavidad del lazo de desorción nos indica una uniformidad en los poros [65]. Esto último se corrobora en la Figura 7, en donde tenemos la distribución de tamaño de poro promedio de los catalizadores obtenidos por impregnación observándose la uniformidad de estos mesoporos (rango entre 20 y 200 Å).

En la Figura 8 se muestran las isotermas de los catalizadores obtenidos por sol-gel y la de la alúmina pura, las isotermas de los primeros son del tipo IV y la de la alúmina es del tipo II. En las isotermas del tipo IV el lazo de histéresis es atribuible a la existencia de cavidades en los poros. Según la clasificación hecha por Boer[65b] con respecto a la forma de la histéresis en este tipo de isotermas, los poros tienen la forma de un embudo invertido (ink-bottle), la cual se interpreta como una contracción de los poros cilíndricos. En la Figura 9 se presenta la distribución de tamaño de poro de los catalizadores sol-gel y de la alúmina, los cuales tienen mesoporos en donde es notoria la distribución bimodal que presenta el catalizador cuyo precursor fué el tetrabutyl-estaño, con lo cual podemos decir que tenemos predominantemente dos tamaños distintos de poros lo cual es observable desde la histéresis de su isoterma.

Esta diferencia en las isotermas puede ser interpretada como una compactación mayor del gel durante el proceso de secado de los catalizadores sol-gel, siendo una evidencia de la mayor interacción del estaño con la red del sólido, que la obtenida por el método de impregnación es notable además la diferencia obtenida con el precursor de tetrabutyl-estaño en los catalizadores sol-gel, observada en la doble distribución de tamaño de poro. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 1.

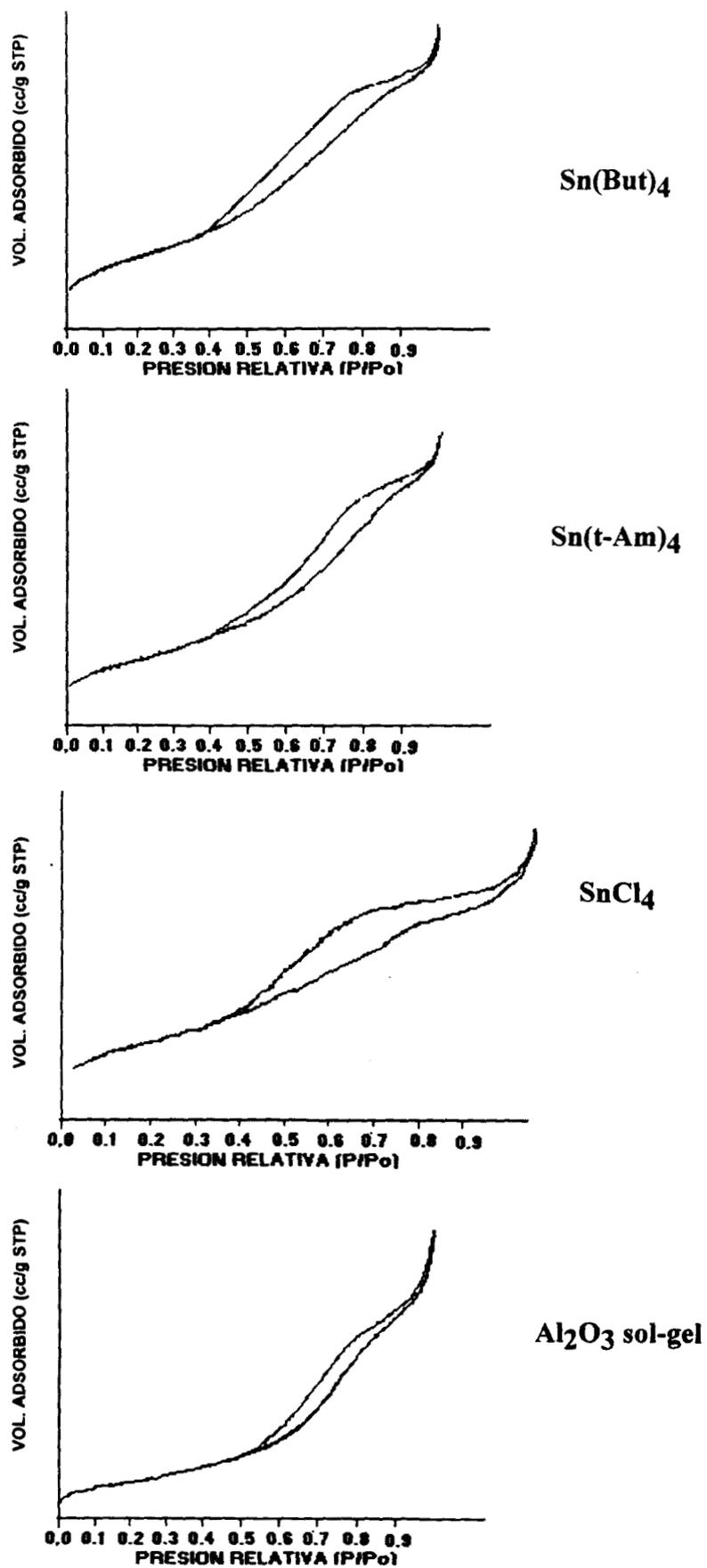


Fig. 6.- Isothermas de adsorción de Sn^{**}/Al₂O₃ impregnadas, calcinadas a 500°C.

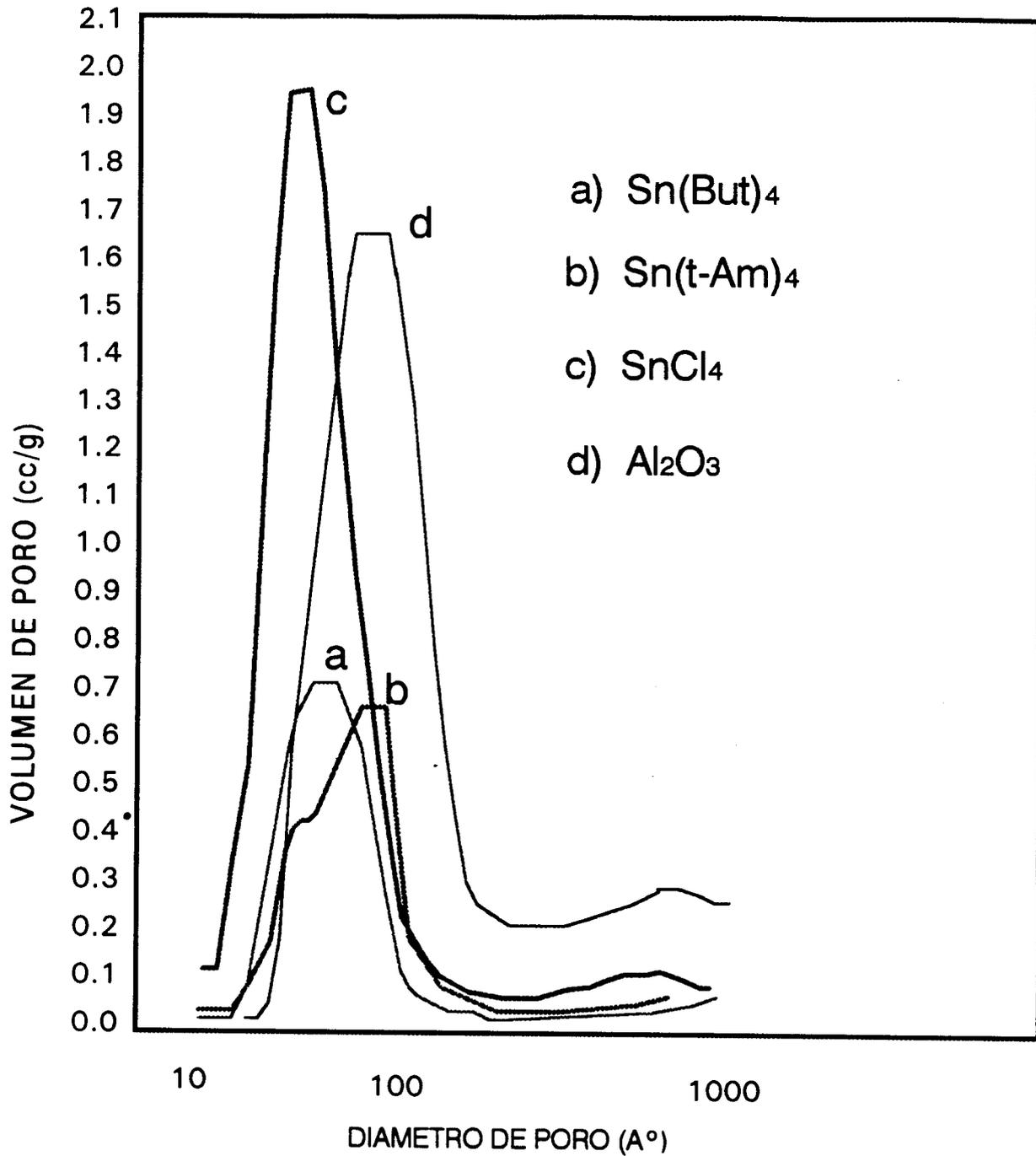


Fig. 7.- DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PORO DE Sn/Al₂O₃^{**} IMPREGNADOS Y CALCINADOS A 500°C.

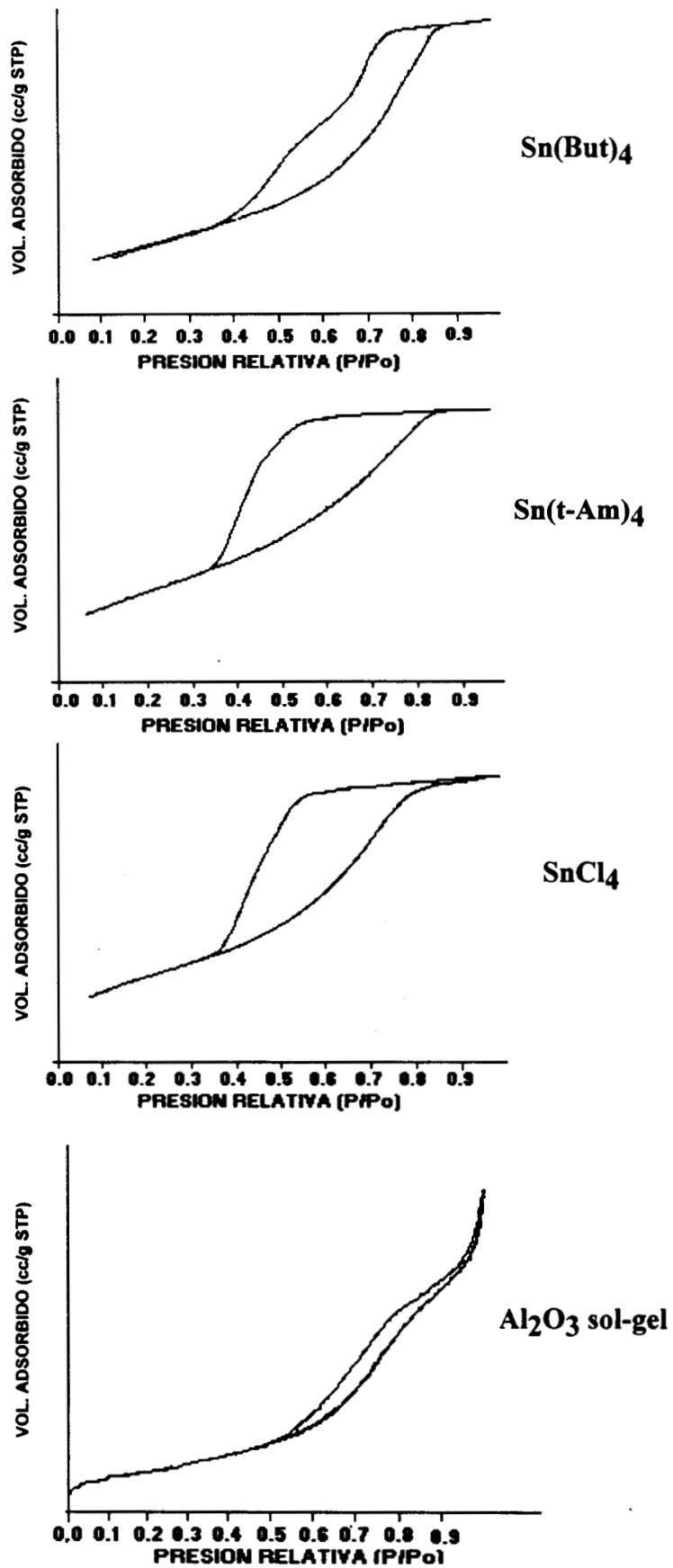


Fig. 8.- Isothermas de adsorción de Sn*/Al₂O₃ sol-gel, calcinadas a 500°C.

