



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

TESIS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Pt-Ge SOPORTADOS
EN γ -Al₂O₃. EFECTO DE LA ADICIÓN DE CERIO Y LANTANO AL SOPORTE”**

PRESENTA:

Q.I. BLANCA LUCÍA MEDELLÍN RIVERA

**PARA OBTENER EL GRADO
DE MAestrÍA EN CIENCIAS (QUÍMICA)
AREA DE CATÁLISIS**

ASESORA: DRA. GLORIA A. DEL ANGEL MONTES

**9 DE ABRIL DE 2010
MEXICO, D.F.**

AGRADEZCO...

A la Dra. Gloria Alicia del Ángel Montes, por su valiosa y acertada asesoría para la realización de este trabajo y por la motivación que me brindó en todo momento.

A los miembros del jurado: Dr. Ricardo Gómez Romero (UAM-I), Dra. Virineya Sonia Bertin Mardel (UAM-I) y Dr. Juan Navarrete Bolaños (IMP), por sus valiosos comentarios y sugerencias durante la realización de este trabajo.

Al proyecto FIES-96-30-III, "Catalizadores de Pt para reformación modificados por Sn, Pb y Ge. Efecto de la preparación del soporte en la actividad y selectividad".

Al Instituto Mexicano del Petróleo, por todas las facilidades prestadas para la realización de este trabajo.

INDICE

| | PAGINA |
|---|--------|
| INTRODUCCION | 5 |
| OBJETIVOS | 8 |
| 1 ANTECEDENTES | 9 |
| 1.1 Reformación catalítica de naftas | 9 |
| 1.2 Química de las reacciones | 10 |
| 1.3 Catalizadores de reformación | 13 |
| 1.3.1 Soportes | 13 |
| 1.3.2 Catalizadores | 17 |
| 2 DESCRIPCION DE PROCESOS Y TECNICA EXPERIMENTALES | 22 |
| 2.1 Preparación de Soportes | 22 |
| 2.1.1 Preparación de soportes de alúmina | 23 |
| 2.1.2 Preparación de soportes de alúmina modificada con lantano | 23 |
| 2.1.3 Preparación de un soporte de alúmina modificada con cerio | 24 |
| 2.2 Preparación de Catalizadores | 24 |
| 2.2.1 Preparación de catalizadores monometálicos Pt/ γ -Al ₂ O ₃ con los aditivos lantano y cerio | 25 |
| 2.2.2 Preparación de catalizadores bimetálicos Pt-Ge/ γ -Al ₂ O ₃ con los aditivos lantano y cerio por impregnación sucesiva | 25 |
| 2.2.3 Preparación de catalizadores bimetálicos Pt-Ge/ γ -Al ₂ O ₃ con los aditivos lantano y cerio por co-impregnación | 28 |
| 2.3 Caracterización de soportes y catalizadores | 30 |
| 2.3.1 Área superficial | 30 |
| 2.3.2 Absorción atómica | 31 |
| 2.3.3 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD de NH ₃) | 32 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.3.4 | Desorción de hidrógeno a temperatura programada (TPD-H ₂) | 35 |
| 2.3.5 | Reducción a temperatura programada (TPR) | 35 |
| 2.3.6 | Deshidrogenación de ciclohexano | 37 |
| 2.3.7 | Espectroscopia FTIR de adsorción de CO | 39 |
| 2.3.8 | Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-x (XPS) | 39 |
| 2.3.9 | Reformacion de n-heptano | 42 |
| 3 | RESULTADOS Y DISCUSION | 50 |
| 3.1 | Caracterización de Soportes | 50 |
| 3.1.1 | Areas Específicas | 50 |
| 3.1.2 | Difracción de Rayos-X (DRX) | 50 |
| 3.2 | Caracterización de Catalizadores | 53 |
| 3.2.1 | Desorción de Amoniacó a Temperatura Programada (TPD de NH ₃) | 53 |
| 3.2.1.1 | Acidez de catalizadores Pt y PtGe sobre Al ₂ O ₃ | 53 |
| 3.2.1.2 | Acidez de catalizadores Pt y PtGe sobre Al ₂ O ₃ con el aditivo lantano (10%) | 55 |
| 3.2.1.3 | Acidez de catalizadores Pt y PtGe sobre Al ₂ O ₃ con el aditivo Cerio (5%) | 56 |
| 3.2.2 | Desorción de Hidrógeno a Temperatura Programada (TPD De H ₂) | 58 |
| 3.2.3 | Reducción a temperatura programada (TPR) | 62 |
| 3.2.4 | Deshidrogenación de Ciclohexano | 64 |
| 3.2.5 | Espectroscopia FTIR de Adsorción de CO | 66 |
| 3.2.6 | Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) | 72 |
| 3.2.7 | Reformación de n-Heptano | 75 |
| 4 | CONCLUSIONES | 80 |
| | BIBLIOGRAFIA | 83 |

INTRODUCCION

La reformación catalítica es uno de los procesos de mayor importancia en la industria de la refinación de hidrocarburos. El objetivo original de la reformación catalítica fue el de mejorar las naftas de bajo octanaje procedentes de destilación primaria para obtener mezclas de combustibles para motor con más alto octanaje, mediante la promoción catalítica de grupos específicos de reacciones. No obstante, con el tiempo, se han incluido en la carga para unidades de reformación, productos dentro de los límites de ebullición de la nafta (70-195°C), obtenidos de otros procesos de refinación.

Las reacciones de mayor importancia en el proceso de reformación catalítica son:

- Deshidrogenación de los homólogos del ciclohexano y la isomerización de su anillo, así como la deshidrogenación de los homólogos del ciclopentano.
- Las reacciones de las parafinas, que incluyen: la ciclización de la molécula seguida de su deshidrogenación, para formar aromáticos; la isomerización de parafinas para producir moléculas más ramificadas y, por último, reacciones de desintegración que producen moléculas más ligeras.

Las reacciones de los naftenos son mucho más rápidas y más selectivas hacia aromáticos que las reacciones de las parafinas. Puesto que las parafinas constituyen una fracción importante (20-70%) de las cargas a reformar y además poseen bajos números de octano, el estudio se enfoca en primera instancia, en las reacciones hacia la conversión de parafinas en iso-parafinas y, de manera complementaria, hacia su conversión en aromáticos.

De acuerdo con lo citado en la literatura, el n-hexano sería una molécula de estudio apropiada para ejemplificar las reacciones de reformación catalítica de parafinas comerciales, reacciona primero para formar iso-hexanos y tiene menor selectividad para producir aromáticos, en comparación con moléculas más

pesadas, $C_7 - C_9$. No obstante y considerando lo anterior, se puede establecer que las reacciones de reformación catalítica de n-heptano sirven como buen ejemplo de las reacciones de reformación de parafinas comerciales. Primero, caen dentro del rango: $C_6 - C_{10}$ de las cargas a reformar más usuales; segundo, sus reacciones son típicas para las parafinas $C_8 - C_9$.

El corazón del proceso de reformación es el catalizador que se emplee. El primer catalizador de reformación fue a base de molibdeno sobre alúmina y fue reemplazado en 1948 por el catalizador, también monometálico, Pt/Al_2O_3 . En 1969 el catalizador Pt/Al_2O_3 fue mejorado y sustituido por el catalizador bimetálico $Pt-Re/Al_2O_3$, debido a sus ventajas en actividad y selectividad.

Los catalizadores de reformación son bifuncionales debido, a que poseen sitios de hidrogenación-deshidrogenación y sitios ácidos. Los sitios de deshidrogenación generalmente están asociados con la función metálica, en ésta se forman olefinas como productos intermedios y se generan aromáticos a partir de naftenos. Los sitios ácidos están asociados con el soporte y catalizan las reacciones de isomerización y de desintegración. Las reacciones de reformación de n-heptano involucran ambos tipos de sitios y directamente todas las reacciones de reformación.

Con el arranque de las unidades CCR (reformación catalítica en forma continua) en 1971, que permiten condiciones de operación extremas, sin hacer paros frecuentes por desactivación del catalizador, se ha venido requiriendo la investigación y nuevos desarrollos de catalizadores con mayor estabilidad. [1-3].

El objeto de interés del presente trabajo es el estudio de catalizadores que aporten mejor calidad en los productos que se generan en la reformación de gasolinas fue. El interés radica en buscar aumentar la actividad y modificar la selectividad de los catalizadores de reformación para disminuir la cantidad de aromáticos, aumentar la isomerización de hidrocarburos y mejorar la estabilidad térmica de los

catalizadores con factibilidad de ser usados en el proceso de reformación de naftas en unidades CCR. En este trabajo se estudian los sistemas Pt-Ge en soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con los estabilizadores térmicos lantano y cerio, preparados por las técnicas de impregnación sucesiva y de coimpregnación.

En el primer capítulo se ofrece una descripción del proceso de reformación catalítica y se presenta el marco de referencia que contienen algunos estudios publicados sobre estabilización térmica de alúminas y los relativos al sistema platino-germanio.

En el segundo capítulo se describe la preparación del soporte de alúmina y de los soportes de esa alúmina modificada con aditivos lantano y cerio, a partir de una boehmita comercial (Catapal B). En este capítulo, también se reseña la preparación de los catalizadores de platino y de platino-germanio; así como los tratamientos térmicos en la oxidación y reducción de las fases metálicas. Asimismo, se presentan las técnicas de caracterización empleadas en cada uno de ellos y las condiciones en las cuales se efectuó su prueba de actividad catalítica, mediante la reacción de reformación de n-heptano.

En el tercer capítulo se muestran los resultados de caracterización y de actividad de los sistemas estudiados.

En el capítulo final se presentan las conclusiones del presente trabajo.

OBJETIVO

En este trabajo se busca determinar el efecto del método de preparación de catalizadores Pt-Ge/ γ -Al₂O₃ sobre las reacciones de reformación de n-heptano, así como su efecto en la formación de benceno y sobre la estabilidad térmica del catalizador por la adición de lantano y cerio

OBJETIVOS ESPECIFICOS.

1. Caracterizar mediante diferentes técnicas analíticas los catalizadores Pt-Ge en soportes de alúmina y alúmina modificada con lantano y cerio.
2. Definir las interacciones presentes entre metal–soporte y determinar como éstas se ven modificadas por los métodos de preparación y por las concentraciones de lantano y cerio.
3. Mediante la reacción de reformación de n-heptano, estudiar la selectividad hacia productos de alto octano y las implicaciones de adicionar lantano y cerio a los catalizadores.

1 ANTECEDENTES

1.1 REFORMACION CATALITICA DE NAFTAS

El proceso de reformación catalítica de naftas se utiliza para la obtención de gasolinas con alto número de octano, empleando como carga un corte de hidrocarburos con un intervalo de temperatura de ebullición de 70 a 195°C máximo.

En la actualidad, para aumentar del número de octano de la gasolina, el proceso se basa principalmente en la deshidrociclización de parafinas (isomerización, ciclización y deshidrogenación) y en la conversión de los compuestos nafténicos de la carga.

Las condiciones de operación del proceso cubren un amplio intervalo de valores, dependiendo de las necesidades del producto reformado. Los subproductos del proceso son: hidrógeno de alta pureza, el cual se emplea en el hidrotratamiento de diferentes cortes de hidrocarburos, incluyendo la recarga a la propia planta; gases $C_1 - C_2$ empleados como combustible y, finalmente, gases $C_3 - C_4$, que se comercializan como gas licuado del petróleo (G.L.P).

Para el desarrollo de las reacciones antes mencionadas, se hace uso de un catalizador de alta selectividad, actividad y estabilidad. Operacionalmente, la actividad del catalizador se mantiene durante un largo periodo mediante un adecuado balance de humedad y de cloruros, presentes en el sistema; así como manteniendo bajos niveles de contaminantes en la carga. Al concluir un ciclo de operación, por los depósitos de carbón, es posible recuperar la actividad mediante un adecuado procedimiento de regeneración; el cual consiste de cuatro etapas fundamentales, las cuales son: quemado del carbón, oxidación, reducción y sulfhidrado del catalizador.

1.2 QUÍMICA DE LAS REACCIONES

Para que se lleven a cabo las diferentes reacciones típicas de la reformación catalítica, se emplean catalizadores que reciben el nombre de bifuncionales, debido a que su actividad está definida por la presencia de platino que imparte la función metálica y cloruros que, en combinación con el soporte, imparten la función ácida. Por esta razón es necesario que los catalizadores tengan un balance adecuado en la concentración de estos componentes para asegurar un buen nivel de actividad, selectividad y estabilidad. Las reacciones que se llevan a cabo dentro del proceso de reformación son [1-3]:

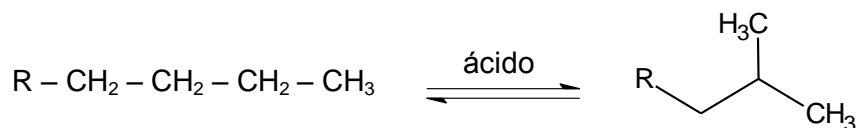
Deshidrogenación de Naftenos.

Son reacciones muy rápidas y promovidas por las partículas metálicas del platino, cuyos productos son compuestos aromáticos e hidrógeno. La reacción se favorece por el empleo de baja presión y alta temperatura, ya que la reacción es sensiblemente endotérmica.



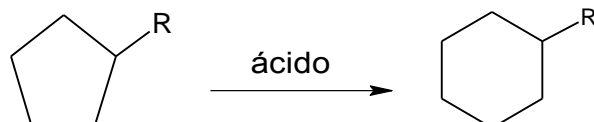
Isomerización de parafinas.

Esta reacción es de menor velocidad que la anterior y ligeramente exotérmica. Se verifica en los sitios ácidos del catalizador bajo el mecanismo de ion carbonio. Debido a que no existe cambio en el número de moles, esta reacción es independiente de la presión de operación, mientras que su conversión se ve favorecida por el incremento del peso molecular de las parafinas en la carga.



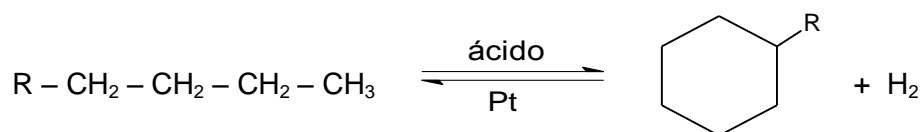
Isomerización de Naftenos.

Es el primer paso para convertir un alquilciclopentano a un compuesto aromático, consiste en el reacomodo de un anillo de cinco átomos de carbono a uno de seis. Los centros ácidos catalizan esta reacción, que es más exotérmica que la isomerización de parafinas y de menor velocidad que ésta.



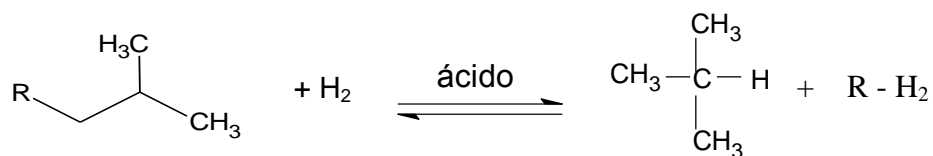
Deshidrociclización de Parafinas. (ciclización y deshidrogenación)

Es de las reacciones más difíciles de efectuar ya que se tiene que reacomodar una parafina a fin de obtener un nafteno, para lo cual se requiere tanto la función ácida como la función metálica del catalizador. Se ve favorecida por una baja presión de operación, y es medianamente endotérmica.



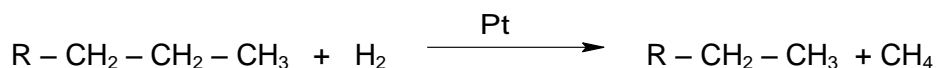
Hidrodesintegración de Parafinas.

Ésta es relativamente rápida, efectuándose en los sitios ácidos del catalizador. Se ve favorecida por temperatura y presión de operación altas, a pesar de ser una reacción exotérmica, porque es de desintegración. Al efectuarse la reacción se disminuye la fracción de parafinas pesadas de bajo número de octano, lográndose una mejora en el número de octano del reformado, sin embargo, presenta una disminución en el rendimiento de éste.



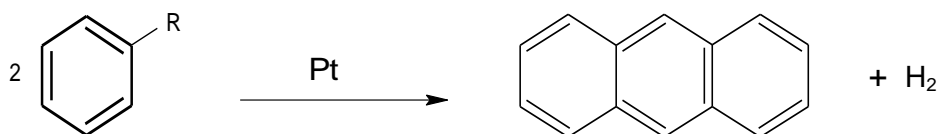
Hidrogenólisis.

Esta reacción genera metano y otros fragmentos de parafinas ocasionando una disminución rápida de la pureza del hidrógeno de recirculación. Se favorece al trabajar con altas presiones parciales del hidrógeno y altas temperaturas.



Polimerización de Aromáticos.

Esta reacción siempre está presente en el proceso, siendo su característica principal impartir al reformado un color azul fosforescente, ocasionado por el coroneno que es un precursor de los depósitos de carbono en el catalizador. Esta reacción se incrementa con las altas temperaturas de operación y la deficiencia de cloro en el catalizador.



La deshidrociclización e hidrociclización de parafinas son esenciales para obtener un máximo incremento en el octano; aunque la isomerización de parafinas y deshidrogenación de naftenos bajo condiciones de media presión proveen incrementos significativos en el número de octano del reformado.

1.3 CATALIZADORES DE REFORMACION

Como se ha mencionado, los catalizadores de reformación pertenecen a la clasificación de catalizadores bifuncionales. La superficie del catalizador debe tener carácter ácido y metálico. El carácter ácido es responsable de los carbocationes (átomos de carbono cargados positivamente, anteriormente llamados iones carbonio) ya sea por la separación de iones hidruro o por la adición de protones a las dobles ligaduras. A su vez, los iones carbonio son los mediadores de reacciones como la isomerización y la hidrogenación. La función metálica es responsable de la separación del hidrógeno de los hidrocarburos y de la adición subsecuente de átomos de hidrógeno a las especies no saturadas. Los objetivos principales del estudio y desarrollo de un catalizador de reformación son lograr el equilibrio adecuado entre las funciones ácida y metálica y ajustar este equilibrio a los niveles de actividad de manera que se adapten a las condiciones de reacción.

1.3.1 SOPORTES

La alúmina es el soporte más utilizado como soporte catalítico debido a las características que adquiere cuando se adiciona la fase activa. Primero, es un material anfótero, lo que significa que puede actuar como ácido en medio básico o como una base en un medio ácido. Además, posee una alta temperatura de fusión (alrededor de los 2000°C), puede tener áreas superficiales de hasta 500 m²/g y adecuados volúmenes de poro. Estas características permiten lograr una buena dispersión metálica, evitando la aglomeración o coalescencia de partículas metálicas (fase activa). Debido a que el conocimiento sobre este material se ha incrementado y a que diferentes tipos de especies han sido aisladas e identificadas, se ha demostrado que los catalizadores soportados sobre las diferentes clases de alúminas, tienen diferentes propiedades catalíticas [4]. Asimismo, se ha determinado que las alúminas más activas son la gamma y la eta. En este sentido, es necesario el conocimiento adecuado de la estructura del soporte empleado, por lo que se mencionará brevemente la naturaleza de la

alúmina y los estudios que se han realizado para mantener sus propiedades fisicoquímicas.

Alúmina

El término de alúminas está referido a tres clases de componentes:

1. Trióxido de aluminio cuya fórmula es $\text{Al}[\text{OH}]_3$
2. Oxihidróxidos de aluminio los cuales se distinguen con la fórmula $\text{AlO}[\text{OH}]$
3. Óxidos de aluminio, en los que es necesario distinguir entre alúminas de transición a las fases γ , η y α .

De acuerdo con la fórmula $\text{AlO}[\text{OH}] \times \text{H}_2\text{O}$, se tienen dos estructuras conocidas, la boehmita y la diáspora. Algunas veces es necesario distinguir una tercera forma conocida como pseudo-boehmita o boehmita microcristalina, la cual originalmente se deriva de la boehmita por propiedades específicas muy diferentes. La característica de la boehmita gel es un exceso de agua y un cambio en el plano de difracción 020, el cual presenta un desplazamiento y un ensanchamiento, producto del secado o del hidrotatamiento. La deshidratación parcial del hidróxido de aluminio y del oxihidróxido, permite la obtención de componentes de fórmula Al_2O_3 . Estos óxidos de aluminio son utilizados en muchas aplicaciones industriales tales como: soportes para catalizadores, cerámicos y adsorbentes, con lo cual se origina un gran interés por el estudio y modificación de este material.

La alúmina puede presentar seis fases de transición, por lo que se conoce con el término de alúmina de transición. Cada una de estas fases está denominada por una letra griega: chi [χ], kappa [κ], teta [θ], delta [δ], alfa [α] y gamma [γ]. La naturaleza del producto obtenido durante la calcinación depende del tipo de hidróxido precursor como lo son la gibbsita, diáspora, bayerita y boehmita. Durante la deshidratación de estos materiales, se presentan cambios severos en las propiedades de los sólidos (cambios alotrópicos), pero en todos los casos, la última fase obtenida es el corundum [$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$].

Estabilización Térmica de la Alúminas por iones Lantánidos.

Las alúminas de transición son utilizadas como soportes para catalizadores automotrices, debido a características como su área específica relativamente alta, su considerable porosidad y estabilidad térmica. La posibilidad de estos materiales de sufrir envejecimiento térmico por su exposición a temperaturas elevadas (mayor a 900°C), inducen la transformación de fases, proceso irreversible debido a dos efectos, la drástica disminución del área específica y del volumen de poro.

Diferentes investigadores han investigado la estabilización de las alúminas de transición por adición de cationes de elementos alcalinotérreos y tierras raras [5-13]. Los resultados de estos estudios, muestran la eficiencia de compuestos de la serie de los lantánidos, como el cerio y el lantano, como buenos estabilizadores de las propiedades físicas para su empleo en catalizadores.

Marcus y colaboradores [14] llevaron a cabo experimentaciones con diferentes estabilizadores, llegando a la conclusión que la adición de lantano (en concentraciones de hasta 0.7% en peso a la alúmina) genera la formación de un aluminato de lantano (LaAlO_3) que retarda la pérdida de área específica; esta pérdida, de acuerdo con estudios realizados por Shaper y colaboradores [5], se debe a la sinterización por difusión superficial. La formación del aluminato disminuye la movilidad de los iones oxígeno de la superficie. Por otro lado, Bettman y colaboradores [15] sugieren que la formación del aluminato genera una disminución en la energía de la superficie, con lo cual se disminuye la movilidad de los oxígenos superficiales que generan la sinterización.

Osawa y colaboradores [6] concluyeron que si bien la adición de lantano no evita la sinterización de las partículas primarias, si retarda fuertemente la formación de la fase α . Estos investigadores supusieron que bajo la influencia de los iones lantano, la cristalización de la superficie de la alúmina toma lugar, disminuyendo la movilidad de los iones oxígeno.

Otros investigadores [16] concluyeron que para prevenir la sinterización de la alúmina en condiciones severas (temperaturas de 1100°C), se requiere de promotores estructurales durante la preparación del soporte. Ellos consideraron que el efecto de estabilidad de la alúmina se debe a la formación de una nueva fase cristalina, a esta nueva fase la llamaron lantano β -Al₂O₃, la cual tiene la composición: La₂O₃ 11 Al₂O₃. También encontraron que la incorporación de metales alcalinotérreos tienen un fuerte efecto sobre la estabilidad de los soportes γ -Al₂O₃, evitando su sinterización al ser tratadas térmicamente, observaron que podían obtener áreas específicas de 10 m²/g después de tratar la alúmina con bario y someterla a 1600°C, contra sólo 2 m²/g en la alúmina sin estabilizador.

Oudet y colaboradores [17] concluyeron que la estabilización de la γ -Al₂O₃ por la adición de lantano ocurre debido a la nucleación de una estructura cúbica de LaAlO₃ en la superficie del soporte de alúmina, inhibiendo la difusión superficial de especies responsables de la sinterización.

El ion cerio se presenta en dos estados de oxidación, +3 y +4, siendo capaz de formar los óxidos CeO₂ y Ce₂O₃ llamado también óxido estequiométrico. El lantano sólo presenta el estado de oxidación +3 y no presenta óxidos estequiométricos. Los estudios realizados por Church y colaboradores [18] concluyeron que bajo condiciones de sinterización moderada (1100°C durante 2 horas) el Ce⁺⁴ es tan efectivo como el La⁺³ como estabilizador del área específica de la alúmina; sin embargo, bajo condiciones más severas (1100°C durante 24 horas) se forma una fase de cerio segregado CeO₂ que hace que pierda efectividad como estabilizador de las propiedades físicas.

La contribución del presente trabajo es estudiar efectos de la adición de germanio a catalizadores para reformación de naftas formulados con platino, soportados en alúmina, en alúmina modificada con lantano y en alúmina modificada con cerio y evaluar su actividad catalítica usando n-heptano.

1.3.2 CATALIZADORES

Los catalizadores que se han estudiado más ampliamente para el proceso de reformación catalítica son los catalizadores Pt-Sn, Pt-Re y Pt-Ir en alúmina. Los catalizadores Pt-Ge se han estudiado por menor número de investigadores. A continuación, se describen los aspectos más relevantes de la literatura de referencia.

En el estudio de la reacción de metilciclopentano [19], a 500°C y 14.6 atm, utilizando catalizadores platino, iridio, renio, platino-iridio y platino-renio, todos soportados en gamma-alúmina, se observó que los catalizadores de iridio y renio presentaron menor selectividad a la formación de benceno, siendo el catalizador de platino el que presentó la mayor selectividad a la formación de benceno. Basándose en esos resultados, se estimó que los catalizadores a base de platino e iridio generarían reformados con mayor octanaje bajo las condiciones normales de operación de las unidades reformadoras comparados con los catalizadores a base de platino. También estudiaron la reacción de n-heptano con catalizadores del tipo iridio, platino-iridio y platino-renio y observaron que los catalizadores formulados con iridio y platino-iridio presentan velocidades de deshidrociclización (formación de tolueno, C₇-cicloalcanos) dos veces más altas que los catalizadores platino-renio, cuando son realizadas a 450°C y 14.6 atm.

Aboul-Gheit y colaboradores. [20] estudiaron el sistema platino-germanio soportados sobre alúmina en las reacciones de hidrogenación de benceno e hidrodesintegración de n-heptano, así como el efecto de la adición de cloro. Para su estudio emplearon un sistema de microrreacción. Las reacciones de hidrogenación de benceno las realizaron con temperaturas entre 50-150°C; 30.39 x 10⁵ Nm⁻² de presión y una relación molar H₂/benceno de 6. En las reacciones de n-heptano las condiciones fueron: temperatura de 400-550 °C, presión de 15.195 x 10⁵ Nm⁻² y relación H₂/n-heptano de 16. Observaron que los catalizadores de platino clorado incrementaron su actividad de hidrogenación comparativamente con los catalizadores de platino no clorados, y lo atribuyeron a que el cloro

redistribuye las partículas de platino generando cristales más pequeños en la superficie del soporte. Los catalizadores de germanio sobre alúmina no presentaron actividad de hidrogenación, isomerización, hidrodeshidrogenación o deshidrociclización. En las reacciones de hidrogenación de benceno, los catalizadores platino-germanio en alúmina presentaron baja actividad de hidrogenación, supusieron que para esta reacción, el germanio constituye un veneno para el platino. Por otro lado, la isomerización e hidrodeshidrogenación de n-heptano presentó un comportamiento diferente. Se presentó menor actividad de isomerización comparado con el catalizador de Pt/Alúmina, pero la hidrodeshidrogenación se benefició. Con la presencia de cloro, se observó la mayor actividad de isomerización a 450°C, ofreciendo ventajas en actividad con relación a los catalizadores de estudio que requieren 50°C más para alcanzar su máxima actividad,.

Goldwasser y colaboradores [21] mencionan que la principal ventaja de los catalizadores bimetálicos para reformación sobre los monometálicos es la mayor selectividad a aromáticos y la menor velocidad de desactivación. Su trabajo se fundamentó en dos teorías que tratan de explicar las modificaciones en las propiedades catalíticas de estos sistemas, siendo éstas, la geométrica y la electrónica [22]. Estudiaron el sistema Pt-Ge clorado. Prepararon dos series de catalizadores, en ambas se introdujo primero el germanio (solución en ácido clorhídrico de una sal de Ge(IV) y posteriormente el platino (H_2PtCl_6)). En la primera serie, se impregnó el platino después de haber secado a 383°K y en la segunda, después de haber calcinado a 873°C. En las dos series observaron que la dispersión del platino disminuye conforme se incrementa la cantidad de germanio, presentando mejores dispersiones los catalizadores en los que se integró el platino después del tratamiento térmico a 383°C. También se presentan diferencias en los consumos de hidrógeno durante los estudios de reducción por TPR de H_2 .

De acuerdo con estos resultados concluyeron que en los catalizadores de la

primera serie, con menos de 0.3% de germanio no se verifica la reducción, de tal manera que permanece con su valencia de (IV). De Miguel y colaboradores [23] encontraron durante su estudio que el germanio no se reduce totalmente, reportan que pueden estar presentes especies del tipo Ge(II) y Ge(0) aún después de reducir a 800°C. En sus estudios, el cloro disminuye la formación de partículas de aleación a 450°C.