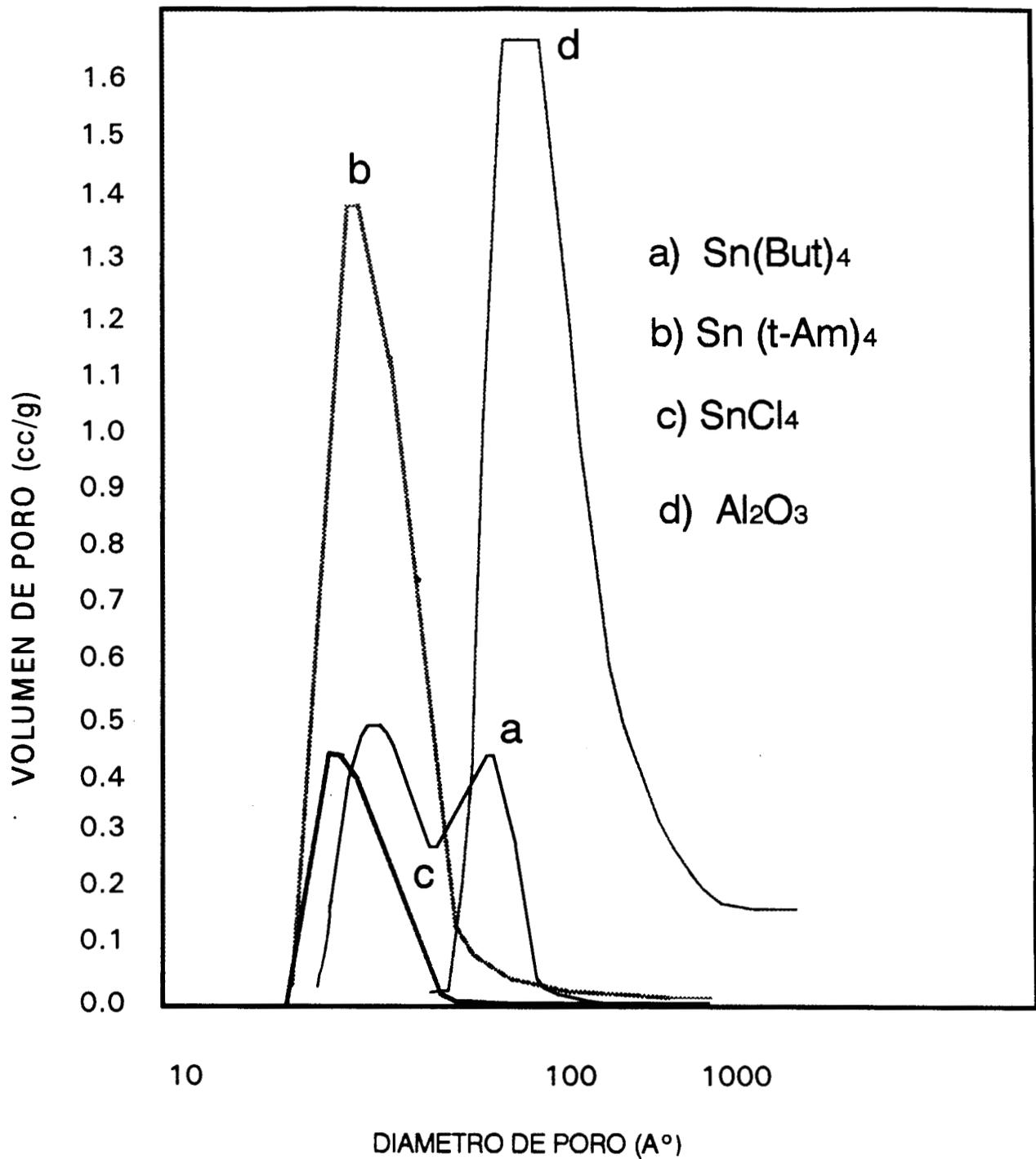


Fig. 9.- DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PORO DE Sn*/Al₂O₃ SOL-GEL Y CALCINADOS A 500°C.

TABLA 1

CATALIZADOR	PRECURSOR	AREA BET (m ² /g)	VOLUMEN TOTAL DE POROS (cc/g)	DIAMETRO PROMEDIO DE PORO (A°)
Sn ^{**} /Al ₂ O ₃	Tetrateramilóxido de Estaño	217	0.3955	72
	Tetrabutil Estaño	229	0.3710	64
	Tetracloruro de Estaño	235	0.3638	54
Sn [*] /Al ₂ O ₃	Tetrateramilóxido de Estaño	189	0.2399	50
	Tetrabutil Estaño	91	0.1605	70
	Tetracloruro de Estaño	52	0.0740	56
Al ₂ O ₃	*	256	0.6985	108

NOTA:

* Preparado por el Método SOL-GEL

** Impregnado sobre Alúmina SOL-GEL

Catalizadores calcinados a 500°C por 12 hrs. en flujo de aire.

3.3.- Análisis Térmicos

i).- Análisis Térmico Diferencial (DTA).

Esta técnica, mide las diferencias de temperaturas entre la muestra analizada y una muestra de referencia. La muestra de referencia en nuestro trabajo fue $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

ii).- Análisis Termogravimétrico (TGA).

Con esta técnica medimos la variación de la masa de la muestra, en función de la temperatura.

Estos análisis fueron realizados usando un aparato DTA-TGA Shimadzu DT-30. Donde las muestras frescas fueron puestas en una celda y posteriormente calentados en un flujo de nitrógeno, la velocidad de calentamiento fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta 500°C .

En el termograma que se muestra en la Figura 10 encontramos un pico endotérmico a 115°C el cual es atribuido a la desorción de agua y etanol atrapados en el gel, la alta temperatura de desorción indica la formación de puentes de hidrógeno. A 280°C aparece un intenso pico endotérmico que puede ser asignado a la deshidroxilación de la superficie y a la desorción del alcóxido residual [66], la pérdida de peso para el primer pico es de 11% y del segundo es de 10%.

En la Figura 11, el termograma muestra un solo pico endotérmico a 85°C el cual es asignado a la desorción del agua y etanol ocluidos en el sólido, al cual corresponde una pérdida en peso de 17%.

En el termograma de la Figura 12 aparece un pico endotérmico a 90°C debido a la desorción de agua y etanol. A 260°C, un pico endotérmico pequeño es asignado a la deshidroxilación de la superficie y a la desorción del alcóxido residual, a los cuales corresponde una pérdida en peso de 11% y 6% respectivamente.

En la Figura 13, se observa un pico endotérmico a 145°C el cual se debe a la pérdida de agua y etanol ocluidos en el sólido, al cual le corresponde un 37% de pérdida de peso.

En el termograma de la Figura 14 observamos a 155°C un pico endotérmico debido a la pérdida del agua y etanol, y a 285°C un pico exotérmico causado por la carbonización de residuos orgánicos de diferente naturaleza que no reaccionaron, a estos les corresponde una pérdida en peso de 29% y 9% respectivamente.

En la Figura 15, se presenta un termograma muy similar al anterior, con un pico endotérmico a 150°C y otro exotérmico a 315°C, este último tiene una temperatura mayor comparada con la muestra anterior, lo cual nos indica que estos grupos podrían haber estado de manera más estable en la red del sólido, además en este caso no se empleó un alcóxido como precursor del estaño, y por lo tanto, tenemos solo grupos butoxi del trisecbutóxido de aluminio, las pérdidas de peso fueron de 30% y 10% respectivamente.

En los termogramas 13,14 y 15 al igual que el 10, el primer pico endotérmico que aparece en un rango de 115-155° C es debido a la desorción de agua, dada la formación de puentes de hidrógeno, ésta se desorbe a mayor temperatura que en los sólidos tradicionales (90°C) [67].

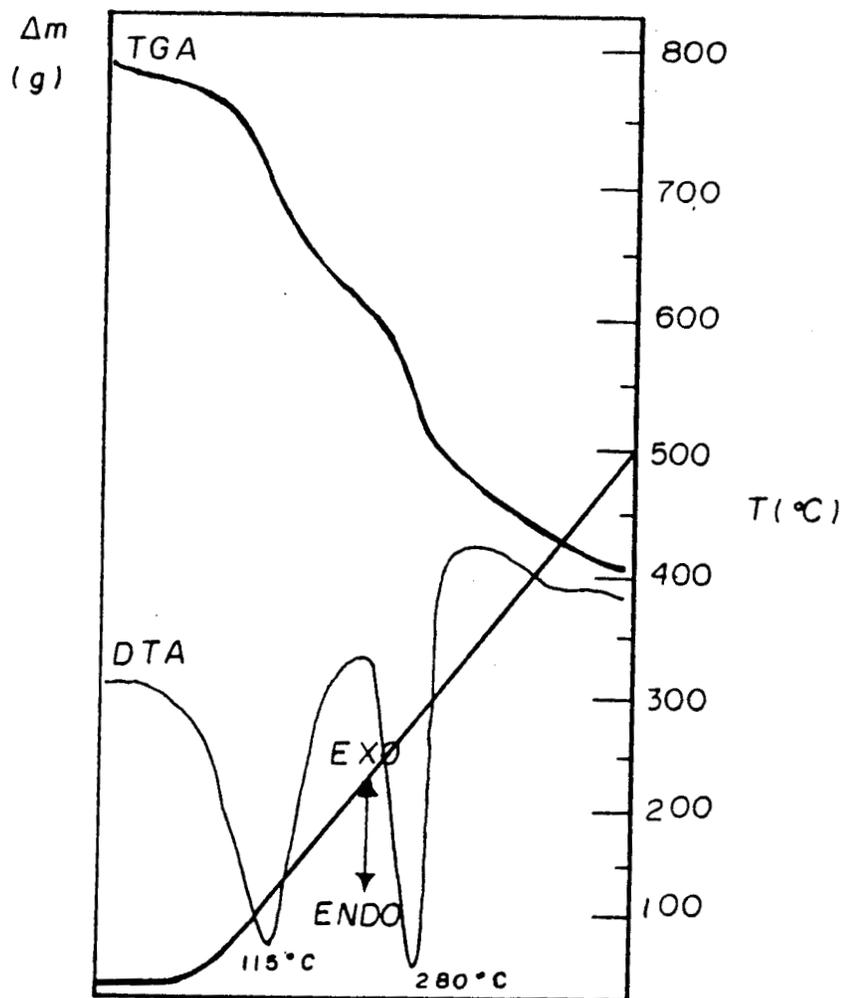


Figura 10.- Análisis Térmico de $\text{Sn}^{**}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuyo precursor fue $\text{Sn}(\text{But})_4$

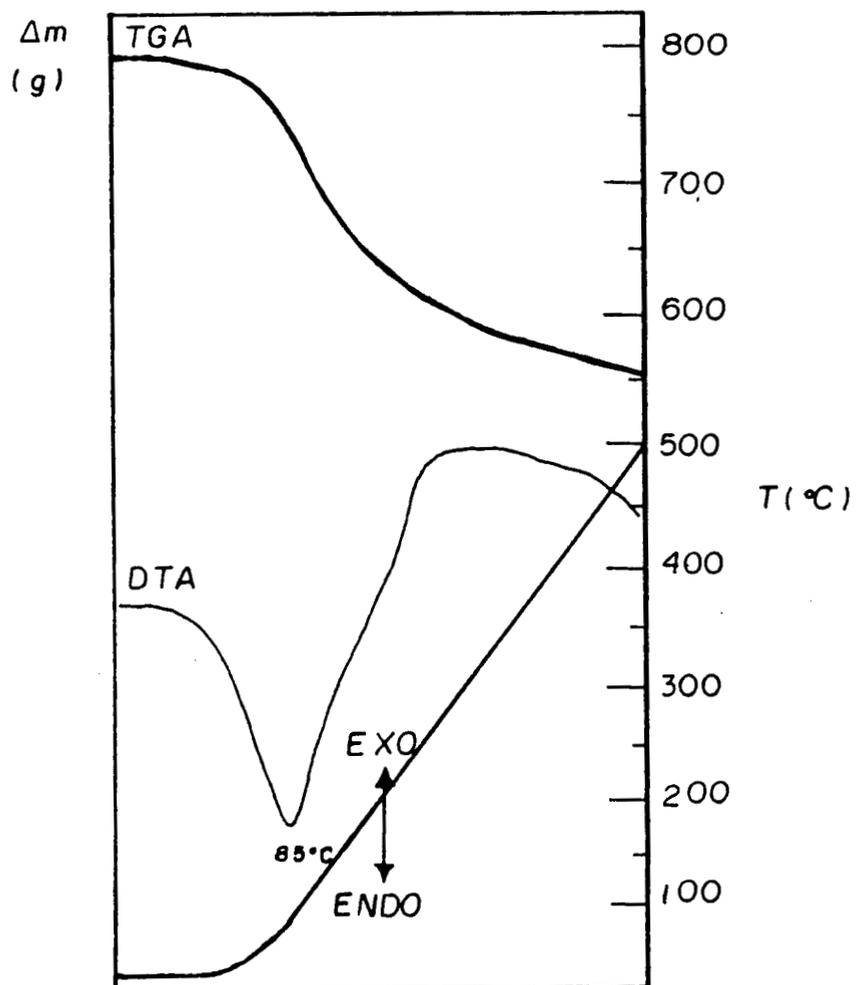


Figura 11.- Análisis Térmico de $\text{Sn}^{**}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuyo precursor fue $\text{Sn}(\text{t-Am})_4$