Romero y colaboradores [24], estudiaron la reacción de metilciclopentano con catalizadores Pt-M/alúmina, con M= Ge, Ga y Mo. En estos catalizadores se impregnó primero el promotor M, se secó durante 12 horas a 110°C y se calcinó; posteriormente, se impregnó el metal Pt y se sometió a 12 horas de secado a 110° y 12 horas a 500°C. La concentración metálica fue de 0.6% peso de platino para el catalizador monometálico y 0.6% peso de platino + 0.6% peso de M para los catalizadores bimetalicos. Como fuente de metales activos se empleó ácido hexacloroplatínico y ácido hexaclorogermánico. Observaron que para el caso del catalizador Pt-Ge, la velocidad de transformación de metilciclopentano (MCP), se mantiene constante e igual al catalizador de Pt para cualquier contenido de Ge. La producción metilciclopentano (MCP) se ve incrementada respecto al catalizador de Pt de un valor de 46% a un valor de 67% +/-2 para Pt-Ge. Se observó que la aromatización aumentó con el contenido de Ge, pasando de 22% para catalizadores con Pt=0.6% peso solamente a 30% para los catalizadores con 0.5% de Ge. Para los sólidos bimetalicos de Pt-Ge se encontró que la actividad global es constante, lo que indicó que la dispersión del Pt no se ve afectada por la presencia de Ge.

Franck y colaboradores [25] describen el comportamiento de un sistema catalítico en el que utilizan dos catalizadores, uno a base de platino-iridio y otro de platino-germanio o platino-plomo. Observaron que cuando utilizaban el catalizador de platino-germanio o platino-plomo, se incrementaba la selectividad de hidrocarburos C5+ a un 87.7% peso y se lograba mayor estabilidad al compararla con el catalizador de referencia. Para este estudio, utilizaron cargas reales y

condiciones típicas de una reformadora. Los catalizadores se prepararon a base de compuestos organometálicos de germanio y plomo y ácido cloroplatínico. También se utilizaron sales del tipo GeCl_4 y $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. El soporte fue γ -alúmina.

Moser y colaboradores [26] describen el uso de catalizadores del tipo platino-germanio-halógeno (preferentemente cloro) en un sistema de dos zonas catalíticas, estando ambas compuestas por catalizadores Pt-Ge-Cl sobre γ -alúmina. Observaron que los mejores resultados, expresados como incremento en selectividad a productos C5+ se lograban cuando impregnaban simultáneamente el germanio con el platino en solución ácida, logrando hasta un 75% volumen de selectividad a productos C5+.

Borgna y colaboradores [27] estudiaron el sistema Pt-Ge/ Al_2O_3 con TPR- H_2 encontrando que a 573°K se reduce completamente el platino a platino metálico cambiando los estados de oxidación de las especies GeO_x . Además, encontraron que la reducción a bajas temperaturas, no cambia la interacción Pt-Ge y como consecuencia, la actividad de deshidrogenación y la capacidad de quimisorber hidrógeno por Pt-Ge fueron muy similares a los encontrados en el monometálico de Pt. Por otro lado, al tratar el sistema Pt-Ge con H_2 a 773°K, observaron que los cationes de Ge que se encontraban en la periferia de Pt, formaron clusters ó aleaciones Pt-Ge. Concluyeron que los átomos de platino fueron 'diluidos' por el segundo metal, afectando la actividad catalítica y la quimisorción de H_2 . En las partículas de la aleación Pt-Ge el Ge actúa como un elemento que acepta electrones e incrementa el carácter electrofílico del platino. Mas adelante [28] estos investigadores ampliaron sus estudios hacia la desactivación del sistema Pt-Re (Ge, Sn)/ Al_2O_3 . Mediante estudios de conversión de n-hexano encontraron que los catalizadores Pt-Sn y Pt-Ge no se desactivaron por coque y lo atribuyeron a que presentaron baja selectividad a hidrocarburos deshidrogenados. Describen que la selectividad a productos de reacción controlados por la acidez, como es el caso de isómeros i-C₆, no se vio afectada debido a que en las pruebas

cortas, los precursores de coque sólo se forman en la función metálica. En otras pruebas realizadas con hexano adicionado con 0-25 ppm de tiofeno, observaron que los catalizadores Pt modificados con Ge, Re y Sn tuvieron una tio-tolerancia en el siguiente orden: Pt \cong Pt-Ge \gg Pt-Re > Pt-Sn.

En la literatura [29-36] se estudian los efectos del germanio en la actividad catalítica y en las propiedades químicas de los catalizadores para reformación catalítica.

Santos y colaboradores [36] estudiaron el efecto de la adición de Re y Ge al sistema Pt/Al₂O₃. Seleccionaron catalizadores mono-, bi- y tri-metálicos y los estudiaron por TPR y XPS. Encontraron que los catalizadores con germanio y estaño mostraron selectividad a aromáticos e isómeros muy semejantes a los logrados con el catalizador monometálico cuando se estudiaron con las reacciones de n-pentano para la función ácida, deshidrogenación de ciclohexano y reformación de n-octano.

2 DESCRIPCION DE PROCESOS Y TECNICA EXPERIMENTALES

La primera etapa en la síntesis de un catalizador de reformación es la preparación del soporte. Es esencial que el soporte tenga acidez alta y que ésta sea moderadamente estable. La acidez puede introducirse al soporte desde la síntesis de la alúmina con la precipitación de cloruro de aluminio de tal manera que el cloro se retenga en la estructura en forma relativamente estable o ser derivada de otras fuentes.

2.1 PREPARACION DE SOPORTES

El soporte que más comúnmente se emplea en catalizadores de reformación catalítica de naftas es la alúmina. La alúmina se obtiene por precipitación de soluciones acuosas que contienen iones Al^{+3} . El precipitado obtenido es un compuesto gelatinoso que contiene cristales de bohemita (AlOOH) a partir de la cual se obtienen diferentes fases de alúmina en función al tratamiento térmico que recibe.

En este estudio son de interés las alúminas en fase gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). El soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtiene al calcinar la boehmita de 500 a 700°C y cambia a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ si se continúa la calcinación hasta 1100°C ó más (ver Figura 1). Cada cambio de fase origina que las estructuras disminuyan en área superficial.

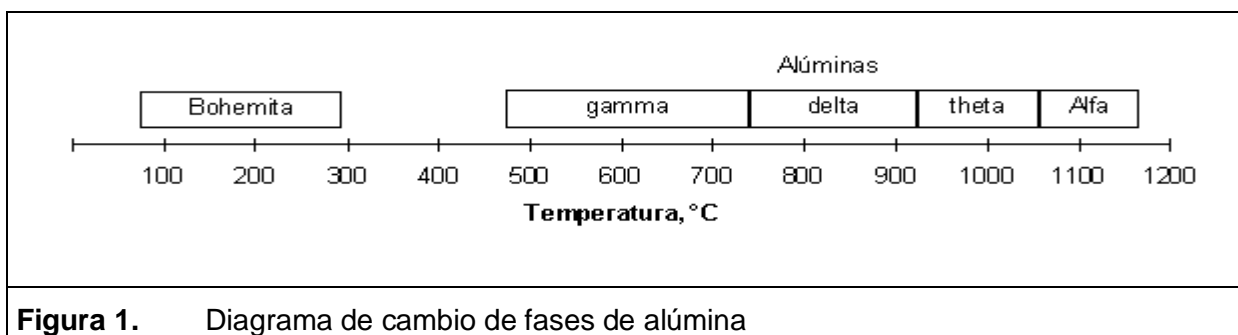


Figura 1. Diagrama de cambio de fases de alúmina

2.1.1 PREPARACION DE SOPORTES DE ALUMINA

Los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de nuestro estudio se obtuvieron a partir de una boehmita comercial, Catapal B de la compañía Sasol, con $430\text{ m}^2/\text{g}$ de área superficial. Esta boehmita se secó a 110°C durante 4 horas y se calcinó a 650°C por 4 horas en flujo de aire de 1 mL/s en un reactor en lecho fijo para obtener el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este soporte se identificó como Al.

2.1.2 PREPARACION DE SOPORTES DE ALUMINA MODIFICADA CON LANTANO

Se prepararon soportes de alúmina modificados con 10 y 20% peso de lantano. El lantano se integró mediante impregnación de la boehmita Catapal B con una solución acuosa de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Primero, se pesaron las cantidades necesarias de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para tener 10 y 20% en peso de lantano y se disolvieron en agua. La impregnación consistió en la inmersión de la boehmita en cada solución de lantano a temperatura ambiente con agitación lenta en un rotavapor por espacio de 3 horas; pasado ese tiempo, el agua en exceso se evaporó al vacío con la ayuda de un baño de agua a 60°C . Posteriormente, el material se secó a 120°C por 4 horas y se calcinó a 650°C por 24 horas en flujo de aire de 1 mL/min . Los soportes se identificaron como Al-La10 y Al-La20 de acuerdo con la tabla siguiente:

| Soporte | Lantano, % peso |
|----------------|------------------------|
| Al-La10 | 10 |
| Al-La20 | 20 |

2.1.3 PREPARACION DE UN SOPORTE DE ALUMINA MODIFICADA CON CERIO

Se preparó un soporte de alúmina modificado con 5% peso de cerio mediante la impregnación a temperatura ambiente de la boehmita con una solución acuosa de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Primero, se pesó la cantidad necesaria de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para tener 5% en peso de Cerio y se disolvió en agua. La impregnación consistió en la inmersión de la boehmita en la solución de cerio por espacio de 3 horas con agitación lenta en un rotavapor. Posteriormente, se eliminó el exceso de agua empleando vacío y un baño de agua a 60°C . El material se pasó a un reactor en lecho fijo, se ajustó un flujo aire de 1 mL/seg, se secó a 120°C y se calcinó a 650°C por 24 horas. El soporte se identificó como Al-Ce5.

| SopORTE | Cerio, % peso |
|---------|---------------|
| Al-Ce5 | 5 |

2.2 PREPARACION DE CATALIZADORES

Los catalizadores para reformación de naftas pueden prepararse por diferentes métodos: impregnación sucesiva, co-impregnación ó mojado incipiente [37]. Con base en ello, la actividad catalítica puede ser sensible a detalles como la concentración de las soluciones, tiempo de contacto, lavado y tratamientos térmicos.

En el presente trabajo, se prepararon catalizadores monometálicos con 0.5% en peso de platino empleando como soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con los aditivos lantano y cerio. También se prepararon catalizadores bimetálicos Pt-Ge con relación molar 1:1 empleando las técnicas de impregnación sucesiva y de coimpregnación. Dada la relación y tomando como base 0.5% en peso de platino, se integraron 0.185 % en peso de germanio en los soportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con los aditivos lantano y cerio. Los procedimientos de preparación se presentan en las secciones siguientes.

2.2.1 PREPARACION DE CATALIZADORES MONOMETALICOS Pt/ γ Al₂O₃ CON LOS ADITIVOS LANTANO Y CERIO.

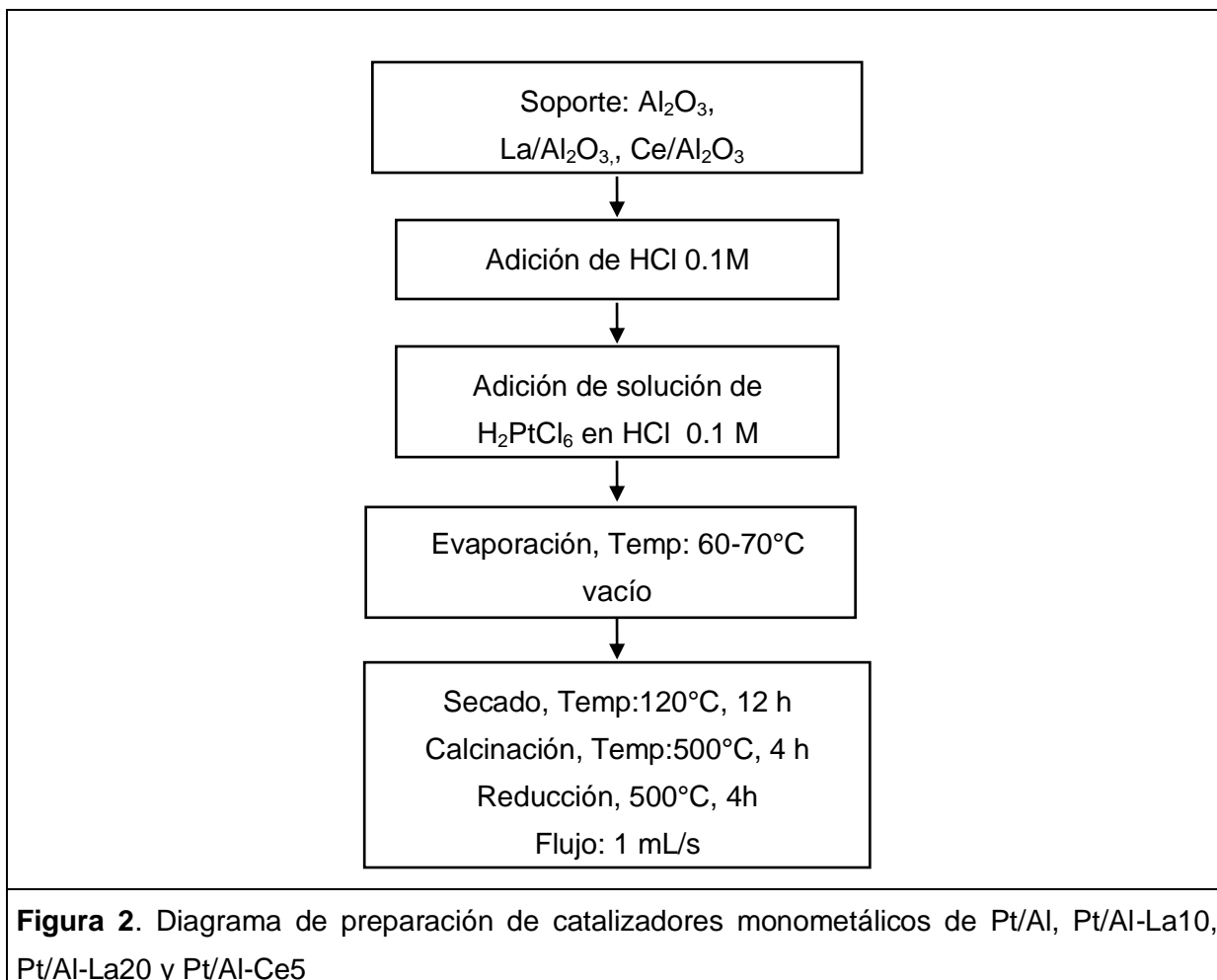
Se prepararon 4 catalizadores de platino en los soportes identificados como Al, Al-La10, Al-La20, Al-Ce5 (Figura 2). Para la preparación, primeramente se pesó la cantidad necesaria de H₂PtCl₆ (Strem Chemicals, 99.9% peso) para tener una concentración de 0.5% peso de Pt en el catalizador final y se disolvió en una solución de HCl 0.1M. Esta solución se vertió sobre un soporte suspendido en una solución de HCl de igual concentración a la utilizada en la preparación de la sal de platino. La impregnación se realizó con agitación en un rotavapor a temperatura ambiente por 3 horas, se evaporó el agua en exceso a 60-70°C empleando vacío. Los catalizadores se secaron a 120°C durante 12 horas, se calcinaron en flujo de aire (1 mL/s) a 500°C por 4 horas y finalmente, se redujeron a 500°C por 4 horas en flujo de hidrógeno (1 mL/s). Los catalizadores se identificaron como Pt/Al, Pt/Al-La10, Pt/Al-La20 y Pt/Al-Ce5, de acuerdo con la Tabla 1.

Tabla 1 Catalizadores monometálicos de Platino

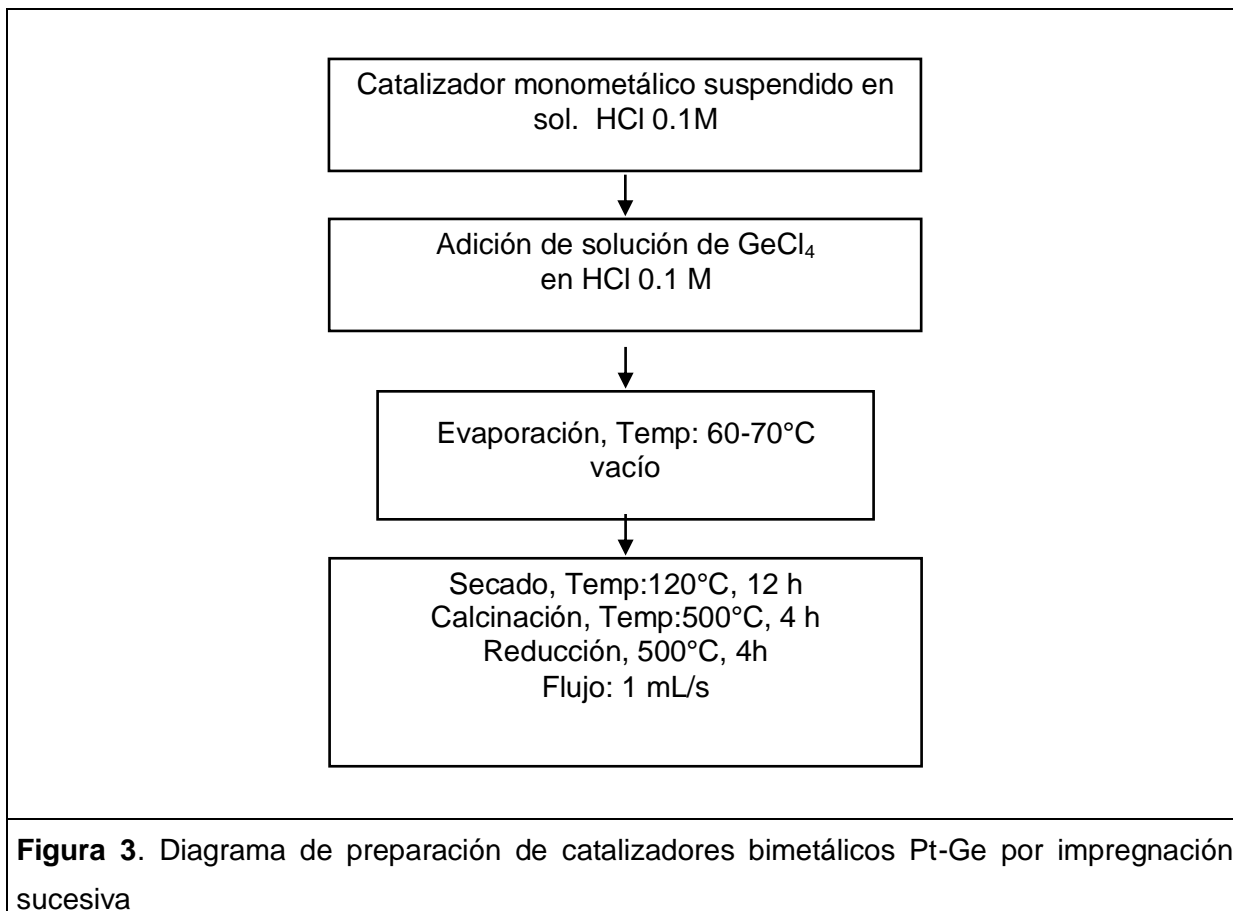
| Catalizador | Pt, % peso |
|-------------|------------|
| Pt/Al | 0.5 |
| Pt/Al-La10 | 0.5 |
| Pt/Al-La20 | 0.5 |
| Pt/Al-Ce5 | 0.5 |

2.2.2 PREPARACION DE CATALIZADORES BIMETALICOS Pt-Ge/ γ -Al₂O₃ CON LANTANO POR IMPREGNACION SUCESIVA

Se prepararon 3 catalizadores Pt-Ge mediante la técnica de impregnación sucesiva usando como base los catalizadores monometálicos de Platino. Para cada catalizador, se pesó la cantidad necesaria de GeCl₄ (Aldrich, 99.99%) para tener 0.185% peso de germanio y se diluyó en una solución de HCl 0.1 M con agitación vigorosa.



Esta solución se vertió sobre el catalizador monometálico de platino suspendido en una solución de HCl 0.1M. La impregnación se realizó con agitación en un rotavapor por espacio de 1.5 horas. Cada catalizador se secó a 120°C durante 12 horas; posteriormente, se calcinó en flujo de aire (1 mL/s) a 500°C por 4 horas y finalmente se redujo a 500°C por 4 horas en flujo de hidrógeno (1 mL/s) (ver Figura 3).



Los catalizadores se identificaron como PtGe/Al is, PtGe/Al-La10 is y PtGe/Al-La20 is, de acuerdo con la Tabla 2.

Tabla 2 Catalizadores bimetálicos Pt-Ge preparados por impregnación sucesiva

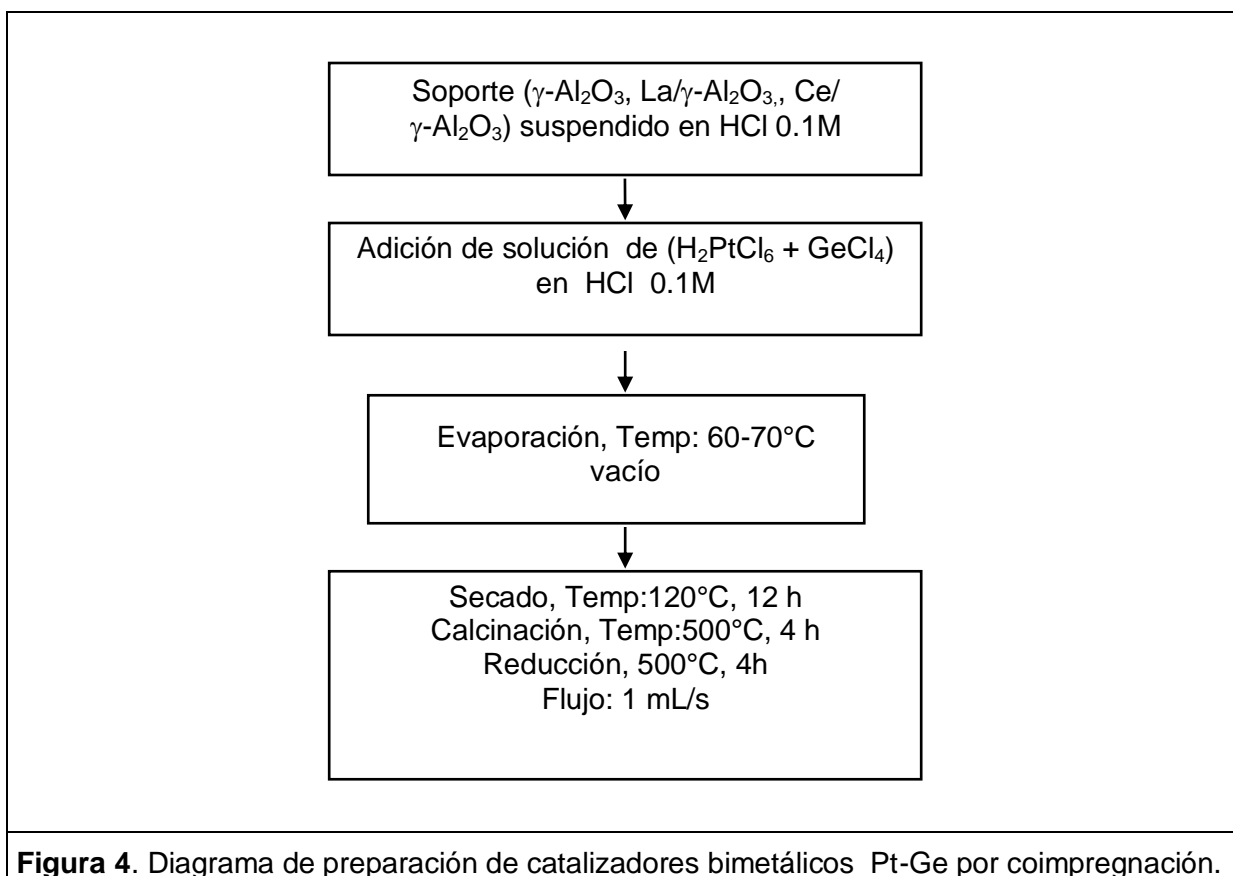
| Catalizador | Base | Platino, % peso | Germanio, % peso |
|-----------------|---|-----------------|------------------|
| PtGe/Al is | Pt / γ -Al ₂ O ₃ | 0.5 | 0.185 |
| PtGe/Al-La10 is | Pt / 10% La/ γ -Al ₂ O ₃ | 0.5 | 0.185 |
| PtGe/Al-La20 is | Pt / 20% La/ γ -Al ₂ O ₃ | 0.5 | 0.185 |

2.2.3 PREPARACION DE CATALIZADORES BIMETALICOS Pt-Ge/ γ Al₂O₃ CON LOS ADITIVOS LANTANO Y CERIO POR CO-IMPREGNACION.

Se prepararon 4 catalizadores Pt-Ge mediante la técnica de co-impregnación usando los soportes Al, Al-La10, Al-La20 y Al-Ce-5. Para cada catalizador, se pesó la cantidad necesaria de H₂PtCl₆ para lograr 0.5% en peso en el catalizador y se disolvió en una solución de HCl 0.1 M. Posteriormente, se pesó el GeCl₄ (Aldrich, 99.99%) para tener 0.185% peso de germanio y se diluyó en la solución ácida de H₂PtCl₆ de con agitación vigorosa. La solución final se vertió sobre cada soporte suspendido en HCl 0.1M. La impregnación se realizó con agitación en un rotavapor por espacio de 3 horas. Cada catalizador se secó a 120°C durante 12 horas, se calcinó en flujo de aire (1 mL/s) a 500°C por 4 horas y finalmente se redujo a 500°C por 4 horas en flujo de hidrógeno (1 mL/s) (ver Figura 4). Los catalizadores se identificaron como PtGe/Al ci, PtGe/Al-La10 ci, PtGe/Al-La20 ci y PtGe/Al-Ce5 ci, de acuerdo con la Tabla 3.

Tabla 3 Catalizadores bimetalicos Pt-Ge preparados por co-impregnación

| Catalizador | Soporte | Platino, % peso | Germanio, % peso |
|-----------------|--|-----------------|------------------|
| PtGe/Al ci | γ -Al ₂ O ₃ | 0.5 | 0.185 |
| PtGe/Al-La10 ci | 10% peso La/ γ -Al ₂ O ₃ | 0.5 | 0.185 |
| PtGe/Al-La20 ci | 20% peso La/ γ -Al ₂ O ₃ | 0.5 | 0.185 |
| PtGe/Al-Ce5 ci | 5% peso Ce/ γ -Al ₂ O ₃ | 0.5 | 0.185 |



2.3 CARACTERIZACION DE SOPORTES Y CATALIZADORES

2.3.1 AREA SUPERFICIAL

Es característico de los catalizadores presentar una estructura porosa de notable complejidad que puede llegar a tener en algunos casos un área superficial interna superior a los 300 m²/g. Un sólido puede poseer una gran área de contacto dependiendo de su tamaño de partícula y de la porosidad del mismo. Cuando más pequeña es la partícula, más grande es su área superficial.

Las reacciones catalíticas son fenómenos superficiales; por lo que; en principio; se verán favorecidas por catalizadores de área elevada.

La medida del área superficial de un sólido se realiza generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa que no reaccione con el sólido. La utilización de un gas para estas mediciones está basada en las propiedades que tienen las moléculas de un gas por ser atraídas por la superficie de cualquier sólido formando una interfase, este fenómeno describe el proceso de adsorción y constituye el principio del método descrito por Brunauer, Emmet y Teller (BET).

Es por lo tanto, un requisito importante para poder realizar el estudio de área superficial que se genere una adsorción física, ya que en ésta se tiene una débil interacción entre el sólido y las moléculas adsorbidas, donde la capa adsorbida puede eliminarse por simple evacuación.

Para aplicar el método BET, primeramente, se desgasifica la muestra con tratamiento térmico y un sistema de vacío, posteriormente, se enfría a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C) y se deja fluir una cantidad conocida de nitrógeno gaseoso hasta alcanzar el equilibrio. De la presión de equilibrio y relaciones PVT, se calcula la cantidad de nitrógeno adsorbido.

Este proceso se repite generando una serie de valores de volumen adsorbido que corresponden con una serie de valores crecientes de presión de equilibrio. De estas isothermas, se determina la cantidad de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa. Si se conoce el área ocupada por cada molécula de gas adsorbida, entonces se puede calcular el área superficial de cualquier sólido.

Para la determinación del área superficial (método BET) se utilizó un equipo Digisorb ASAP 2405 de Micromeritics. Primero se pesó una pequeña cantidad de sólido y se colocó en un reactor donde se desgasificó a 400 °C; después, se enfrió hasta -196 °C, se realizó la adsorción de nitrógeno y se cuantificó su consumo mediante un programa que también realiza la determinación del área por BET.

2.3.2 ABSORCION ATÓMICA

La determinación del contenido metálico en los catalizadores preparados se llevó a cabo mediante espectroscopia de absorción atómica utilizando un equipo Perkin Elmer 5000, en base al método ASTM-1977.

2.3.3 DESORCIÓN DE AMONÍACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD DE NH₃)

Esta técnica se emplea en catálisis para la determinación del número y tipo de sitios ácidos disponibles sobre la superficie del catalizador a partir de la medición de la cantidad de amoníaco adsorbido a diferentes temperaturas.