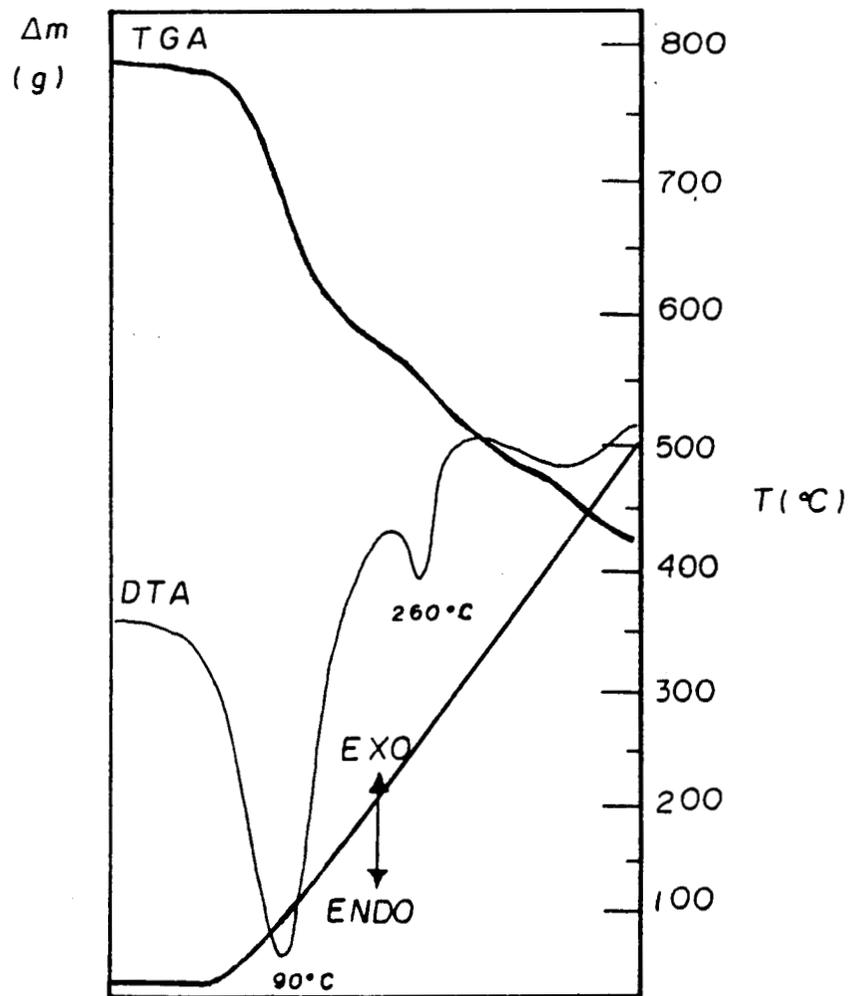


Figura 12.- Análisis Térmico de $\text{Sn}^{**}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuyo precursor fue SnCl_4

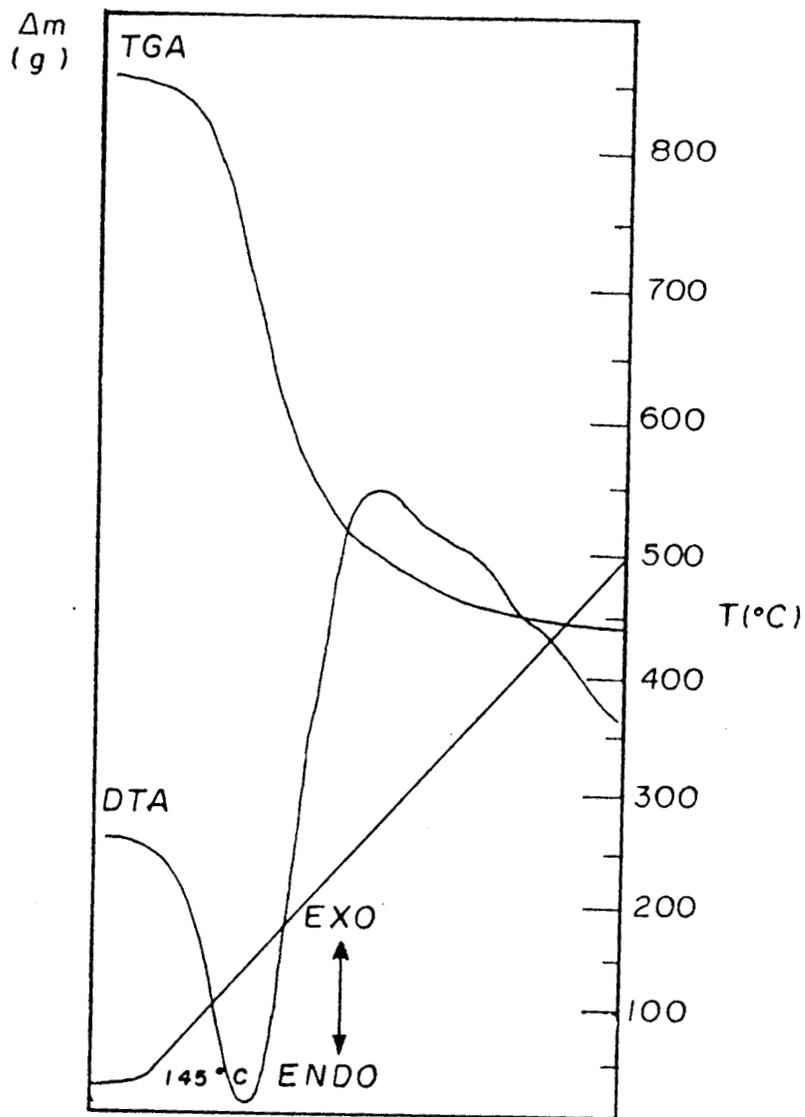


Figura 13.- Análisis Térmico de $\text{Sn}^*/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuyo precursor fue $\text{Sn}(\text{But})_4$

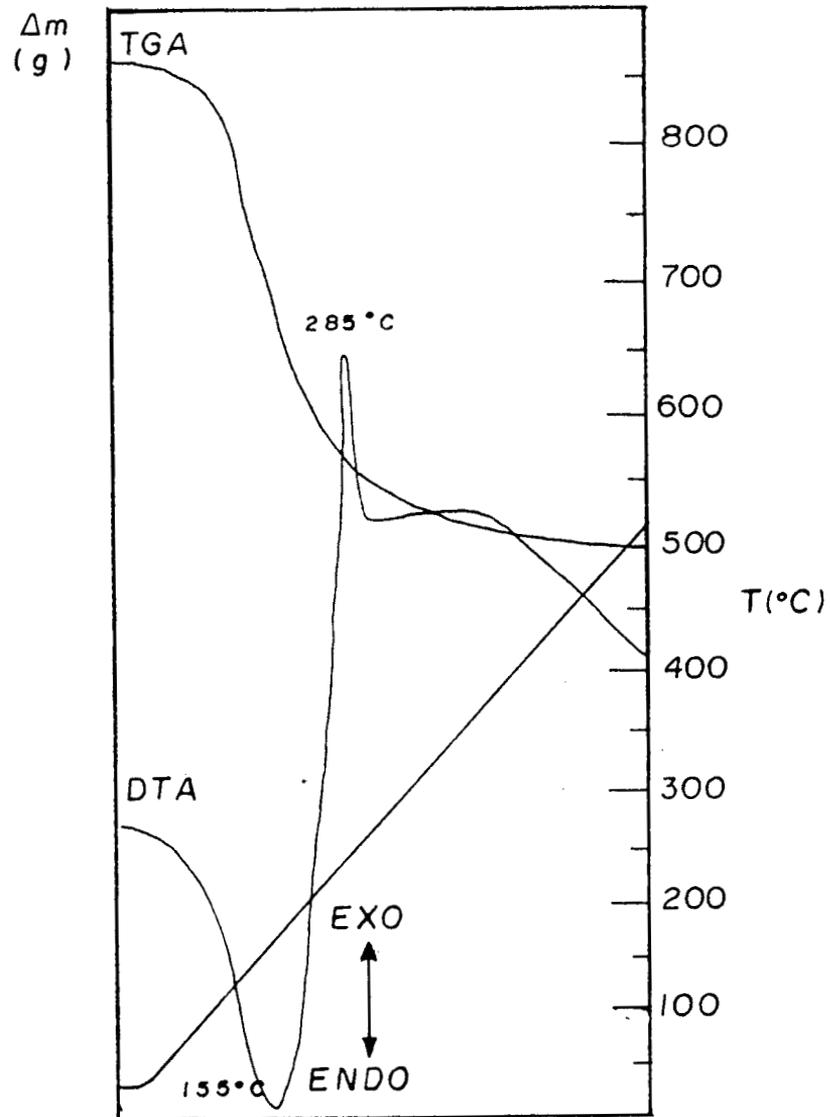


Figura 14.- Análisis Térmico de $\text{Sn}^*/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuyo precursor fue $\text{Sn}(\text{t-Am})_4$

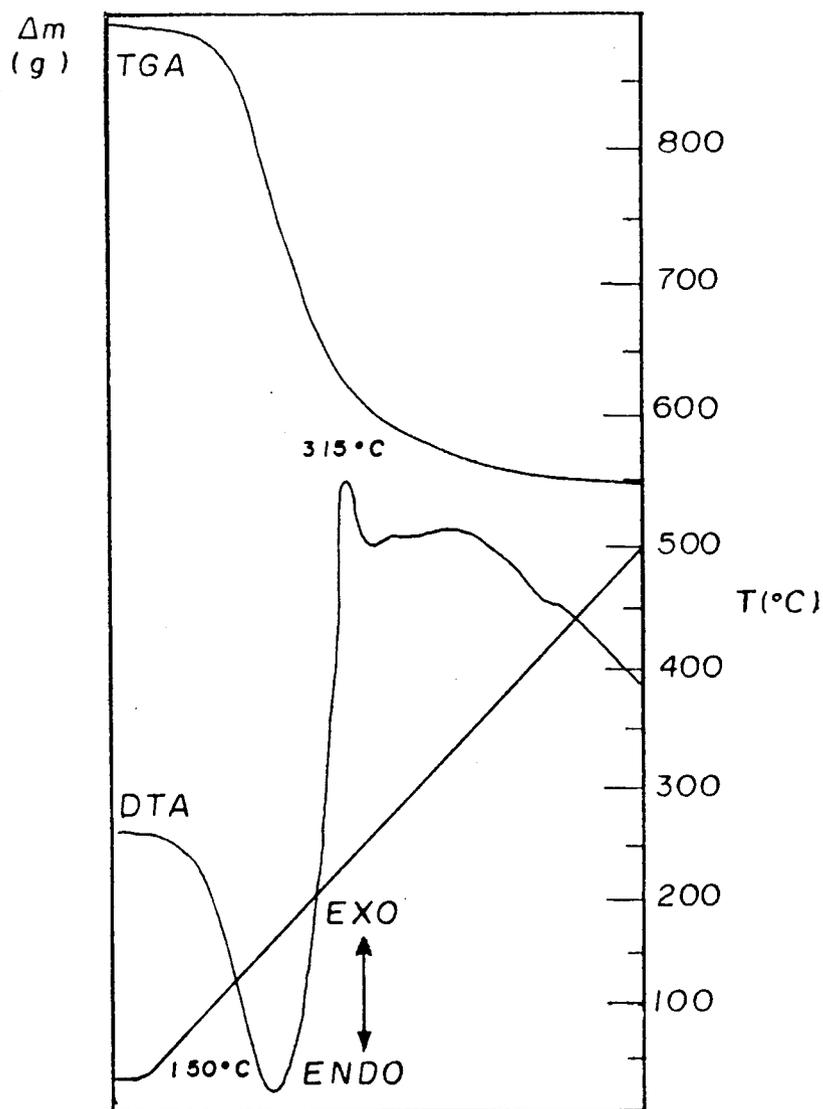


Figura 15.- Análisis Térmico de $\text{Sn}^*/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuyo precursor fue SnCl_4

3.4.- *Termodesorción Programada (TPD)*

La técnica de desorción de temperatura programada (TPD) fue desarrollada en 1963 por Amenomiya y Cvetanovic [68] siendo esta una extensión a los sólidos pulverizados de la técnica de desorción flash, desarrollada por Erlich [69] para el estudio de la desorción de gases de filamentos metálicos calentados en alto vacío. En los estudios TPD, un sólido previamente equilibrado con un gas adsorbente en condiciones bien definidas es sometido a un levantamiento programado de la temperatura y la cantidad de gas desorbida es continuamente monitoreada.

El análisis de TPD de este trabajo se efectuó quimisorbiendo NH_3 , empleando un sistema estático convencional de adsorción. Las muestras fueron evacuadas a 500°C , por 1 hora y luego expuestas al gas de NH_3 a 200°C , la acidez total fue calculada a partir de la cantidad de amoníaco adsorbido.