La desorción a temperatura programada está basada en la quimisorción de un gas sobre un sólido y la posterior desorción de ese gas mediante un aumento progresivo de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores; el de conductividad térmica y el espectrofotómetro de masas son los más utilizados. Puesto que se está hablando de quimisorción, la energía de interacción adsorbato-superficie está en el intervalo de 40-800 kJ/mol, es decir, una energía del orden de la requerida para la formación de enlaces. El gas adsorbato debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie. En la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interactúa con el adsorbato con diferente fuerza. Por tanto la desorción desde los diferentes centros se producirá a diferente temperatura.

La quimisorción tiene lugar entre la primera capa de gas y la superficie del sustrato. Las otras capas están fisisorbidas y por tanto están débilmente enlazadas. Esto implica que antes de hacer un experimento se deben eliminar todas las capas fisisorbidas, para lo cual se utiliza un sistema de bombas de vacío.

Mediante un monitor se observa una gráfica con las diferentes cantidades de adsorbato en función de la temperatura. El TPD permite determinar el tipo de centros activos que posee un determinado sólido, así como la cantidad relativa de ellos.

La adsorción de un material alcalino (o base) en estado gaseoso sobre un sitio fuertemente ácido, es más estable que la adsorción de esa misma base en un sitio de acidez débil. La temperatura es un parámetro de referencia para medir la fuerza de acidez de un catalizador. Con el aumento de temperatura, se estimula la desorción de la base adsorbida en los sitios ácidos del material. La base adsorbida mediante fisisorción, desorbe preferentemente a baja temperatura y la quimisorbida, desorbe a altas temperaturas. Con este fundamento, se dice que las mediciones cuantitativas de la desorción de una base en función de la temperatura, proporciona información sobre las propiedades ácidas intrínsecas del catalizador. La cuantificación de la base desorbida en función de la temperatura (T), puede presentarse como un perfil de desorción en un gráfico ó termograma de desorción. Este gráfico generalmente consta de uno o más picos. La posición del pico principal (T máx) da información concerniente a la fuerza de los sitios ácidos, mientras que el área bajo la curva está relacionada con el número de este tipo de sitios.

Los sitios ácidos de un sólido adsorben amoníaco en una cantidad equimolar. Después de saturar la superficie del un sólido con amoníaco y al incrementar la temperatura linealmente, las moléculas de amoníaco desorberán conforme se iguale su energía de interacción con el sitio ácido; los sitios débiles se desorberán a baja temperatura ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$), los de fuerza media a temperatura media ($200 \leq T \leq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) y los fuertes a alta temperatura ($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Las moléculas desorbidas se cuantifican con un detector de conductividad térmica y la acidez total se reporta como el número de moles totales de amoníaco desorbidos por gramo de sólido. La densidad de los sitios se obtiene al dividir este valor entre el área superficial.

El análisis por termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃) de los catalizadores preparados, se realizó en un equipo AMI-3 de Zetón Altamira a presión atmosférica:

- Se inició con el pretratamiento de 100-110 mg de muestra con He grado Ultra Altra Pureza (UAP), desde temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación de la muestra a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min por 30 minutos.
- Posteriormente, la muestra se llevó a temperatura ambiente y se inició la adsorción de NH₃ mediante saturación con una mezcla certificada de 20% NH₃/He con un flujo de 30 mL/min durante 30 minutos a 150°C.
- A continuación, se dejó pasar una corriente de helio por 45 minutos a través de la muestra para eliminar el exceso de amoniaco gaseoso del sistema y el fisisorbido por la muestra.
- La siguiente etapa consistió en la desorción de las moléculas de amoniaco de la muestra mediante el incremento lineal de temperatura (10 °C/min) en atmósfera de helio con flujo de 30 mL/min, se observó el perfil de desorción desde 150°C hasta 500°C.

Finalmente, el gas de análisis se hizo pasar por una estación de referencia, comúnmente llamada estación nula. Se monitoreó cuantitativamente haciendo pasar 3 pulsos de 500µL en un procedimiento llamado calibración por pulsos y se calculó el valor promedio de los micromoles de amoniaco en un volumen conocido. El valor del área bajo la curva de cada uno de picos de los pulsos de calibración, se relaciona después con el área bajo la curva calculada para cada muestra analizada.

2.3.4 DESORCIÓN DE HIDRÓGENO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-H₂)

El análisis por termodesorción programada de hidrógeno (TPD-H₂) de los catalizadores preparados, se realizó en un equipo AMI-3 de Zetón Altamira a presión atmosférica:

- Se inició con el pretratamiento de 100-110 mg de muestra con argón grado UAP, desde temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación de la muestra a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min por 30 minutos.
- Posteriormente, la muestra se llevó a temperatura ambiente y se inició la adsorción de H₂ mediante saturación con un flujo de H₂ de 30 mL/min durante 30 minutos a 150°C.
- A continuación, se dejó pasar una corriente de argón por 45 minutos a través de la muestra para eliminar el exceso de hidrógeno del sistema
- La siguiente etapa consistió en la desorción de las moléculas de hidrógeno de la muestra mediante el incremento lineal de temperatura (10 °C/min) en atmósfera de helio con flujo de 30 mL/min, se observó el perfil de desorción desde 150°C hasta 500°C.

El gas de análisis se hizo pasar por una estación nula. Se monitoreó cuantitativamente haciendo pasar 3 pulsos de 500µL en un procedimiento llamado calibración por pulsos y se calculó el valor promedio de los micromoles de hidrógeno en un volumen conocido relacionando el valor del área bajo la curva de cada uno de picos de los pulsos de calibración con el valor calculado para las muestras de análisis.

2.3.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

El método de reducción a temperatura programada pertenece a los métodos térmicos y tiene su fundamento en la medida de los consumos de hidrógeno (o de un agente reductor) asociado con la reducción de las especies oxidadas presentes en las muestras, cuando ésta es sometida a un régimen de calentamiento en condiciones de temperatura programada. Para la reducción se utiliza una mezcla de hidrógeno-gas inerte como agente reductor, y la medida de los consumos de

hidrógeno se realizan mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

Las muestras se analizaron de la manera siguiente, usando un equipo ensamblado en el laboratorio,

- Se inició con el pretratamiento de 100-110 mg de muestra colocado en un portamuestras usando argón grado UAP. Este pretratamiento se realizó desde temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación de la muestra, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min por 30 minutos.
- Terminado el pretratamiento, la muestra se llevó a temperatura ambiente y se inició con la reducción usando una mezcla de 4% de H₂/Ar a un flujo de 30 mL/min. Los experimentos se realizaron en condiciones de temperatura programada desde 30°C hasta 500°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

El equipo utilizado fue provisto de una trampa de humedad a la salida del porta muestras con el fin de retener el agua producida durante la reducción.

En el instante que la temperatura alcanza el valor necesario para que comience la reducción de alguna de las especies presentes en la muestra, se producirá un consumo de hidrógeno que será medido por el detector en forma de una señal eléctrica y se registró en un integrador. Cada máximo obtenido en el integrador, se asocia a un proceso de reducción diferente y se caracteriza por la temperatura máxima de reducción. El área bajo la curva, es proporcional al total de hidrógeno consumido en la reducción de la especie en estudio. Una aplicación cuantitativa de esta técnica, requiere de la calibración del detector, mediante la reducción de una sustancia que lo haga de forma cuantitativa en el intervalo de temperatura utilizado para las medidas, para este trabajo, se utilizó como referencia un catalizador comercial para reformación de naftas del tipo Pt/Al₂O₃.

2.3.6 DESHIDROGENACION DE CICLOHEXANO

Con el objeto de medir los sitios superficiales existen reacciones como la deshidrogenación de ciclohexano para producir benceno, que se emplea como una reacción de prueba de la función metálica [36].

Las reacciones pueden ser clasificadas como sensibles o insensibles a la estructura. La reacción de deshidrogenación de ciclohexano se considera como reacción insensible a las partículas de metal. Este concepto se aplica a reacciones cuya actividad específica no varía con el porcentaje expuesto o con la estructura de los sitios activos; lo cual es importante para una reacción sensible a estructura. A diferencia de las reacciones sensibles a la estructura en las que se verifica la ruptura de un enlace C-C, como es el caso de las reacciones de hidrogenólisis o isomerización de cadenas lineales, se considera que las reacciones de hidrogenación simple, que se verifican sobre varios metales, en general son insensibles a la estructura. Las reacciones sensibles a la estructura, requieren de un sitio catalítico complejo, el cual es fácilmente bloqueado por contaminación superficial, o superficies de “escalones” que comprenden la superficie de partículas muy pequeñas [38]

La deshidrogenación de ciclohexano, para este estudio, se llevó a cabo en un sistema de flujo continuo (Figura 5) en el cual el catalizador se coloca en un reactor en lecho fijo operado en modo diferencial. La metodología a seguir fue de acuerdo con la reportada por Rogemond y colaboradores [39] y consistió en:

- La activación del catalizador a una temperatura de 500°C durante una hora, con flujo de hidrógeno de 1 mL/s. Posteriormente se fijo la temperatura de reacción a 300°C, manteniendo el flujo de hidrógeno.
- Inicio de la reacción: Por medio de una válvula de tres vías, se hizo pasar un flujo de hidrógeno a través de un saturador que contenía ciclohexano a una temperatura de 12°C y presión de vapor de 48.19 torr. Esta mezcla se hizo fluir a través de un reactor en lecho fijo en el que se encontraba el catalizador.
- La cantidad de catalizador y el flujo de la mezcla ciclohexano/hidrógeno se

ajustaron de tal manera que la conversión total no excediera el 15%. Para nuestro sistema, se trabajó con 10-20 mg de catalizador y flujo de la mezcla de entre 1 y 2 mL/s.

→ Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases acoplado en línea marca Varian 3400CX, provisto de un detector de ionización de flama (FID), una válvula automática para inyección continua y una columna DB-WAX de 30 m X 0.53 mm X 1 μ m. La temperatura de la columna se fijo en 60°C y el flujo de nitrógeno a través de la columna en 1 mL/s. El primer muestreo se realizó 10 minutos después de iniciada la reacción y posteriormente cada 10 minutos, tiempo que dura cada análisis cromatográfico. La reacción fue monitoreada durante 2 horas.

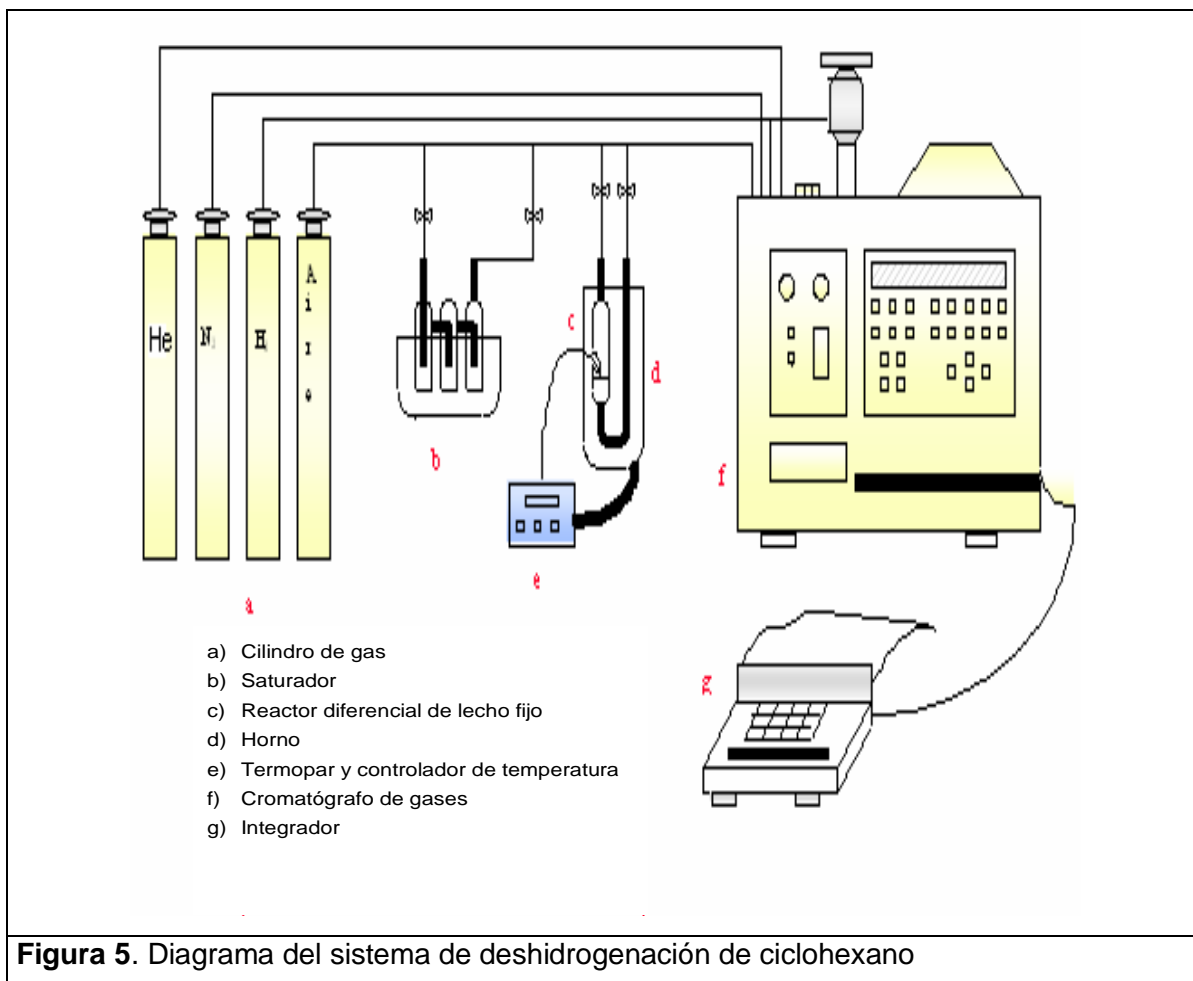


Figura 5. Diagrama del sistema de deshidrogenación de ciclohexano

2.3.7 ESPECTROSCOPIA FTIR DE ADSORCIÓN DE CO

La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica utilizada ampliamente en los laboratorios de catálisis debido a que permite estudiar las especies adsorbidas y la forma en que éstas son quimisorbidas en la superficie de un catalizador. El espectro infrarrojo de moléculas sonda, tales como CO y NO, proporcionan información interesante sobre los sitios de adsorción presentes en el catalizador. El monóxido de carbono sobre metales puede estudiarse mediante la adsorción seguida por IR.

La adsorción de CO en la superficie metálica produce dos bandas [40,41.], éstas se han atribuido al CO enlazado a un átomo de platino y a múltiples átomos de platino a través de un enlace directo y a enlaces tipo puente, respectivamente. El enlace tipo puente se hace más pronunciado cuando el platino cubre mayor extensión de área. En algunas situaciones, especialmente en altas dispersiones, pueden presentarse múltiples moléculas de CO unidas a un sólo átomo.

Para este estudio, las muestras fueron autosoportadas y colocadas en una celda de vidrio pirex con ventanas de CaF_2 donde fueron activadas a 400°C en vacío (10^{-6} mm Hg). La adición de CO se llevó a cabo a 200°C para posteriormente bajar a temperatura ambiente en atmósfera de CO. El análisis se realizó en un equipo FTIR-FX710 marca Nicolette con una presión de CO de 20 torr.

2.3.8 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS-X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica es una técnica analítica ampliamente utilizada para investigar la composición química de la superficie de los sólidos. Su fundamento consiste en irradiar una muestra con Rayos X monoenergéticos y analizar la energía de los electrones emitidos. Normalmente se utiliza como fuente de emisión la radiación $K\alpha$ del magnesio (1235.6 eV) o $K\alpha$ de aluminio (1486.6 eV). Estos fotones tienen un poder limitado de penetración en el sólido del orden de 1-10 μm . Las interacciones de estos fotones con átomos en la región superficial

causan, por efecto fotoelectrónico, la emisión de electrones con energías cinéticas dadas por:

$$KE = h\nu - BE - \Phi_1$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, BE es la energía de ligadura del orbital atómico del cual se desprende el electrón y Φ_1 es la función de trabajo del espectrómetro.

El espectro XPS es una representación del número de electrones emitidos por intervalo de energía (como ordenada) frente a la energía cinética (como abscisa)

El análisis XPS se restringe sólo al estudio de la superficie del sólido, de ahí su utilidad en el campo de la catálisis, para el estudio de las superficies de los catalizadores heterogéneos. Otra característica del estudio por XPS, es que se trata de un método directo de análisis elemental; ya que la energía de flexión, que puede ser considerada como la energía ionización de un átomo para un orbital determinado, es característica de cada átomo o elemento en estudio, y por ende, es útil para fines de identificación. Las excitaciones de los electrones internos involucrados en XPS dan origen a líneas en el espectro, las cuales son específicas de la identidad química de los átomos, en los cuales la excitación ha ocurrido. Además, existe una variedad de iones posibles para cada tipo de átomos; según sea el orbital donde se forme la vacante electrónica, hay una correspondiente variedad de energías cinéticas de los electrones emitidos. La técnica proporciona información sobre el entorno químico o estado de oxidación del elemento. El pico correspondiente al fotoelectrón de un átomo dado no aparece siempre exactamente a la misma energía de ligadura, hay un ligero desplazamiento que depende del tipo de compuesto, debido a la influencia de los electrones de valencia. Para compensar la uniformidad de carga, se asigna normalmente el valor estándar al pico del C1s (284.6 o 285 eV) y este valor se toma de referencia para calcular las energías de enlace de los otros picos.

Esta técnica también proporciona información a nivel cuantitativo, para ello, se

fijan una serie de factores relacionados con la geometría del instrumento, el detector y el flujo de rayos X. Una vez seleccionado el pico de análisis, se fijan también los factores relacionados con la producción fotoelectrónica y la atenuación, de modo que lo único que se desconoce es el número de átomos que hay en el recorrido analizado del elemento en cuestión.

Los picos de fotoelectrones son etiquetados de acuerdo con los números cuánticos del nivel del que se origina el electrón. Un electrón con orbital momento l (0, 1, 2, 3 se indica con s, p, d, f) y momento spin s tiene un momento total $j=l+s$. Como el spin puede estar hacia arriba (+1/2) o hacia abajo (-1/2) cada nivel con $l \geq 1$ tiene dos subniveles, con una diferencia de energía llamada división spin-orbital; así, el nivel del Pt4f produce dos picos de fotoemisión, $4f_{7/2}$ (con $l=3$ y $j=3+1/2$) y $4f_{5/2}$ (con $l=3$ y $j=3-1/2$)

Los estudios de XPS para este trabajo, se registraron utilizando un espectrómetro de electrón VR Escalab 200R equipado con un analizador hemiesférico, cuyo modo de operación fue a paso de energía constante. La fuente de rayos X Mg $K\alpha$ ($h\nu=1253.6$ eV, $1\text{eV}=1.603 \times 10^{-19}$ J) no monocromática fue operada a 10 mA y 12 kV. Una computadora (Digital Co) a PDP 11/04 fue utilizada para el registro y análisis de los espectros.

Todas las muestras fueron reducidas *in situ* con atmósfera de hidrógeno a 300°C durante 1 h. Las intensidades de los picos fueron estimadas mediante el cálculo de la integral de cada pico (al cual previamente se eliminó un fondo en forma de S) y ajustando el pico experimental a una combinación de líneas Lorentz/Gaussiana de proporciones variables. Las energías de enlace (EE) tomaron como referencia el pico Al2p, cuya EE se fijó en 74.5 eV.

2.3.9 REFORMACION DE n-HEPTANO

La reformación catalítica es uno de los procesos básicos en refinación del petróleo. Las cargas (naftas) al proceso de reformación se componen principalmente de parafinas de cadena lineal y cantidades menores de parafinas ramificadas, olefinas, naftenos y aromáticos. Medidos en número de átomos de carbono, las moléculas se encuentran en un rango de C₅ hasta C₁₀ por incluir a las grandes moléculas de nafta proveniente de los procesos de desintegración. Las reacciones que se incluyen en la reformación catalítica son: deshidrogenación de naftenos, isomerización de parafinas y naftenos, deshidrociclicización de parafinas, hidrodeshidrogenación e hidrogenación y conducen a un marcado mejoramiento en la calidad de la gasolina medida por el número de octano. La reformación catalítica se lleva a cabo en presencia de un catalizador bifuncional elaborado a base de platino o de platino más otro metal (Sn, Re e Ir convencionalmente) soportados en γ -Al₂O₃ tradicionalmente. A continuación, se expresan algunos conceptos importantes que se asocian al estudio de la reacción de reformación de n-heptano.

Reformación de n-heptano. Las reacciones de reformación de parafinas son de suma importancia, en virtud de la concentración de parafinas en las cargas a reformar. Las reacciones de reformación catalítica de n-heptano sirven como buen ejemplo de las reacciones de reformación de parafinas comerciales. Primero, caen dentro del rango C₆ – C₁₀ de las cargas a reformar más usuales; segundo, sus reacciones son típicas para las parafinas C₈ - C₉ [2].

Epron y colaboradores [42] estudiaron la conversión de n-heptano como una reacción modelo de deshidrociclicización de parafinas, siguiendo la producción de aromáticos. Esta reacción resultó interesante dada la cantidad de hidrógeno producida. Encontraron que cuando se disminuía la acidez Brønsted de los catalizadores, Pt-Sn y Pt-Ir-Sn, se incrementaba la acidez tipo Lewis por efecto de la adición de ácido cítrico, y se incrementaba el rendimiento de tolueno, así como de los productos de isomerización.

Especel y colaboradores [33] estudiaron el efecto de los métodos de preparación en diferentes catalizadores de reformación, encontrando que la adición de Sn o Ge al sistema Pt-Ir disminuye la actividad de hidrogenólisis y mejora la estabilidad de éstos, incrementando rendimiento a productos de deshidrociclización (tolueno) estudiado mediante la reacción de n-heptano.

Número de Octano (RON por sus siglas en inglés: Research Octane Number) Una propiedad muy importante de la gasolina como combustible automotriz es su resistencia a la detonación durante el servicio. Entre mayor sea la relación de la mezcla gasolina-aire comprimida dentro de un cilindro antes de la ignición, mayor será la potencia que el motor pueda desarrollar; sin embargo, este buen comportamiento puede ir acompañado de una tendencia a la detonación o golpeteo. La propiedad antidetonante de una gasolina es comúnmente conocida como número de octano.

El número de octano de un combustible se obtiene al comparar sus características de eficiencia en un motor con varias mezclas de iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) en n-heptano. Al iso-octano se le asigna arbitrariamente el valor de 100 y al n-heptano de 0. Un combustible que iguala las características de eficiencia de una mezcla de 90 partes de iso-octano y 10 partes de n-heptano se le asigna un número de octano de 90. En la Tabla 4 se muestra el número de octano de algunos hidrocarburos.

Tabla 4 Número de Octano de Hidrocarburos Puros.

| HIDROCARBURO | Número de Octano (RON) |
|-------------------------------|-------------------------------|
| <u>PARAFINAS</u> | |
| n-butano | 113 |
| Isobutano | 122 |
| n-pentano | 62 |
| 2-metil butano | 99 |
| n-hexano | 19 |
| n-heptano | 0 |
| 2,2-dimetil pentano | 89 |
| 2,2,3-trimetil butano | 113 |
| <u>NAFTENOS</u> | |
| Metilciclopentano | 117 |
| 1,3-dimetilciclopentano (cis) | 98 |
| Ciclohexano | 110 |
| Metilciclohexano | 104 |
| Etilciclohexano | 43 |
| <u>OLEFINAS</u> | |
| 1-penteno | 91 |
| 3-octeno | 73 |
| 4-metil-1-penteno | 96 |
| <u>AROMATICOS</u> | |
| Benceno | 99 |
| Tolueno | 124 |
| (o-, m-, p-) Xileno | 120, 145, 146 |
| Etilbenceno | 124 |
| Isopropilbenceno | 132 |
| <u>OXIGENADOS</u> | |
| Metanol | 106 |
| Etanol | 99 |
| 2-propanol | 90 |
| Metil terbutil éter (MTBE) | 117 |

Reactor Diferencial. Un reactor diferencial es la mejor opción para realizar estudios cinéticos, dado que la temperatura, la presión y la composición del gas y del sólido, se mantienen uniformes. En un reactor diferencial, se limita la conversión hasta valores cercanos al 15%; en el laboratorio, el modelo más utilizado es un reactor en lecho fijo, que consiste en un tubo de cuarzo en forma de U con diámetro interno de aproximadamente 6 mm. El catalizador se sostiene en una placa fija y un gas inerte o uno de los reactivos se hace fluir a través del catalizador. Los productos de la reacción catalítica pueden ser analizados en un cromatógrafo o algún otro dispositivo conectado en línea.

En el reactor en lecho fijo de este sistema, se da por hecho que todas las propiedades son constantes en un elemento de volumen asociado con una pequeña masa de catalizador; es decir, que la velocidad global de la reacción es la misma dentro de ese volumen. La aproximación más conveniente es la de asumir que el elemento de volumen es pequeño con respecto al reactor como un todo. De esta manera, la temperatura y la concentración se mantienen como funciones continuas de posición en el reactor y las expresiones de conservación llegan a ser ecuaciones diferenciales.

Selectividad. La selectividad se define como la cantidad de un determinado producto en relación al total del reactante transformado. En un sistema en el que un reactivo R se transforma en los productos A, B y C, la selectividad al producto A con respecto al reactivo R, con base 100 moles de R, se expresa como:

$$S_A = \frac{\text{Moles obtenido de A}}{\text{Moles de R transformados}} \times 100$$

La suma de las selectividades a los diferentes productos A, B y C, debe ser igual a 100. La selectividad puede ser afectada por las variables del proceso, presión y temperatura, por la composición de los reactivos, por el grado de conversión y por la naturaleza del catalizador.

Velocidad de Reacción. En una reacción catalítica heterogénea, la velocidad de reacción (v_i) se expresa en moles de un producto o sustancia consumida (dn_i) por unidad de tiempo (dt) y por unidad de volumen de catalizador (V):

$$v_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt}$$

Durante el transcurso de la reacción, el volumen se considera constante dado que su variación es relativamente pequeña, por lo que la concentración puede expresarse como:

$$dC_i = \frac{dn_i}{V}$$

De esta manera, la velocidad se expresa como:

$$v_i = \frac{dC_i}{dt}$$

La velocidad de reacción puede expresarse por unidad de masa o volumen de catalizador ó por volumen de reactor empacado; sin embargo, la expresión más usual y la que se utiliza en este trabajo es la velocidad por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo o velocidad específica:

$$v = \frac{F}{22,416} \times \frac{P_v}{585} \times \frac{1000}{m} \times \frac{273}{T} \times \frac{C_T}{100}$$

Donde:

F = Flujo del reactivo, mL/s

P_v = Presión de vapor del reactivo, torr

m = masa del catalizador, mg

C_T = Conversión total del reactivo

T = Temperatura ambiente, °K

Constante de desactivación. La actividad del catalizador tiende a disminuir durante el tiempo que transcurre una reacción, a esta variación decreciente y continua se le denomina desactivación. Cuando ésta se realiza lentamente se le llama 'envejecimiento' y cuando se verifica rápidamente, se le llama 'envenenamiento'. Una tercera forma de desactivación es por el depósito de carbón sobre la superficie del catalizador.

La ecuación de velocidad de desactivación por depósito de carbón está dada por:

$$-\frac{da}{dt} = K_d' a^m \prod_j (j)^p \quad (1)$$

Donde:

a = actividad del catalizador

t = tiempo

K_d' = constante de desactivación

∏_j(j)^p = producto de la concentración de los j-ésimos reactivos, elevados a su respectivo orden p

m = orden de reacción

Si consideramos que la concentración de los reactivos durante la reacción, la ecuación de velocidad de desactivación puede escribirse como:

$$-\frac{da}{dt} = K_d a^m \quad (2)$$

Donde $K_d = K_d' \prod_j (j)^p$

El comportamiento de decaimiento de la actividad para esa reacción corresponde a un orden de 2 (m=2), por lo que al integrar esta última ecuación, tenemos;

$$\frac{1}{a} = K_d t + 1 \quad (3)$$

Para un reactor diferencial de baja conversión, se tiene:

$$\frac{M}{F} = \frac{C}{-r} \quad (4)$$

Donde:

M = masa del catalizador

F = flujo de reactivos

C = conversión del hidrocarburo a productos en un tiempo t

En condiciones de inicio de reacción, tenemos:

$$k_o = r_o = \frac{FC_o}{M} \quad (5)$$

Donde C_o es la conversión inicial.

Sustituyendo esta última ecuación en la de velocidad de reacción, tenemos:

$$r = \frac{FC_o}{M} a \quad (6)$$

Sustituyendo (6) en (4) tenemos:

$$\frac{C_o}{C} = \frac{1}{a} \quad (7)$$

Y al sustituir esta última ecuación en (3) se llega a la ecuación que relaciona las conversiones obtenidas con la constante de desactivación:

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

Si realizamos un análisis gráfico C_o / C vs. t, la pendiente equivaldría a la constante de desactivación.