Los perfiles de desorción de temperatura programada fueron registrados en flujo de helio usando un detector de conductividad térmica.

En la Figura 16 se presentan las gráficas de termodesorción de los catalizadores impregnados y el de la alúmina pura, mostrando que el de mayor acidez es el catalizador cuyo precursor fue $\text{Sn}(\text{t-Am})_4$, con una adsorción de 335.58 mol $\text{NH}_3/\text{g.cat.}$, le sigue el de $\text{Sn}(\text{But})_4$ con 314.39 mol $\text{NH}_3/\text{g.cat.}$ y el de SnCl_4 con 262.98 mol $\text{NH}_3/\text{g.cat.}$ adsorbidos y el de más baja acidez fue el de la alúmina pura con 254 mol $\text{NH}_3/\text{g cat.}$

En la Figura 17 se presentan los gráficos de termodesorción del NH_3 los catalizadores obtenidos por el proceso sol-gel, en donde el de mayor acidez es el de la alúmina con la adsorción de 254 mol $\text{NH}_3/\text{g. cat.}$, le sigue $\text{Sn}(\text{t-Am})_4$ con 195 mol $\text{NH}_3/\text{g.cat.}$ adsorbidos, luego el de SnCl_4 con 122 mol $\text{NH}_3/\text{g.cat.}$ y de menor acidez fué el catalizador cuyo precursor fué $\text{Sn}(\text{But})_4$ con la adsorción de tan solo 66 mol $\text{NH}_3/\text{g.cat.}$

Con estos resultados se puede concluir que los catalizadores al ser preparados por sol-gel tienen una relativa baja acidez total comparada con la de la alúmina sol-gel pura. Observándose además el efecto del precursor, dada la diferencia en la acidez entre ellos mismos, como el catalizador obtenido del precursor $\text{Sn}(\text{But})_4$ el cual tiene una marcada diferencia en acidez con respecto a los otros.

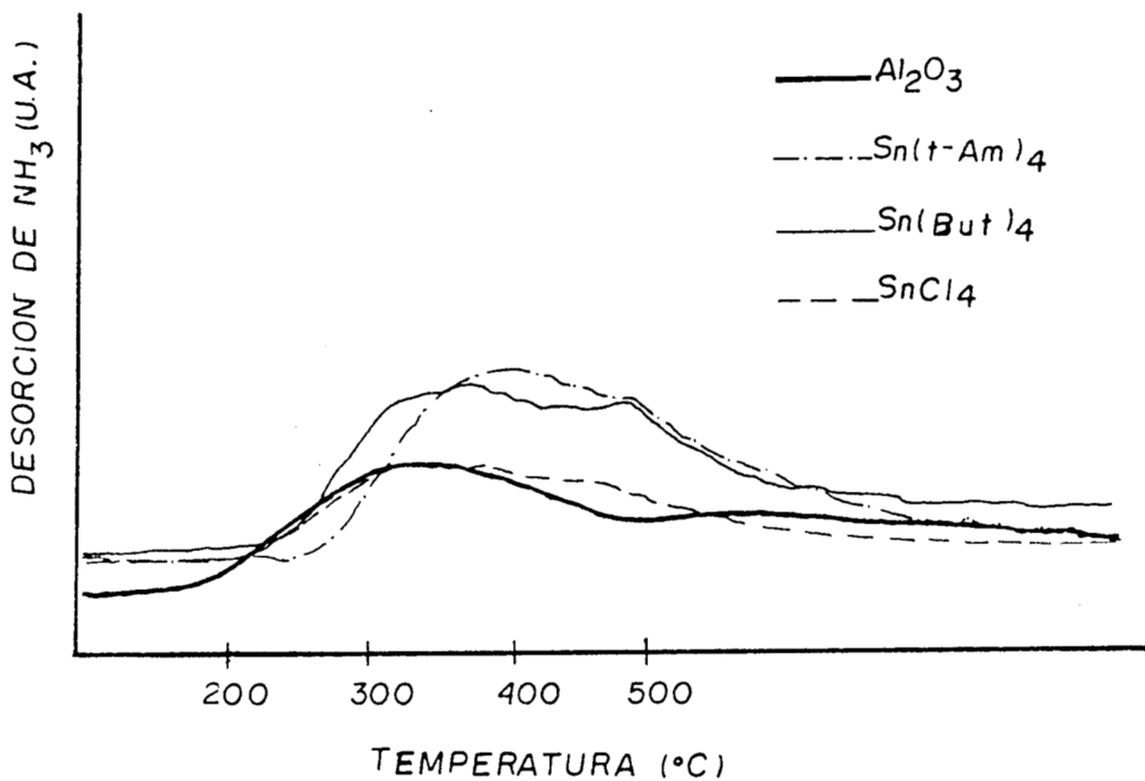


Figura 16.- Termodesorción programada de NH₃ en catalizadores Sn^{}/Al₂O₃ (Impregnado).**

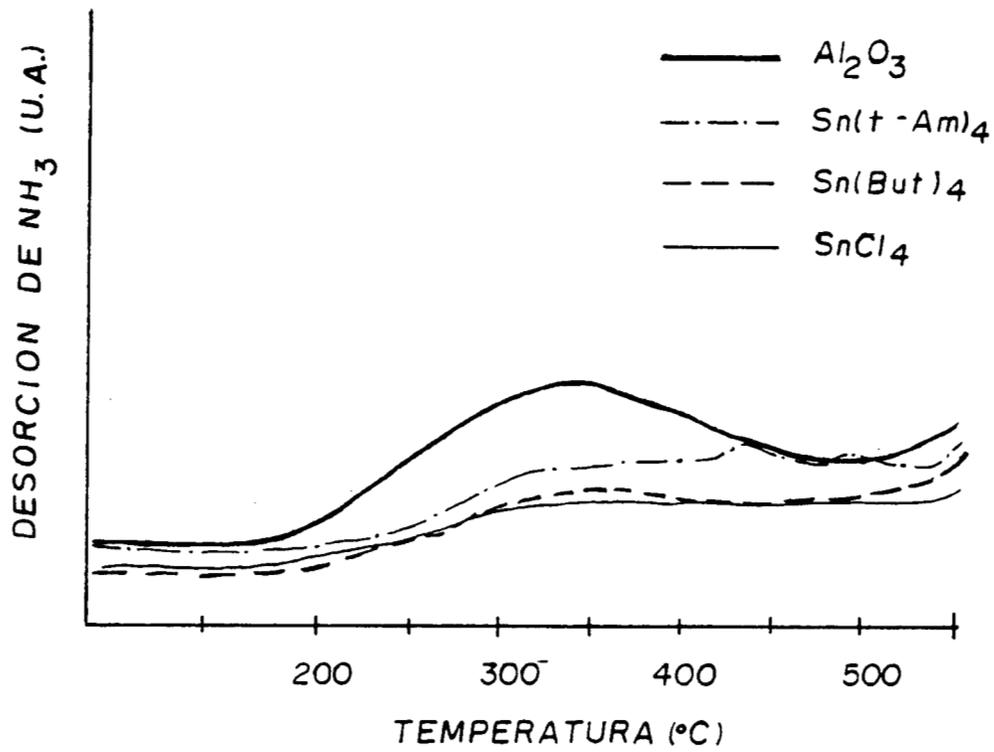


Figura 17.- Termodesorción programada de NH_3 en catalizadores Sn^*/Al_2O_3 (sol-gel).

3.5.- Determinación de acidez por FTIR

La naturaleza de la acidez en diferentes catalizadores ha sido tema de estudio durante muchos años. Varios métodos pueden ser empleados para medir la acidez incluyendo el uso de indicadores. Uno de los procesos más exactos es adsorber piridina o amoníaco a diferentes temperaturas. Otra prueba es cuando se usan los catalizadores en reacciones de deshidratación o isomerización.

El método más eficaz para distinguir los sitios ácidos Brönsted (acidez protónica), y los sitios ácidos de Lewis (acidez aprotónica) es la desorción de piridina o amoníaco en el material, y se mide por espectroscopía infrarroja [64,70-72].

En nuestros catalizadores se adsorbio piridina la cual es una base muy fuerte que posee un $pK_b = 9$.

El objetivo de este estudio es el distinguir los sitios ácidos de Brönsted de los sitios ácidos de Lewis.

Los centros más fuertes serán los que retengan la base a temperaturas más elevadas lo cual se ve reflejado en altas intensidades de banda, pudiendo tenerse una idea de la densidad de sitios ácidos integrando bajo la curva la banda adecuada que nos dara el valor de absorbancia relativa de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis

Para la determinación experimental, se usaron pastillas de las muestras con un peso promedio de 14mg., las cuales fueron sometidas a un flujo de 2.14 lt/hr. en atmósfera de piridina durante 15 minutos, desde temperatura ambiente hasta 500°C. Con una velocidad de calentamiento programada. La termodesorción se realizó manteniendo las muestras a vacío (1×10^{-3} mmhg) a temperatura ambiente durante una hora, para eliminar la piridina en exceso. Posteriormente se aumentó la temperatura y los espectros FTIR fueron registrados en un espectrofotómetro Nicolet modelo 710.

En la Figura 18 se muestra el espectro infrarrojo del catalizador $\text{Sn}^{**}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (impregnado) cuyo precursor fue $\text{Sn}(\text{But})_4$, en la región de $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, se ve una primera banda a 1638 cm^{-1} característica de vibraciones de flexión OH debidas al agua ocluidas en el gel. A $1596, 1448$ y 1490 cm^{-1} se observan las bandas características de los sitios Lewis. La banda a 1448 cm^{-1} , involucra una vibración de flexión del enlace $\text{N}^+\text{-H}$ y su intensidad relativa es de 4.88, la cual va disminuyendo con la temperatura la acidez se pierde arriba de $400\text{ }^\circ\text{C}$ las demás bandas desaparecen a una temperatura similar, es decir, los sitios ácidos presentan alta resistencia térmica.

En la Figura 19 se presenta el espectro del catalizador que tuvo como precursor al $\text{Sn}(\text{t-Am})_4$, nuevamente observamos la banda a 1638 cm^{-1} pero mucho menos intensa y desapareciendo arriba de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Así mismo, aparecen las bandas a $1596, 1490$ y 1448 cm^{-1} típicas de sitios ácidos de Lewis, siendo la más intensa la última, que tiene una intensidad relativa similar a la anterior (4.59), pero con la diferencia que esta desaparece arriba de los $300\text{ }^\circ\text{C}$, y las otras a más bajas temperaturas, por lo tanto en esta muestra la fuerza ácida es ligeramente más débil.

En la Figura 20, el espectro presenta las mismas bandas, sin embargo las intensidades de estas son menores que las anteriores, lo que indica que tiene menor cantidad de sitios ácidos Lewis, aunque estos presentan una mayor fuerza ácida, como se observa en los espectros ya que aún a altas temperaturas las bandas están presentes.

posteriormente se hace una comparación de intensidades relativas con la banda de 1448 cm^{-1} que es la característica de los sitios Lewis, estas se muestran en la Figura 21. Donde es mayor la cantidad de sitios en el catalizador que tuvo como precursor $\text{Sn}(\text{But})_4$, le sigue el de precursor $\text{Sn}(\text{t-Am})_4$, estos sitios son débiles en comparación con los demás dado que son desorbidos a menor temperatura, y por último tenemos al de precursor SnCl_4 , pero estos centros son de mayor fuerza que el anterior y muy similares a los obtenidos con el de tetrabutyl estaño.

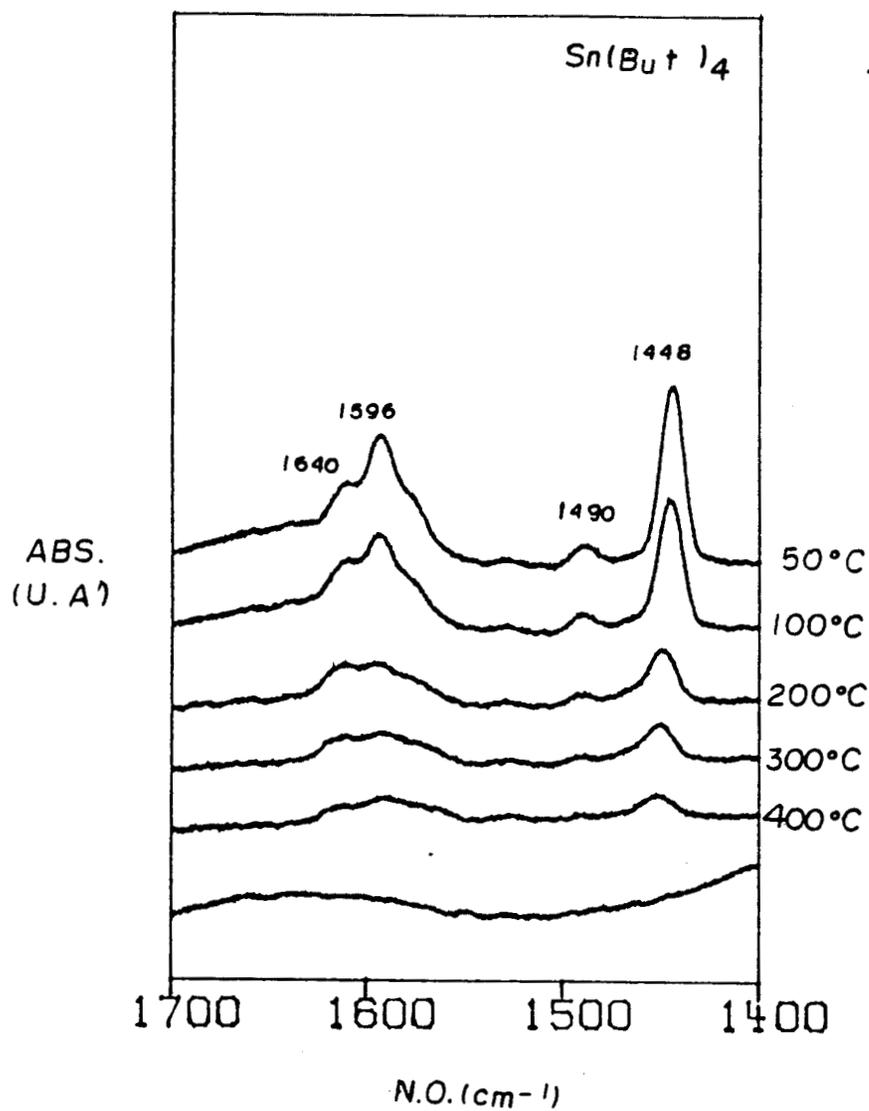


Figura 18.- FTIR de Adsorción de Piridina de los Catalizadores Impregnados.

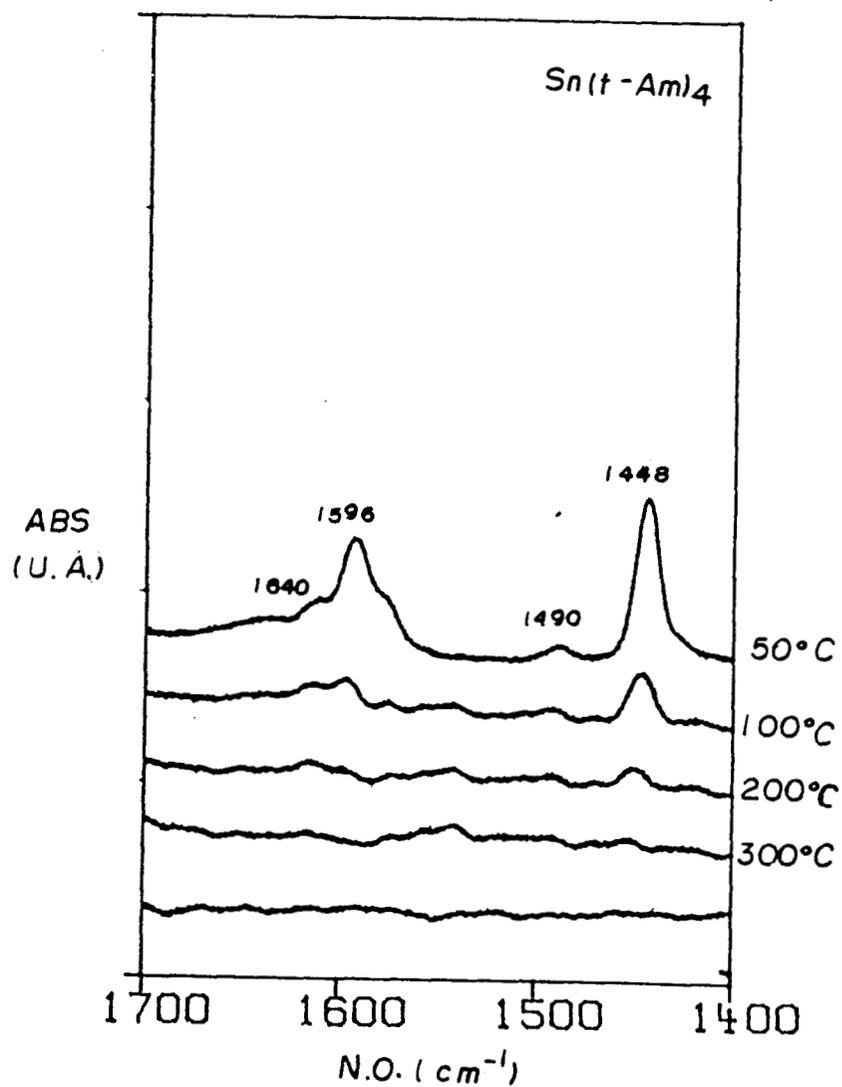


Figura 19.- FTIR de Adsorción de Piridina de los Catalizadores Impregnados.

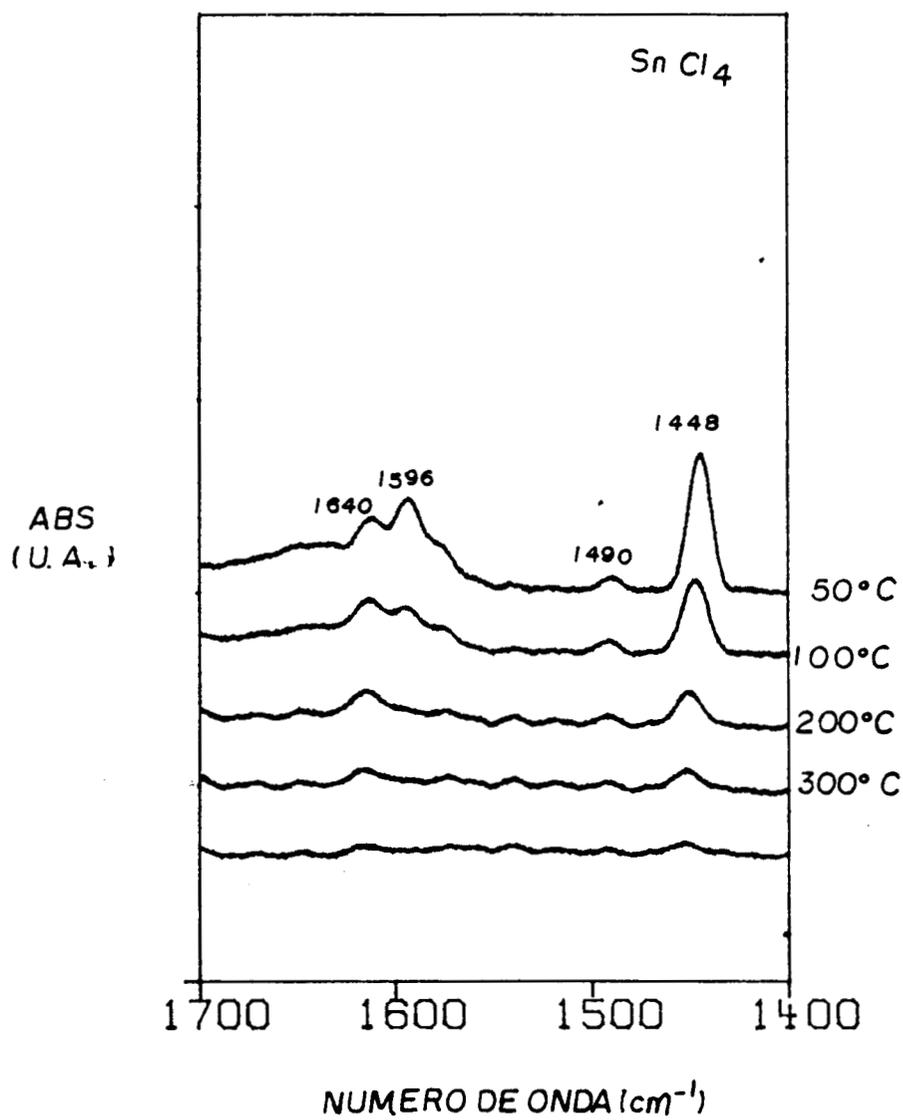


Figura 20.- FTIR de Adsorción de Piridina de los Catalizadores Impregnados.

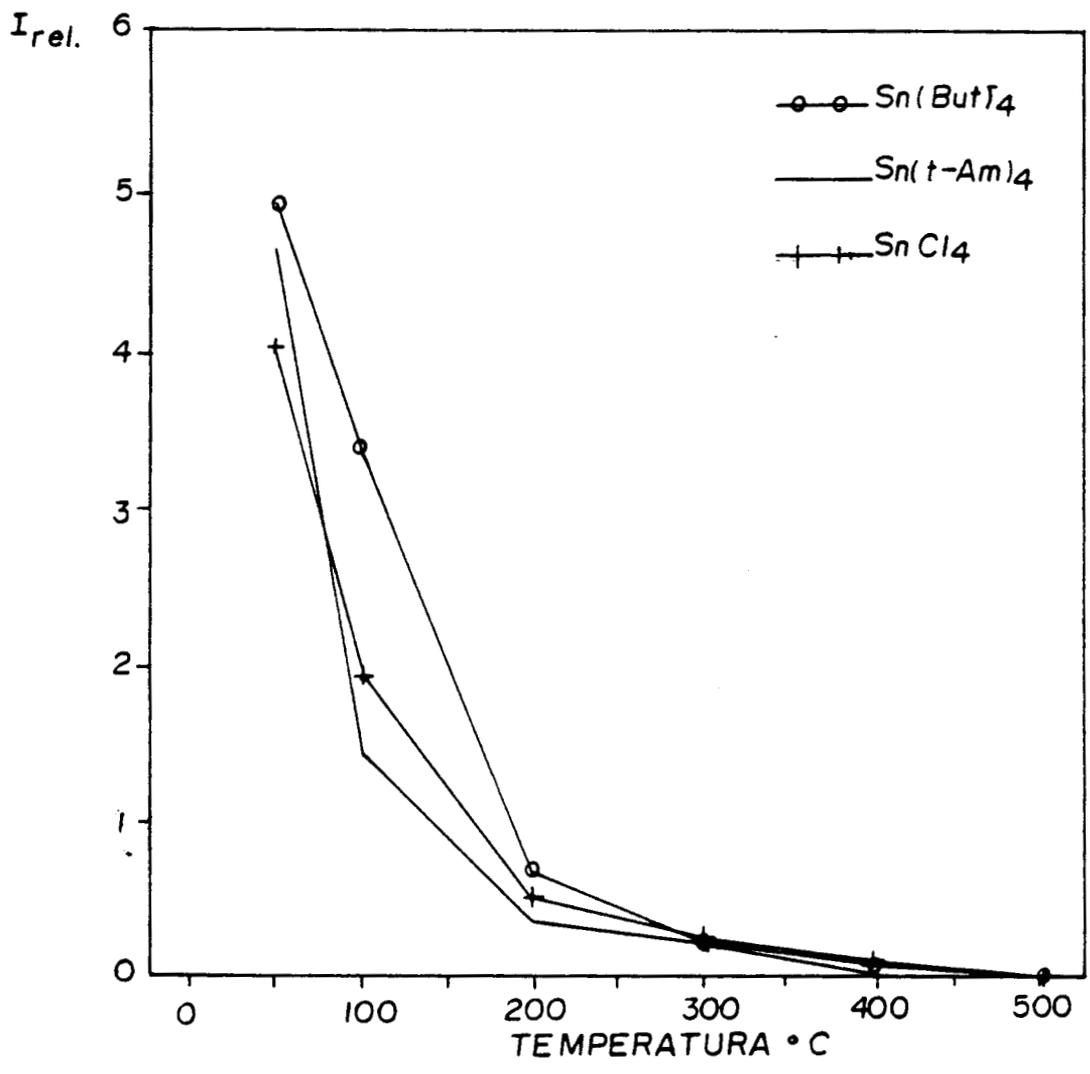


Figura 21.- Comparación de Intensidades Relativas de la Vibración a 1448 cm^{-1} (Lewis).

CAPITULO 4. PRUEBAS CATALITICAS

La utilización de reacciones químicas modelo permite caracterizar la acidez de un sólido y verificar su interés como catalizador. Las reacciones deben ser simples y tener una velocidad fácil de medir con precisión. Para probar la acidez y la fuerza ácida de diversos catalizadores muchas reacciones catalíticas han sido reportadas [72-80]. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la descomposición del 2-propanol y del n-butanol, los cuales dan gran información acerca de la acidez del catalizador.

La selectividad en la descomposición del 2-propanol ha sido vista desde hace mucho tiempo, como una de las reacciones típicas para la investigación de las propiedades ácido-base de los sitios catalíticos de los óxidos metálicos [81-83]. De esta manera los catalizadores pueden ser clasificados dependiendo de su selectividad hacia la actividad de deshidratación o deshidrogenación a propeno o propanona, respectivamente. Desde el punto de vista mecanístico, *Ai et al.* [84-90] asumieron que la deshidratación del 2-propanol es catalizada por un sitio ácido, mientras que la deshidrogenación es catalizada por ambos sitios ácidos y básicos por medio de un mecanismo concertado. Como consecuencia, la velocidad de deshidratación es vista como una medida de la acidez y la velocidad de deshidrogenación en relación con la de deshidratación, como de la basicidad.