La reformación de n-heptano se llevó a cabo en un sistema en lecho fijo en modo continuo, de acuerdo con la Figura 5, el proceso se describe como sigue:

- La activación del catalizador se llevó a cabo a 500°C durante una hora en flujo de hidrógeno de 1 mL/seg.
- Después de la activación, se baja la temperatura a 490°C (inicio de reacción), manteniendo el flujo de hidrógeno de 1 mL/seg.
- Inicio de la reacción. Por medio de una válvula de tres vías, se hace pasar un flujo de hidrógeno a través de un saturador que contiene n-heptano (Aldrich, 99%) a una temperatura de 0°C y una presión de vapor de 11.03 torr. Esta mezcla se hace fluir a través de un reactor en lecho fijo en el que se encuentra el catalizador.
- La cantidad de catalizador y el flujo de la mezcla n-heptano/hidrógeno se ajustaron de tal manera que la conversión total no excediera el 15%. Para nuestro sistema se trabajó con 10-20 mg de catalizador y un flujo de esta mezcla de 1-2 mL/seg.
- Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases acoplado en línea marca Varian 3400CX, provisto de un detector de ionización de flama (FID), una válvula automática para inyección continua y una columna PONA (Crosslinked-methyl-syloxane) de 50 m x 0.2 mm x 5 μm. La temperatura de la columna se fijó en 35°C y el flujo de nitrógeno a través de la columna en 1 mL/seg. El primer análisis se realizó a los 10 minutos de iniciada la reacción y posteriormente cada 30 minutos, tiempo que dura cada análisis cromatográfico. La reacción fue monitoreada durante 6 horas. Con el análisis cromatográfico fue posible identificar una serie de compuestos que fueron agrupados en las siguientes categorías:

C₁ – C₆ productos de cracking

Benceno

Isómeros de siete carbonos (i-C₇)

Olefinas de siete carbonos (C₇=)

Tolueno

3 RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES

3.1.1 AREAS ESPECÍFICAS

La desactivación de los catalizadores inducida térmicamente proviene de la pérdida de área superficial del catalizador debida al crecimiento de cristales de los metales activos ó a la pérdida de área del soporte del catalizador debida al colapso del soporte. Tal pérdida de área se denomina sinterización.

El interés en la modificación de la γ -Al₂O₃ con metales como La o Ce es el incrementar la estabilidad de los catalizadores de reformación de tal manera que se permita un mayor aprovechamiento del catalizador durante su operación. En este estudio, los soportes modificados con La o Ce a diferentes concentraciones fueron sometidos a tratamientos térmicos a 650 y 900°C por 24 horas. Se determinó el área superficial de los soportes una vez sometidos a esas temperaturas observándose principalmente que se verifica una pérdida poco significativa del área superficial, sobre todo cuando se modifica con bajos contenidos de agente modificador. En la Tabla 5 se presentan los resultados de estos estudios.

Tabla 5 Caracterización de alúmina y alúmina modificada con La y Ce tratada a diferentes niveles de temperatura

| | | Area Superficial | |
|-------------------------|-------------------------|------------------|-------|
| SOPORTE | Contenido de La, % peso | 650°C | 900°C |
| S-Al | 0 | 209 | 25 |
| Al-La20 | 20 | 112 | 60 |
| Al-La10 | 10 | 170 | 107 |
| Al-La1 | 1 | 171 | 117 |
| Contenido de Ce, % peso | | | |
| Al-Ce5 | 5 | 167 | 101 |

El área superficial de la alúmina se ve disminuida al integrar los agentes lantano y cerio. Arvizu [8] integró 1% de lantano empleando la misma técnica sobre soporte esférico de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y calcinó 5 horas a 650°C y observó también una disminución en el área superficial.

La alúmina sin modificaciones sólo conserva un 12% de su área superficial después de ser sometida al tratamiento más severo. A 650°C , los contenidos altos de lantano en el soporte favorecen la retención de más del 50% del área superficial, sin embargo a bajos contenidos de lantano (1% peso) se conserva el 82% del área original y el 56% después de ser sometida a 950°C . Se observan datos muy parecidos cuando se integra el 10% peso de lantano.

El cerio permite conservar el 80% del área superficial a 650°C y 48% a 900°C . Schaeper y colaboradores [5] mencionan que la estabilización de la alúmina procede de la formación del aluminato de lantano (LaAlO_3) en la capa superficial de la alúmina, inhibiendo la sinterización.

3.1.2 DIFRACCION DE RAYOS X (DRX)

Los análisis de Rayos-X de los soportes utilizados para la preparación de los catalizadores de este trabajo, se presentan en las Figuras 6 y 7. Se puede observar que todos los soportes presentan señales correspondientes a gamma-lúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). La figura 7 presenta los difractogramas de los soportes con lantano; en ellos, se observa claramente como la integración del lantano al soporte disminuye notablemente la cristalinidad de la alúmina, siendo más acentuada esta disminución en el soporte con mayor contenido de lantano. Mediante la DRX, no fue posible mostrar evidencias de la presencia de algún compuesto de lantano (como podrían ser el aluminato o el óxido de lantano), incluso para el soporte con 20% de lantano; esto puede atribuirse a que la estructura de la especie La_2O_3 se encuentra tan dispersa en el soporte que por esta técnica no es posible detectarla.

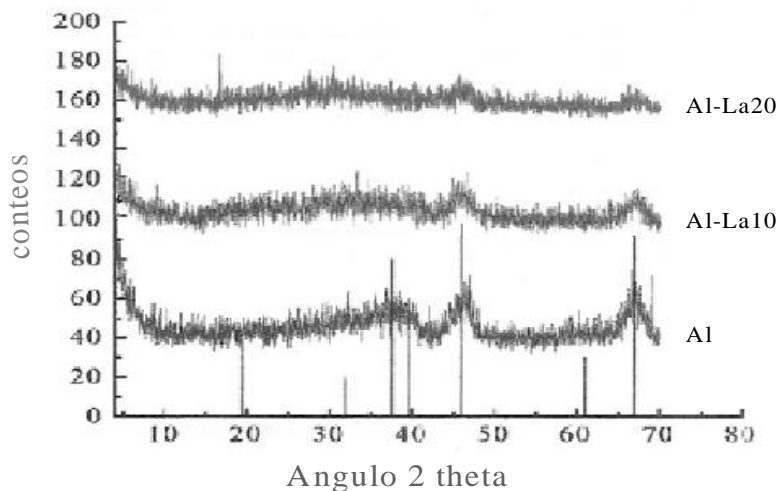


Figura 6 Difractogramas de soportes de alumina (Al) y de alumina modificada con 10% peso (Al-La10) y con 20% peso de lantano (Al-La20)

El patrón de difracción para el soporte de alumina que fue adicionado con 5% de cerio, se presenta en la Figura 7. Aquí puede observarse la presencia de las señales de CeO_2 , así como las señales correspondientes a la gamma-alumina. De este análisis, se concluye que el CeO_2 se encuentra segregado en la superficie.

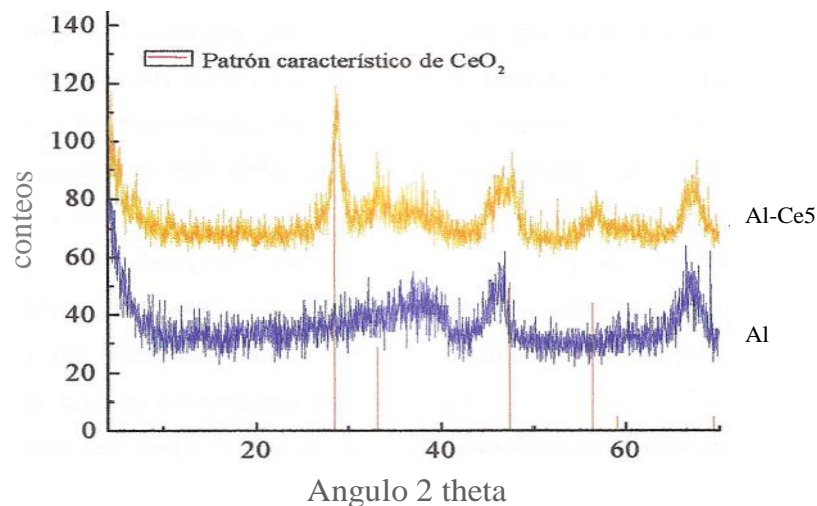


Figura 7 Difractogramas de soportes de alumina (Al) y de alumina modificada con 5% de cerio (Al-Ce5)

3.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

3.2.1 DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD DE NH₃)

3.2.1.1 ACIDEZ DE CATALIZADORES Pt y Pt-Ge SOBRE Al₂O₃

Los perfiles de desorción de amoniaco de cada material se presentan en la Figura 8, en éstos, se observan picos múltiples de desorción muy similares. Estos picos o señales corresponden a la desorción de amoniaco quimisorbido sobre los sitios de superficie ácida con señales múltiples que se encuentran entre 200 – 500°C. La naturaleza de estas señales puede relacionarse directamente con la acidez del catalizador.

Las señales de desorción que se observan entre 350 – 600°C desaparecen después de la deshidroxilación del material, concluyendo así que estas señales corresponden a amoniaco desorbido de sitios Brönsted.

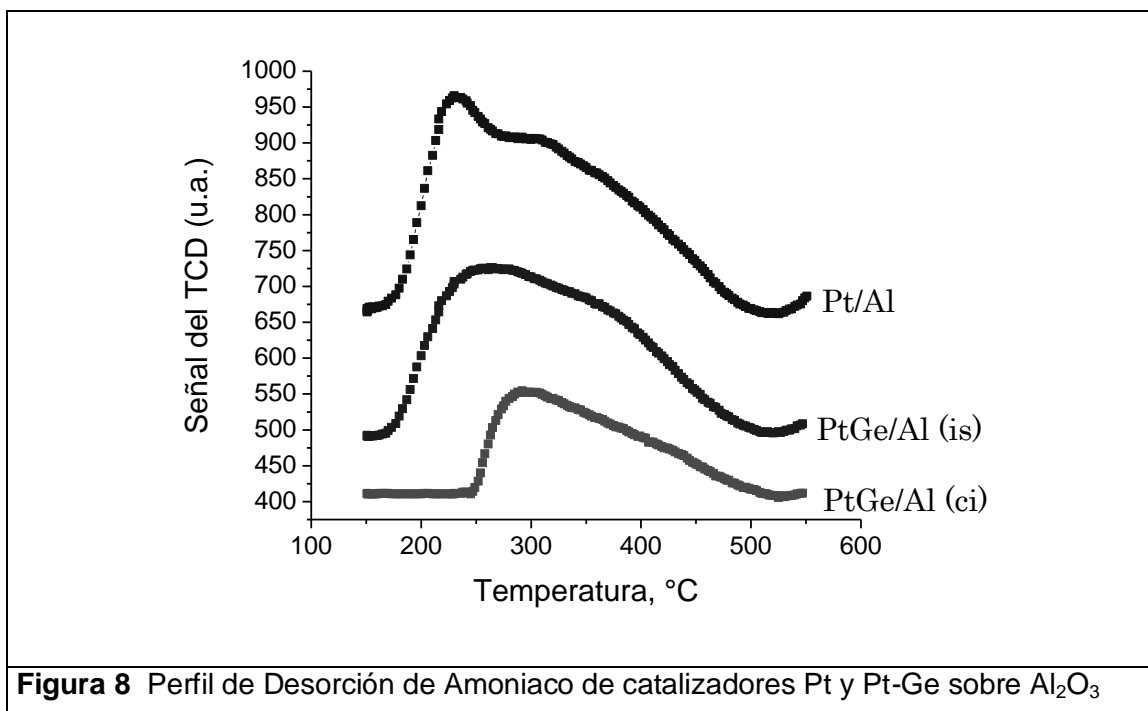


Figura 8 Perfil de Desorción de Amoniaco de catalizadores Pt y Pt-Ge sobre Al₂O₃

Los sólidos de la Figura 8 presentan tendencias diferentes. Los catalizadores monometálico Pt/Al y bimetálico PtGe/Al preparado por impregnación sucesiva, presentan acidez débil por fisisorción (150-200°C), intermedia (200-350°C) y fuerte (de 350°C en adelante) y el catalizador PtGe/Al preparado por coimpregnación sólo presenta acidez intermedia y fuerte. En la Tabla 6 se presentan los resultados de la acidez intermedia obtenidos por deconvolución de los datos obtenidos en el rango de 200 – 350°C aproximadamente. Se observa el siguiente orden:

$$\text{Pt/Al} > \text{PtGe/Al (is)} > \text{PtGe/Al (ci)}.$$

Tabla 6 Acidez por TPD de NH₃ de catalizadores Pt y PtGe sobre Al₂O₃

| Catalizador | Acidez μmol NH ₃ /g de catalizador | Temperatura maxima Pico en, °C |
|--------------|--|-----------------------------------|
| Pt/Al | 246 | 286 |
| PtGe/Al (is) | 132 | 263 |
| PtGe/Al (ci) | 73 | 315 |

De este estudio, pudo concluirse que el Ge, en general, disminuye la densidad de sitios ácidos, dada la disminución del amoniaco desorbido de la superficie de los sólidos bimetálicos comparativamente al catalizador de Pt.

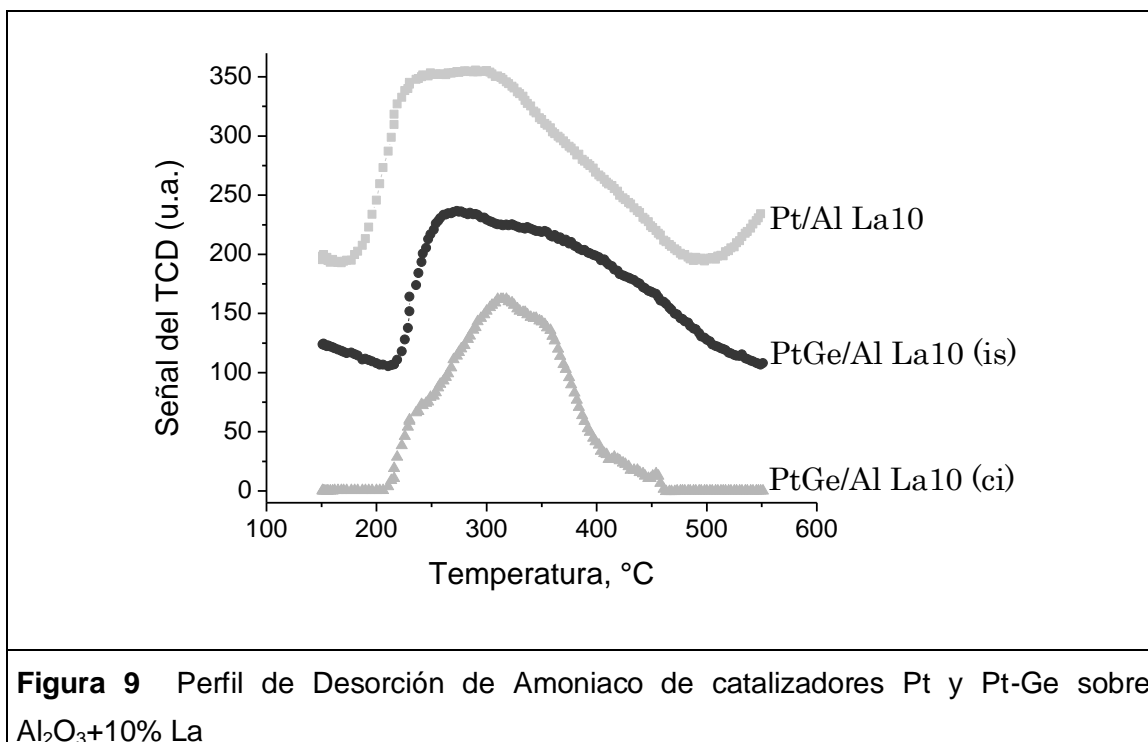
También pudo observarse que la técnica de impregnación tiene efectos sobre la fuerza ácida. El catalizador preparado por co-impregnación presenta su pico máximo de desorción de amoniaco desplazado hacia más alta temperatura (315°C) que el del catalizador preparado por impregnación sucesiva (263°C).