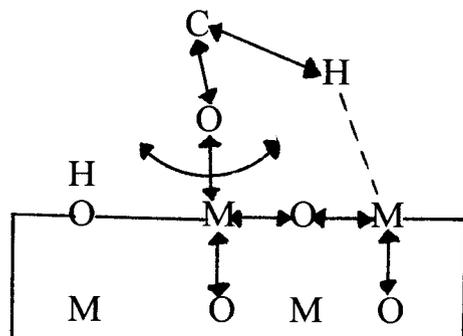
La descomposición de alcoholes ha sido interpretada en términos de diversos mecanismos, la deshidratación catalítica puede proceder de acuerdo a los siguientes tipos de mecanismos [90b], donde A y B representan los centros ácidos y básicos de los catalizadores respectivamente.

quimisorbe sobre uno de los iones metálicos, el hidrógeno alcohólico se disocia como H^+ hacia el O^{2-} transformándose en OH^- y el alcohol se transforma en un carbanión alcoxi.

2°.- El carbanión alcoxi dona un ión H de su carbón α hacia un ión metálico adyacente y se transforma en una molécula de propanona adsorbida.

3°.- Los iones H^+ y H^- de la superficie, generan H_2 que es fácilmente desorbido.

4°.- La propanona adsorbida se desorbe.



En los catalizadores SnO_2-MoO_3 obtenidos por coprecipitación, la fase SnO_2 disolviendo Mo en su red, ha sido propuesta ser la fase activa para la deshidrogenación [91].

Por otro lado el uso de la deshidratación de 1-butanol se ha utilizado en la caracterización de propiedades ácido-base de los catalizadores como complemento a la información obtenida de las pruebas de descomposición de otros alcoholes. Habiéndose empleado ampliamente en el estudio de alúminas puras y modificadas [92,93] las cuales produjeron solo 1-buteno y éter dibutílico; cuando presentaban solo acidez Lewis.

Cuando los catalizadores tienen acidez Brönsted se obtienen como productos cis- y trans-2-butenos. Dadas estas propiedades de la reacción de deshidratación, se efectuaron las pruebas correspondientes con nuestros catalizadores, con la finalidad de poder caracterizar la naturaleza de los centros activos.

4.1.- Desarrollo experimental

Las pruebas catalíticas se desarrollaron en un reactor diferencial de lecho fijo donde el reactivo es alimentado por medio de un gas de arrastre mediante su paso por un saturador (el gas de arrastre para el 2-propanol fué hidrógeno y para el n-butanol nitrógeno).

Los productos de la reacción del 2-propanol y del n-butanol se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases, el tren catalítico se acopla mediante una válvula de inyección de seis vías, instalada en el cromatógrafo (figura 22).

El sistema cromatográfico se compone de: Un cromatógrafo Shimadzu modelo GC-8A, con un detector de ionización de flama, una columna de acero inoxidable de 1/8 pulgada de diámetro y de dos metros de longitud, empacada con SE 30 al 30% sobre ChromosorbW.

Un sistema de registro-integración electrónico, marca Varian modelo 4290, el cual realiza el cálculo simultáneo de las áreas relativas (bajo la curva) de cada componente.

Las condiciones de trabajo en el cromatógrafo fueron:

Temperatura de la columna 130°C.

Temperatura del detector 200°C.

TREN CATALITICO

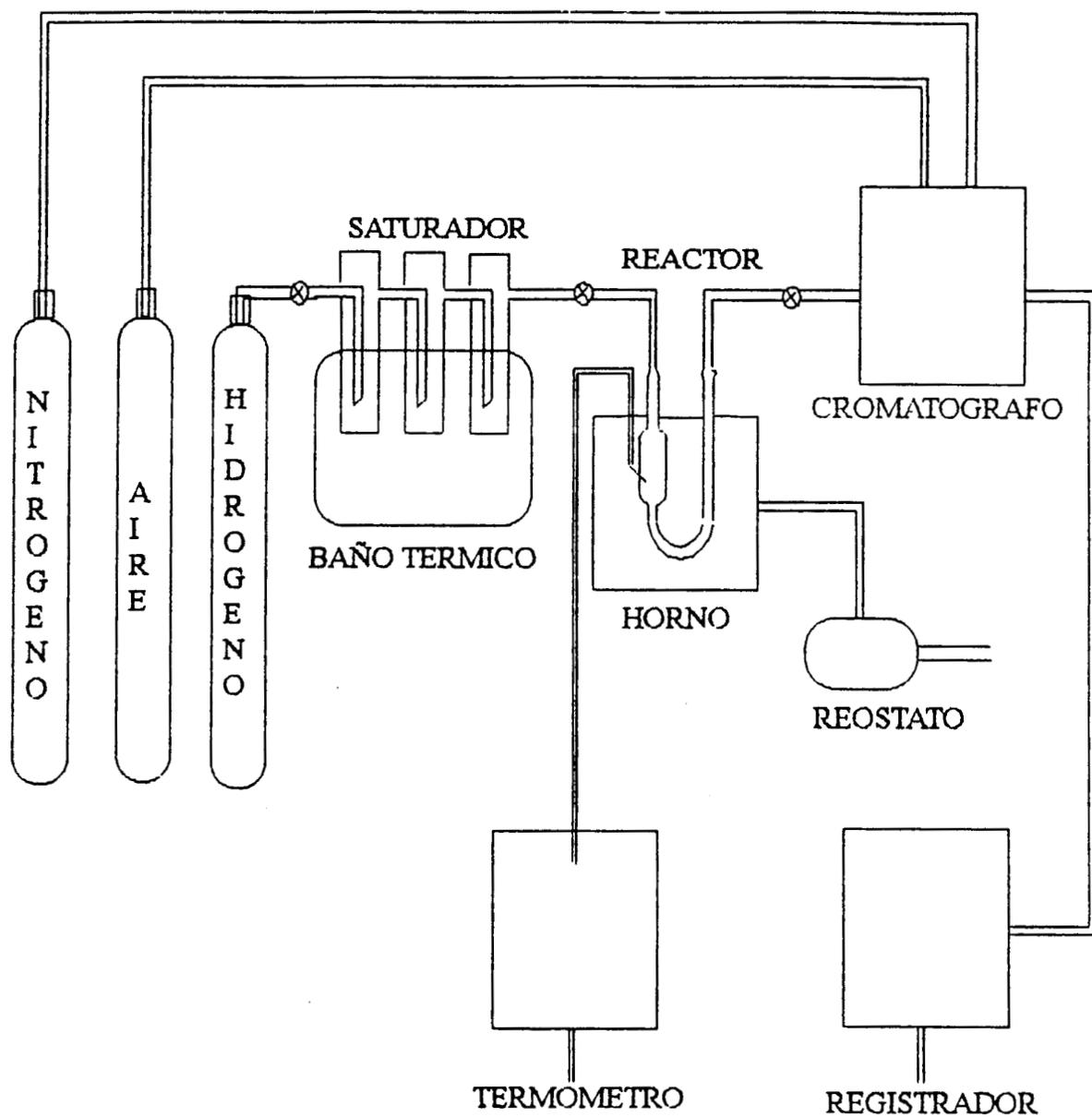


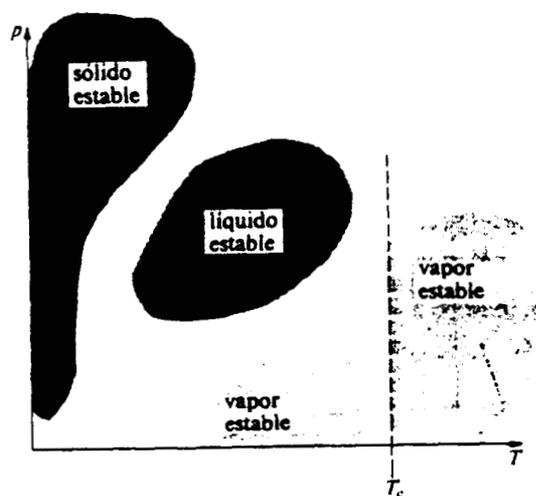
Figura 22.- Sistema de Reacción.

Presión de N_2 en la columna de 2.5 Kg/cm^2 .
Presión de H_2 en el detector 0.75 Kg/cm^2 .
Presión del aire en el detector 0.5 Kg/cm^2 .

a).-Cálculo de Presiones de Vapor para 2-Propanol y n-butanol.

Las fronteras entre las regiones corresponden a los valores p y T donde los dos gases coexisten. Como las fases están en equilibrio en las fronteras de los diagramas de fases, sus potenciales químicos son iguales. Por tanto, para que las fases α y β estén en equilibrio, la presión y la temperatura ha de satisfacer $\mu(\alpha;p,T) = \mu(\beta;p,T)$. Resolviendo esta ecuación para P en función de T . Obtenemos la ecuación de la curva frontera. En el caso de las fronteras líquido/vapor y sólido/vapor, la curva p contra la curva T es la dependencia de la presión de vapor respecto a la temperatura^[94].

La siguiente figura indica de una manera general las regiones de presión y temperatura donde cada fase es más estable.



Al estudiar la frontera en terminos de su pendiente en un punto cualesquiera: empezamos encontrando una ecuación para dp/dT .

Supongamos que tanto p como T cambian una cantidad infinitesimal, pero de tal modo que las dos fases permanecen en equilibrio. Los nuevos valores potenciales químicos siguen siendo iguales, por lo que los cambios $d\mu(\alpha;p,T)$ y $d\mu(\beta;p,T)$ tambien han de serlo. Si expresamos este cambio infinitesimal en μ en terminos de cambios de la presión y la temperatura de la siguiente manera: $d\mu(\alpha;p,T) = d\mu(\beta;p,T)$ que, - $S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp$. donde:

$S_m(\alpha)$ y $S_m(\beta)$ son las entropías molares de los dos gases y $V_m(\alpha)$ y $V_m(\beta)$ sus volúmenes molares. Reorganizando tenemos:

$$dp/dT = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad \text{donde:}$$

$\Delta S_m = S_m(\alpha) - S_m(\beta)$ y $\Delta V_m = V_m(\alpha) - V_m(\beta)$. Esta expresión resultante se llama la Ecuación de Clapeyron. Expresión termodinámica, que sirve para cualquier cambio de fase de materiales puros.

Para el sistema líquido-gas, la entalpia de evaporación ΔH_{evap} , determina el valor apropiado del cambio de entropía a una temperatura T , por tanto, el cambio de entropía es, $\Delta H_{evap,m}/T$. Si $\Delta V_{evap,m}$ es el cambio de volumen molar en la evaporación, la ecuación de Clapeyron se convierte en:

$$dp/dT = \frac{\Delta H_{evap,m}}{T \Delta V_{evap,m}}$$

Si reconocemos que $\Delta V_{evap,m}$ es reemplazable por $V_m(g)$, porque $V_m(g)$ es mucho mayor que $V_m(l)$. Si suponemos que el gas se comporta idealmente, $V_m(g)$ puede reemplazarse por RT/p .

Obteniendo la siguiente ecuación:

$$dP/p = (\Delta H_{evap,m} / RT^2) dT$$

Si utilizamos la relación $dx_x = d(\ln x)$ obtenemos que:

$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{evap},m}}{RT^2}$ que es llamada la Ecuación de Clausius-Clapeyron.

Integrando esta ecuación y suponiendo que $\Delta H_{\text{evap},m}$ [92] no depende de la temperatura, esta ecuación se convierte en:

$$\ln P = A + B/T$$

donde A es una constante de integración y B es $-\Delta H_{\text{evap},m}$.

Esta ecuación nos permite relacionar la presión correspondiente al equilibrio líquido-vapor a una determinada temperatura, es decir la presión de vapor a esa temperatura.

En la literatura [95] encontramos tabulados datos de presión de vapor a diferentes temperaturas para las sustancias puras que empleamos en este trabajo (2-propanol y n-butanol) de los cuales graficando, $\ln P$ versus $1/T$ obtenemos la ecuación de la recta correspondiente, la cual nos permitirá conocer la presión de vapor correspondiente, a la temperatura del saturador en nuestro sistema (Fig.22).

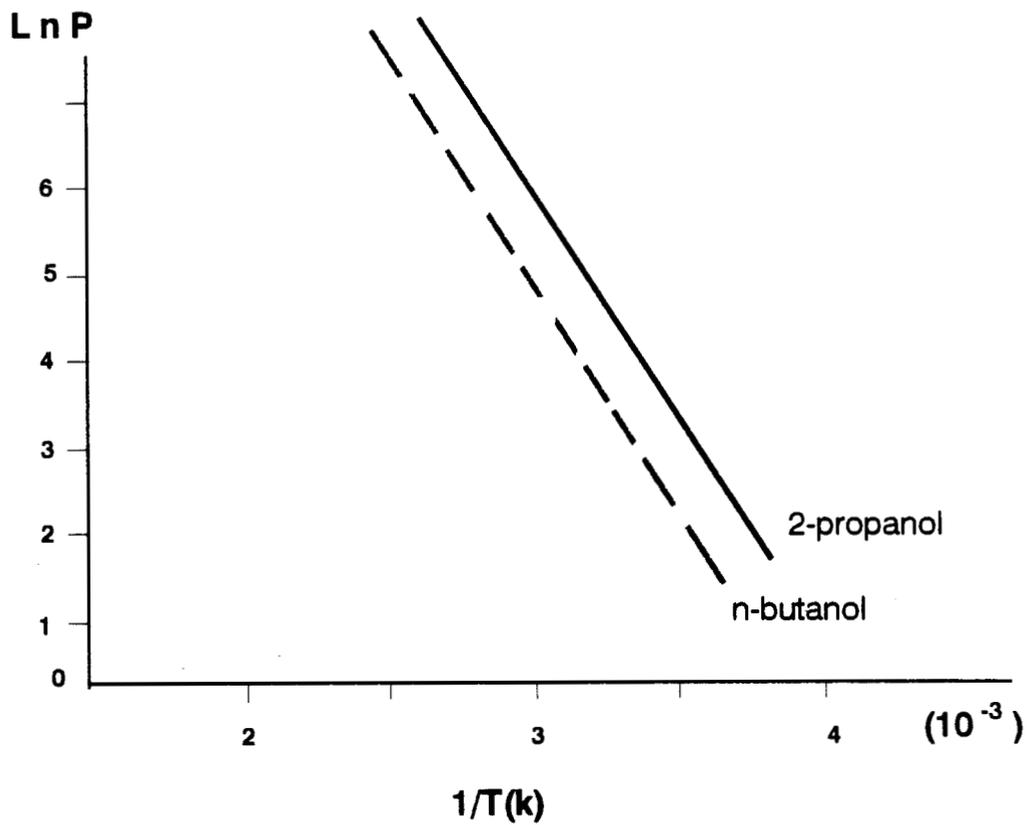
Las ecuaciones son:

para 2-propanol

$$\ln P = 21.7495 - \frac{5363.5559}{T(k)}$$

para n-butanol

$$\ln P = 21.9344 - \frac{5957.8931}{T(k)}$$



Gráficas de las ecuaciones que relacionan la presión de vapor con la temperatura.

b).- *Condiciones de reacción*

La presión parcial del reactivo en el saturador fue de 22.31 torr para 2-propanol y de 3.24 torr para n-butanol a una temperatura de 14°C (estos cálculos se realizan como se explicó anteriormente); la temperatura del reactor a la cual se llevó la reacción fue de 200°C. La reacción se efectuó a presión atmosférica, manteniéndose una conversión inferior al 10%.

c).- *Procedimiento de trabajo*

El reactor diferencial de lecho fijo se colocaron las muestras de catalizador, con los tratamientos térmicos previos (reducido o calcinado-reducido).

Se realizó una activación in situ a 450°C, con un flujo de hidrógeno de 1 ml/s durante un tiempo de 3 horas.

Una vez activado el catalizador se disminuyó la temperatura hasta 200°C valor a la cual se realizó la reacción catalítica.

Se colocó un baño de hielo al saturador con el fin de disminuir la temperatura del 2-propanol hasta 14°C, a la cual se trabajó.

Logradas las condiciones apropiadas, se llevaron a cabo las reacciones de descomposición del 2-propanol, y del n-butanol, registrando los resultados obtenidos durante aproximadamente dos horas de reacción.

El hidrógeno funciona como gas de arrastre, pasando através del saturador que contiene al reactivo, el cual es llevado al reactor diferencial, para ponerlo en contacto con el catalizador.

Se esperó a que se saturara la línea por donde pasa el reactivo más los productos formados antes de determinar las actividades. Al realizar la inyección en el cromatógrafo, el integrador registra áreas bajo la curva y tiempo de retención. El gas de arrastre dentro del cromatógrafo (columna) fue el N₂.

d).- Reactivos

Los reactivos utilizados en esta reacción fueron 2-propanol y n-butanol, J. T. Baker, Photrex de alta pureza.

e).- Equipo Empleado

Este se describe en el tren catalítico, Figura 22.

4.2.- Cálculos cinéticos

a).- Cálculos para la obtención de la Actividad

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 de trabajo como flujo (F), presión de vapor (P_v), masa del catalizador (M) y temperatura ambiente (T).

La siguiente ecuación es utilizada para obtener la actividad específica⁹⁵.

$$V = \frac{F}{22400} \times \frac{P_v}{760} \times \frac{1000}{M} \times \frac{273}{T} \times \frac{\%C_T}{100}$$

F = Flujo del gas que pasa por el saturador (ml/s)

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

M = Masa del catalizador en mg.

T = Temperatura ambiente (K)

$\%C_T$ = Porcentaje de conversión total

V = Velocidad de reacción mol/gr cat seg.

b).- 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, y 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, es decir:

$$%Se_i = \frac{\%C_i}{\%C_T} \times 100$$

$\%C_i$ = Porcentaje de conversión del producto "i".

$\%C_T$ = Porcentaje de conversión total.

$\%Se_i$ = Porcentaje de selectividad.

C).- Cálculos para la obtención de la constante de autodesactivación

La desactivación de los catalizadores, o disminución de su actividad catalítica, se presenta cuando se depositan sobre los sitios activos del catalizador partículas extrañas inhibidoras.

De acuerdo a su procedencia, podemos clasificar a los venenos como: impurezas envenenantes, las cuales pueden estar presentes en los reactivos o en el catalizador mismo; y autodesactivadores. En la primera situación, un caso específico importante se tiene cuando las impurezas provienen de compuestos que contienen azufre, por ser este elemento uno de los que intervienen con mayor frecuencia en los procesos Catalíticos.

Para el segundo caso, se habla de autodesactivación cuando al menos uno de los participantes, reactivo o producto, de la reacción actúa como agente envenenante. Un ejemplo típico lo constituyen los residuos carbonáceos (coque), los cuales se depositan en la superficie de los catalizadores empleados en las reacciones de hidrocarburos, en especial en aquellas que involucran rompimiento de enlaces carbón-carbón, dando lugar a una desactivación del catalizador. La descripción cuantitativa de la coquificación del catalizador es de gran importancia, tanto en la práctica industrial como en la determinación de la actividad catalítica en el laboratorio de investigación básica.

En la autodesactivación por depósito de coque en la reacción de hidrogenación, se acepta el siguiente esquema:



Varios autores han venido manejando un modelo sencillo para seguir la desactivación, propuesto por Levenspiel y col, para estudiar la autodesactivación producida por depósito de coque en catalizadores metálicos soportados, así como para el envenenamiento por compuestos de azufre presentes en la mezcla de reacción.

La expresión que nos indica como calcular la autodesactivación estará dada por:

$$\frac{C_0}{C} = 1 + K_d t$$

Al trazar gráficos C_0/C , se obtienen rectas cuyas pendientes están en relación directa con la constante de desactivación K_d , lo cual nos permite visualizar de una manera clara, las diferencias en cuanto a la resistencia a la autodesactivación de los diferentes catalizadores.

C_0 .- conversión inicial

C .- conversión al tiempo t

A continuación se presentan en las tablas 2 y 3 los resultados de las reacciones de descomposición de 2-propanol y 1-butanol.

TABLA 2.- DESCOMPOSICION DE 2-PROPANOL
(Acarreador H₂)

CATALIZADOR	PRECURSORES	VELOCIDAD (10 ⁻⁶ mol/gr.seg)	SELECTIVIDAD			Kd(10 ⁻³) min ⁻¹
			1-Propeno	2-Propanona	Eter Isopropilico	
Sn [*] /Al ₂ O ₃	Tetracloruro de Estaño	0.654	94.74	5.26	-----	2.63
	Tetrabutil Estaño	0.0984	55.42	44.58	-----	11.66
	Tetrateramilóxido de Estaño	0.302	91.24	8.76	-----	0.17
Sn ^{**} /Al ₂ O ₃	Tetracloruro de Estaño	1.8030	82.52	0.32	17.16	6.28
	Tetrabutil Estaño	2.3308	82.89	0.24	16.87	9.93
	Tetrateramilóxido de Estaño	4.0257	84.81	0.18	15.01	0.51
Al ₂ O ₃	*	4.2457	71.64	1.08	27.79	-----
	&	5.2000	86.00	14.00	-----	-----

NOTA:

- * Preparado por el método SOL-GEL
- ** Impregnado sobre Alúmina SOL-GEL
- & Alúmina comercial

**TABLA 3.- DESCOMPOSICION n-Butanol
(N₂ Acarreador)**

CATALIZADOR	PRECURSOR	VELOCIDAD DE TRANSFORMACION A n-buteno (10 ⁻⁸ mol/gr.seg)	Kd(10 ⁻³) (min ⁻¹)
Sn ^{**} /Al ₂ O ₃	Tetracloruro de Estaño	1.990	2.644
	Tetrabutil Estaño	2.812	3.832
	Tetrateramilóxido de Estaño	3.090	1.167
Sn [*] /Al ₂ O ₃	Tetracloruro de Estaño	0.126	-----
	Tetrabutil Estaño	0.101	10.640
	Tetrateramilóxido de Estaño	0.167	3.241
Al ₂ O ₃ [*]		0.688	3.194

NOTA:

* Preparados por el Método SOL-GEL

* Impregnados sobre alúmina SOL-GEL

4.3.- Discusión de resultados de pruebas catalíticas.

La reacción principal en sólidos de baja acidez es la deshidratación del alcohol, y en los de alta, la formación del producto deshidratado. En los resultados de la descomposición del 2-propanol, presentados en la tabla 1, los precursores de estaño impregnados en la alúmina sol-gel no reportan una gran variación con respecto a la alúmina pura, dado que aún conservan un porcentaje similar en los productos de reacción, donde la selectividad a propeno y a éter isopropílico manifiestan la fuerza ácida y la cantidad de sitios ácidos, ya que la generación de éteres es atribuida a la cantidad de centros ácidos vecinos [73].

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

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

Aunque en las medidas "indirectas" (pruebas catalíticas) de acidez y basicidad no puedan ser siempre relacionadas con medidas "directas" (pruebas fisicoquímicas) del número de sitios [72], en este caso los resultados concuerdan en cierta medida con la acidez total obtenida por quimisorción del NH_3 . En donde los catalizadores impregnados presentan una acidez mayor que los sintetizados por sol-gel.

La diferencia en las actividades y en las selectividades es una prueba evidente de la diferente naturaleza de sitios ácidos que se generan por la interacción del estaño con el soporte, la cual es lograda por el método de preparación.

De gran interés resultó el catalizador sol-gel obtenido con tetrabutil-estaño como precursor, el cual tiene una propiedad deshidratante muy similar a la deshidrogenante, lo cual induce a aseverar la existencia de sitios básicos (que pueden ser debidos a óxidos de estaño insertos en la red del soporte), en mayor proporción con los otros dos precursores, y en consecuencia en la disminución de sitios ácidos. Esto concuerda con lo reportado por Gervasini y colaboradores^[72], que concluyeron que la deshidrogenación no es función de la fuerza de sitios ácidos sino por el número de sitios.

Las constantes de desactivación en los catalizadores sol-gel e impregnados son bajas a excepción de la del catalizador obtenido con tetrabutil-estaño que es grande, con respecto a las de los demás catalizadores. Esto es debido a que el agua y la acetona producidas se quimisorben en el catalizador sol-gel ^[76], este en particular tiene a la propanona como uno de sus productos principales, a diferencia del catalizador por impregnación, su alta desactivación sería debida a residuos carbonaceos y al agua.

La deshidratación de n-butanol confirma la existencia de la naturaleza de los sitios activos, ya que se obtuvo como resultado en la reacción unicamente la conversión a n-butenol, concidiendo esto con los resultados obtenidos de FTIR de adsorción de piridina, los cuales muestran la existencia de los sitios de Lewis. Conservandose además la diferencia en velocidad de reacción, en donde los catalizadores sol-gel presentan una mucho menor actividad catalítica.

El objetivo final de estos catalizadores es usarlos como "soportes" para el platino, parte de ese trabajo se ha desarrollado en nuestro laboratorio; dada la singularidad presentada por el catalizador sol-gel obtenido con tetrabutil-estaño, se hicieron pruebas catalíticas ^[34] y caracterizaciones de la fase metálica ^[33] de los catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃.

Como técnicas de caracterización de la fase metálica se emplearon difracción de rayos X, EDX (microanálisis de energía dispersa de rayos X) y quimisorción, estos resultados fueron comparados con los obtenidos por impregnación sucesiva sobre una alúmina comercial.

Los resultados mostraron que en ambos tipos de catalizadores el Pt estaba altamente disperso, el estudio por rayos X y el análisis de EDX detectaron en la superficie de los catalizadores sol-gel tan solo platino, de donde se infirió que el estaño debería de estar incorporado a la red del soporte,

mientras que en los impregnados el Pt y el Sn fueron encontrados coexistiendo en la superficie.

En las pruebas catalíticas resultó que los catalizadores sol-gel tenían una alta dispersión, alta selectividad a gasolinas en la deshidrociclización de n-heptano, una baja formación de benceno, así como también una buena resistencia a la desactivación por depósito de coque.

CONCLUSIONES GENERALES

De los resultados obtenidos podemos concluir lo siguiente:

1°.- Existen notorias diferencias texturales y estructurales entre los catalizadores sol-gel e impregnados, esto se observa claramente en los resultados de las isothermas de adsorción-desorción y los de las reacciones de descomposición de alcoholes.

2°.- No existe una gran diferencia entre la fuerza ácida de los catalizadores impregnados y los sol-gel, ya que no se observa desplazamiento alguno en los termogramas de desorción de amoníaco.

3°.- El cambio encontrado en la velocidad total de descomposición de alcoholes, no es justificado por la diferencia existente en acidez total de los catalizadores sol-gel e impregnados. Esta solo se justifica por una dilución de los sitios ácidos.

4°.- Con la reacción de deshidratación de n-butanol, encontramos la existencia únicamente de sitios Lewis, dado que no hubo formación de cis- y trans-buteno.

5°.- Es posible la formación de catalizadores con nuevas características, por medio del proceso sol-gel, los cuales poseen una acidez adecuada para efectuar las reacciones de reformación, es decir catalizadores capaces de deshidrociclicar que eviten la hidrogenólisis, y no produzcan hidrocarburos ligeros.

BIBLIOGRAFIA

- [1].- A. R. Gabriel "**Fundamentos de Catálisis heterogénea**", Series Científicas 3, IMP: 1988.
- [2].- J. E. Germain "**Catalyse Heterogène**", Ed. Dunod, Paris, 1959.
- [3].- Sinfelt, J. H., **J.Catal.**, 29,308 (1973).
- [4].- Polizoki, R., and Bourton, J., **J. Vac. Sci. Technol.**, 10, 347 (1977).
- [5].- Sachtler, W. Et Dargelo, G., **J. Catal.**, 4, 654 (1965).
- [6].- Park R., Et Houston, J., **J. Vac. Sci. Tech.**, 10, 176 (1977).
- [7].- Sinfelt, J. H., Lam, Y., Cusumano, J., Barnett, A., **J. Catal.**, 42, 227 (1976).
- [8].-Miura, H. Suzuki, T., Ushikubo, Y., Sugiyama, K., Matsuda, T., and González R.D., **J. Catal.** 85,331(1984).
- [9].-Miura, H., Feng,S.S., Saymch, R. and González, R.D., **ACS Symposium Series**, 25, 294 (1985).
- [10].-Alerasool, S., Boecker, D., Rejai, B., González, R.D.,Del Angel, G., Asomoza, M., and Gómez, R., **Langmuir** 4 1083 (1988).
- [11].-González,R.D., **Applications of Surface Sci.** 19, 181 (1984).
- [12].- Galvano, S., Schwank, J., Parravano, G., Garbassi, Marzi, Al., Tanszick, G., **J. Catal.**, 69, 283 (1981).
- [13].- Sachtler, W., **Catal. Rev. Sci. Eng.**, 14 (2), 193 (1976).
- [14].- Sinfelt, J., **Chem. Eng. News.** 50, 18 (July 3, 1973).
- [15].- Sachtler, W., **Le Vide (Paris)**., 164, 67 (1973).
- [16].- Sachtler, W., **Le Vide (Paris)**., 28, 164, (1973).
- [17].- Burton, J., Hyman, E., **J. Catal.**, 37, 114 (1975).
- [18].- V. Haensel in "**Chemistry of Petroleum Hydrocarbons**", (B. T. Brooks, C. E. Boord, S. S. Kurtz, Jr., and L. Shmerling, Eds.) Vol. 2, p 189, Reinhold, New York, 1955.
- [19].- R. L. Jacobson, H. E. Kluksdahl, C. S. Mecoy and R. W. Davis, **Proc. Amer. Pef. Inst.**, Div. Ref. 49, 504 (1969).
- [20].- B. H. Davis, G. A. Westfall, J. Watkins and J. Pezzanite, **J. Catal.**, 42, 247 (1976).
- [21].- R. Burch and L. C. Garla, **J. Catal.**, 71, 360 (1981)
- [22].- H. Lieske and J. Volter, **J. Catal.**, 90, 96 (1984).
- [23].- B. Coq. and F. Figueras, **J. Catal.**, 85, 197 (1984)

- [24].- R. Srinivasan, L. A. Rice and B. H. Davis, **J. Catal.**, 129, 257 (1991).
- [25].- O. Beeck, **Discuss. Faraday Soc.**, 8, 118 (1950).
- [25b].-Sinfelt,J.H., **Acc. of Chem. Res.**, 10, 15 (1977).
- [26].- G. B. McVicker, R. L. Garten, and R. T. K. Baker, **J. Catal.**, 54,129 (1978).
- [27].- R. Srinivasan and B. H. Davis, **Platinum Metal Rev.**, 36, 151 (1992).
- [28].- R. Burch, **J. Catal.**, 71, 348 (1981)
- [29].- B. A. Sexto, A. E. Hughes and K. Forger, **J. Catal.**, 88, 466 (1984)
- [30].- K. Balakrishman and J. Schwank, **J. Catal.**, 127, 287 (1991).
- [31].- S. R. Adkins and B. H. Davis, **J. Catal.**, 89, 371 (1984)
- [32].- G. T. Baronetti, S. R. De Miguel, O. A. Scelza and A. A. Castro, **J. Mol. Catal.**, 24,109 (1986)
- [33].- R. Gómez, V. Bertin, P. Bosch, T. López, P. Del Angel and I. Schifter. **Catalysis letters.**, 21, 309-320 (1993).
- [33b].-G.J. Antos and A. Heights, UOP, **U.S. Patent** 3, 929,683 (1975).
- [34].- R. Gómez, V. Bertin, M. A. Ramírez, T. Zamudio, P. Bosch., I. Schifter and T. López, **J. Non-Cryst. Solids.**, 147,148, 748-752 (1992).
- [35].- T. López, M. Asomoza, R. Gómez , **Materials Letters.**, 19, 199-206 (1994).
- [36].- J. Germain, **Bull Soc. Chem. France.**, 22 (1966).
- [37].- D. Mackee, **J. Amer. Chem. Soc.**, 87, 1981 (1965).
- [38].- S. Thompson and G. Webb, **Heterogeneous Catalysis.**, Cap. 1,10.
- [39].- M. Rettre, **J. Chem Phys.**, 51, 409 (1954).
- [40].- D. De Maio, and A. Naglasi, **Chem. Eng.**, 29, 126 (1968).
- [41].- G. Baronetti, G. de Miguel, A. Scelza, A. Fritzler, and A. Castro, **Applied Catalysis.**, 77-85, 19 (1985).
- [42].- M. Pettre., **La Cat. au Lab, et Ind. CNRS**, (1968).
- [43].- S. Lee and R. Aris., **Catal. Rev. Sci. Eng.**, 27 (2), 207 (1985).
- [44].- L. C. Klein., **Ann Rev. Mater. Sci.**, 15, 227 (1985)
- [45].- J. Livage; **J. Solid State Chem.**, 64, 322 (1986).
- [46].- B. E. Yoldas; **J. Mat. Sci.**, 12, 1203 (1977).
- [47].- H. Schmidt, H. Scholze and A. Kaiser; **J.Non-Cryst. Solids.**; 1, 63 (1984).

- [48].- D. P. Partlau and B. E. Yoldas; **J. Non-Cryst. Solids**; 46, 153 (1984).
- [49].- G. Carturan, V. Gottardi and M. Arraziani, **J. Non-Cryst. Solids**, 29, 41 (1978).
- [50].- D. R. Ulrich, **J. Non-Cryst. Solids**, 100, 176 (1988).
- [51].- H. Schimidt, **J. Non-Cryst. Solids**, 51, 100 (1988).
- [52].- S. P. Mukherjee, **J. Non-Cryst Solids**, 35, 63 (1984)
- [53].- J. D. Mackenzie, **J. NonCryst. Solids**, 1,48 (1982).
- [54].- T. López, **Tesis Doctoral UAM-Iztapalapa**.
- [55].- F. Delannay, **Charact. of Het. Catalysts**, 1(1984).
- [56].- W. W. Coblenz, **J. Franklin Inst.**, 172, 309 (1911)
- [57].- A. V. Kiselev and V. I. Lygin, in **Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species**. L. H. Little (Ed.), Academic Press, New York, 1966
- [58].- H. Knözinger and P. Ratnasamy, **Catal. Rev. Sci. Eng.**, 17,31 (1978).
- [59].- T. López, R. Gómez, J. Mendez-Vivar and A. Campero, **Latin American Research**, 20:167-172 (1990).
- [60].- Ibid.
- [61].- T. López, M. Asomoza, P. Bosch, E. García-Figueroa and R. Gómez, **J. Catal.**, 138, 463 (1992).
- [62].- M. Asomoza, T. López, A. Zamalloa and R. Gómez, **New. J. Chem.**, 16, 959 (1992).
- [63].- R. S. Hiratsuka, S. H. Pulcinelli and C. V. Santilli, **J. Noncryst. Solids**, 76, 121 (1990).
- [64].- J.L. Figueiredo, F.Ramôa Ribeiro, **Catálise Heterogénea**, 89, (1989).
- [65].- S.J.Gregg and K.S.W. Sing, **Adsorption, Surface Area and Porosity**; Acad. Press., 49,(1967).
- [65b].-Boer, J.H., "**The Structure and Properties of Porous Materials**", pp68, Butterworth, London (1968).
- [66].- T.López, M.Asomoza, R. Gómez , **Materials Letters** ,19,193-198(1994).
- [67].- por ser publicado.
- [68].- Y.Amenomiya and R.J.Cvetanovi'c, **J.Phys. Chem.**, 67:144(1963).
- [69].- G.Ehrlich, **Adv. Catal.**, 14: 256 (1963).
- [70].- E.P.Parry, **J.Catal.**, 2,371(1963).
- [71].- P. Berteau, M.A.Kellens and B. Delmon , **Faraday Trans.**, 84, 1425(1991).

- [72].-A. Gervasini and Aline Auroux, **J.Catal.**; 131; 190-198(1991).
- [73].- P.Berteau and B.Delmond and J.L.Dallons and A. Van Gysel, **Applied Catal.**, 70,307-323(1991).
- [74].- R.Miranda, D.J.Collins, and B.H.Davis., **J.of Catal.**, 88,542-545(1984).
- [75].- L.Nondek and J. Sedláček.,**J.of Catal.**, 40;34-39(1975).
- [76].- Z.G.Szabó,B.Jóvér and R. Ohmacht., **J.of Catal.** 39,225-233(1975).
- [77].- E.Licht, Y. Schäfer and Herman Pines, **J.of Catal.** 38,423-429 (1975).
- [78].- S.Bernal and J.M.Trillo., **J.of Catal.**, 66,184-190(1980).
- [79].- I. Carrizosa and G. Munuera., **J. of Catal.** ., 49,174-188(1977).
- [80].- Mamoru Ai., **J. of Catal.**, 40;318-326(1975).
- [81].- Cunningham,J.,Hodnett,B.K.,Ilyas,M.,Leahy,E.L., and Fierro, J.L.G.,**Faraday Disc. USS.Chem.Soc.**,72, 283(1981).
- [82].- Ai, M.; **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 50, 2579 (1979).
- [83].- Nollery, H. and Ritter, G., **J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1** 80, 275 (1984).
- [84].- Ai, M., **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 49, 1328 (1976).
- [85].- Ai, M., **J. Catal.** 40, 318 (1975).
- [86].- Ai, M., **J. Catal.** 40, 327 (1975).
- [87].- Ai, M., and Ikawa, T., **J. Catal.** 40, 203 (1975)
- [88].- Ai, M., and Suzuki, S., **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 47, 3074 (1974).
- [89].- Ai, M., and Suzuki, S., **J. Catal.** 30, 362 (1973).
- [90].- Ai, M., **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 50, 355 (1977).
- [90b].-Tanabe, K., Misono, M.Ono, Y., Hattori, H., "New Solid, Acids and Bases", Elsevier 51
- [91].-Okamoto, Y. et al., **J. Catal.**, 71, 103 (1981).
- [92].- P. Berteau,S. Ceckiewicz and B. Delmon, **Appl. Catal.**, 31 (1987) 361.
- [93].- P. Berteau and B. Delmon, **Catalysis Today**, 5 (1989) 121.
- [94].- Atkins, P. W., "Fisicoquímica" pag. 160, Fondo Educativo Interamericano, 1985.
- [95].- R.H. Perry and D.W. Green, **Perry's Chem. Eng. Handbook** sixth edition 3-63 (1984).
- [96].- Tzompantzi,F.J., **Tesis de Maestría**, 1993.