3.2.1.2 ACIDEZ DE CATALIZADORES Pt y Pt-Ge SOBRE Al_2O_3 CON EL ADITIVO LANTANO (10%)

La acidez de los catalizadores preparados sobre Al_2O_3 con 10% La se determinó por desorción programada de amoníaco. En los perfiles de desorción, presentados en la Figura 9, existen diferencias significativas: sólo el catalizador monometálico presentó señal de acidez débil (por debajo de los 200°C) y tanto éste como los bimetalicos presentaron acidez intermedia y fuerte. En la Tabla 7 se presentan los resultados de la acidez intermedia obtenidos por deconvolución de los datos obtenidos en el rango de $200 - 350^\circ\text{C}$. Se observa el siguiente orden:

$$\text{PtGe/Al La10 (ci)} > \text{Pt/Al La10} > \text{PtGe/Al La (is)}$$

De este estudio, pudo apreciarse como el lantano presente, en general, disminuyó la densidad de sitios ácidos en los catalizadores, dada la disminución del amoníaco desorbido de la superficie de los sólidos con lantano comparativamente a los sólidos sin lantano (Tablas 6 y 7). Esto puede indicar que el lantano se introdujo a la red de alúmina formando nuevos sitios de adsorción.



La adición de Ge impregnado por co-impregnación a los sistemas con lantano, hizo que el pico máximo de desorción de amoniaco se desplazara a mayor temperatura (321°C) que el del catalizador preparado por impregnación sucesiva (271°C). Este comportamiento confirma que la técnica de impregnación tiene efectos sobre la fuerza ácida de estos sólidos: la técnica de co-impregnación para integrar Ge al sistema con lantano es consistente con lo observado en los sólidos sin lantano.

Tabla 7 Acidez por TPD de NH₃ de catalizadores Pt y PtGe sobre Al₂O₃+10% La

| Catalizador | Acidez μmol NH ₃ /g de catalizador | Temperatura Pico en, °C |
|-------------------|--|----------------------------|
| Pt/Al La10 | 147 | 278 |
| PtGe/Al La10 (is) | 59 | 271 |
| PtGe/Al La10(ci) | 229 | 321 |

3.2.1.3 ACIDEZ DE CATALIZADORES Pt y PtGe SOBRE Al₂O₃ CON EL ADITIVO CERIO (5%)

Los catalizadores Pt y PtGe soportados en Al₂O₃ modificada con 5% de Ce se analizaron mediante desorción programada de amoniaco para estudiar sus propiedades de acidez. Los perfiles de desorción (ver Figura 10) presentaron gran similitud entre ellos. Aquí, pudo observarse que el catalizador monometálico de Pt y los bimetalicos Pt-Ge, independientemente de la forma de impregnación, presentan acidez débil, intermedia y fuerte.

Pudo observarse, además, que el Ce disminuyó la densidad de sitios ácidos en los catalizadores, dada la disminución del amoniaco desorbido de la superficie de los sólidos con cerio comparativamente a los sólidos sin cerio (Tablas 6 y 8). Esto puede indicar que el cerio se enlaza a sitios ácidos propios de la red de alúmina, formando nuevos sitios de adsorción.

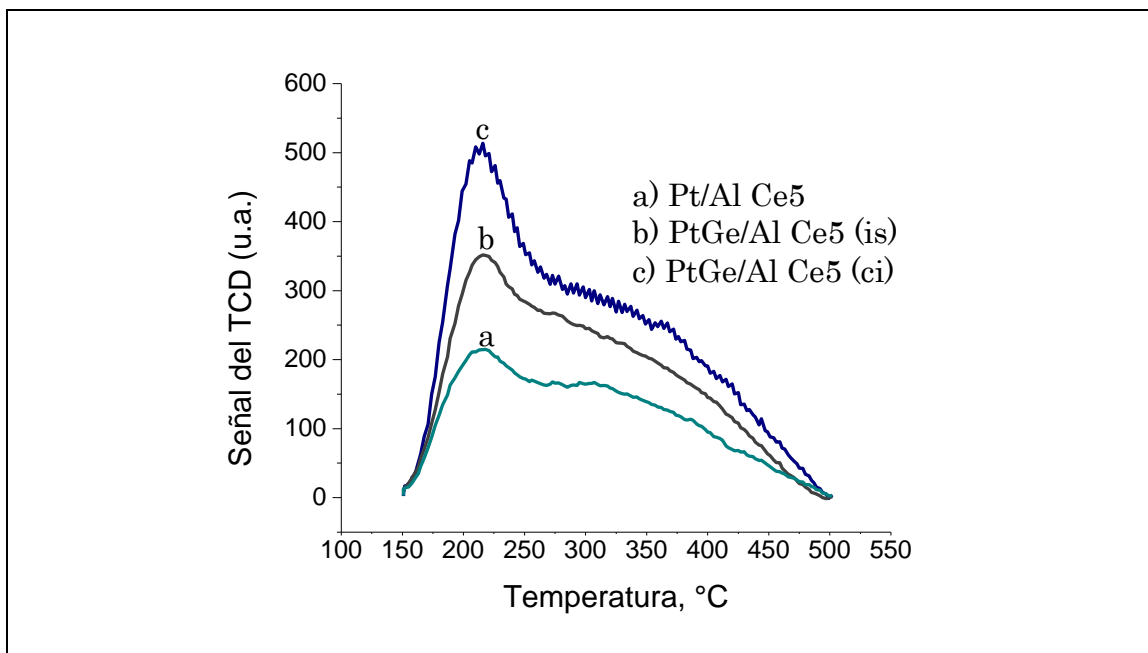


Figura 10 Perfil de Desorción de Amoníaco de catalizadores Pt y Pt-Ge sobre $\text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Ce}$

La adición de Ge impregnado a los sistemas con cerio, incrementó la densidad de sitios ácidos (mayor amoníaco adsorbido en la superficie de los catalizadores PtGe comparativamente al adsorbido en el catalizador Pt) y también incrementó ligeramente la fuerza ácida, desplazando en aproximadamente 10°C hacia mayor temperatura el pico máximo de desorción en acidez intermedia (ver Tabla 8).

Tabla 8 Acidez por TPD de NH_3 de catalizadores Pt y PtGe sobre $\text{Al}_2\text{O}_3+5\% \text{Ce}$

| Catalizador | Acidez $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ de catalizador | Temperatura Pico en, $^\circ\text{C}$ |
|------------------|--|--|
| Pt/Al Ce5 | 89 | 220 |
| PtGe/Al Ce5 (is) | 123 | 237 |
| PtGe/Al Ce5(ci) | 199 | 230 |

3.2.2 DESORCIÓN DE HIDRÓGENO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-H₂)

La accesibilidad de los catalizadores de platino se determinó del área de los termogramas del TPD, usando el valor de un dispositivo de volumen conocido (loop) de calibración y asumiendo una estequiometría H/Pt=1. El método TPD-H₂, es similar al gravimétrico de quimisorción de hidrógeno en cuanto que no es necesario introducir corrección por adsorción en el soporte; ya que la parte reversible es eludida en el gas de arrastre. Sin embargo, los catalizadores preparados en el soporte modificado con cerio adsorbieron hidrógeno en exceso, lo cual dio lugar a valores de dispersión superiores al 100%.

Este comportamiento puede ser atribuido a la alta capacidad que posee el CeO₂ por adsorber grandes cantidades de H₂ y O₂ [43]. Por otro lado, las propiedades intrínsecas a la reducción del metal soportado pueden verse modificadas por especies aniónicas residuales como los cloruros del precursor metálico dando lugar a la formación de oxiclورو de cerio, CeOCl₂, al sustituir el Cl⁻ de la celda de oxígeno o por estabilizar al cerio en un estado de oxidación más bajo. Esto da lugar a valores H/Metal ó CO/Metal dispersos y mayores a la unidad.

Tabla 9 Caracterización por TPD de H₂ de catalizadores Pt y PtGe sobre Al₂O₃+10 y 20% La

| | Accesibilidad H/Pt | TCM (Å) |
|-----------------|-------------------------------|--------------------|
| Pt/Al | 0.65 | 18 |
| PtGe/Al is | 0.34 | 35 |
| PtGe/Al ci | 0.35 | 34 |
| Pt/Al-La10 | 0.71 | 17 |
| PtGe/Al-La10 is | 0.57 | 21 |
| PtGe/Al-La10 ci | 0.35 | 34 |
| Pt/Al-La20 | 0.42 | 29 |
| PtGe/Al-La20 is | 0.19 | 64 |
| PtGe/Al-La20 ci | 0.32 | 37 |

En estudios realizados empleando TPD-H₂ a catalizadores Pt-Pb sobre alúmina modificada con Lantano [10], se encontró dificultad para la cuantificación del hidrógeno quimisorbido; debido a la formación de una amplia 'meseta' desde temperatura ambiente hasta los 500°C.

Los valores de accesibilidad y tamaño de cristalito (TCM) de los catalizadores monometálicos de Pt y bimetálicos de PtGe preparados sobre alúmina y alúmina modificada con lantano que dieron respuesta con esta técnica, se presentan en la Tabla 9.

En los catalizadores monometálicos puede observarse que el lantano hasta un 10%, no ejerce mucha influencia sobre el tamaño de partícula metálica. Se observa un tamaño de cristalito de 18Å para el catalizador preparado sobre alúmina comparativamente a 17Å para el preparado sobre Al₂O₃ con 10% de lantano; pero cuando se tiene 20% de lantano, el tamaño de los cristallitos se incrementa a 29Å.

En general, puede decirse que el Ge favorece la formación de cristallitos de mayor tamaño (en un rango de 21-35Å) independientemente de la forma de impregnación, siendo estos resultados congruentes entre catalizadores preparados sobre alúmina y los preparados sobre Al₂O₃ con 10 y 20% de lantano. En el catalizador PtGe/Al-La20 is, se presentan los tamaños de cristalito de mayor (64Å); probablemente, debido a que a altas concentraciones de lantano, la técnica de preparación por impregnación sucesiva no es adecuada.

En las Figuras 11 a 13, se presentan los termogramas con los perfiles de desorción de hidrógeno para los catalizadores con 20% de lantano.

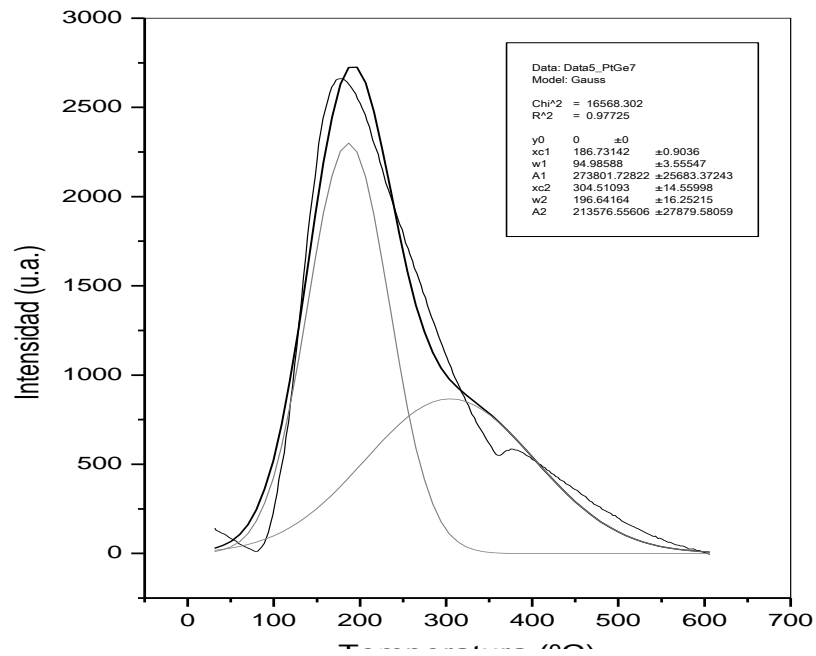


Figura 11 Perfil de Desorción de hidrógeno del catalizador Pt/Al La20

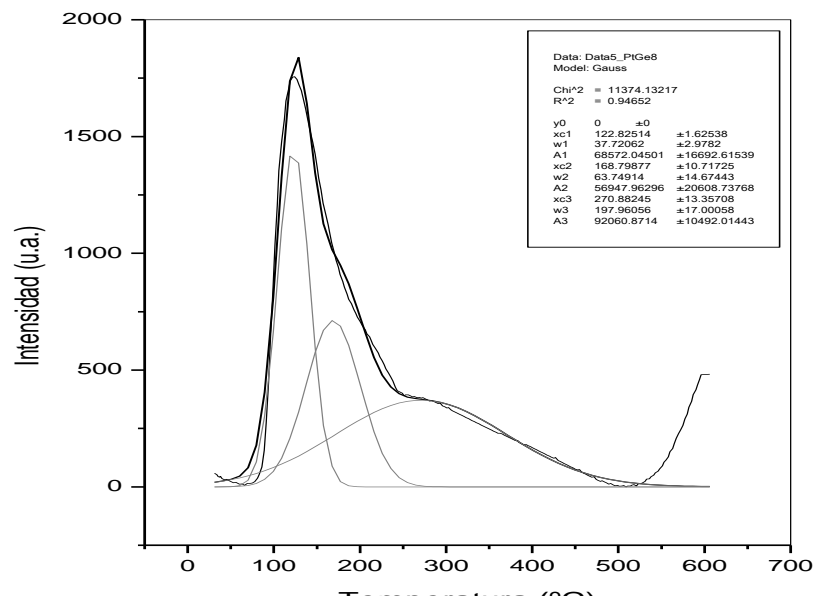


Figura 12 Perfil de Desorción de hidrógeno del catalizador PtGe/Al La20 is

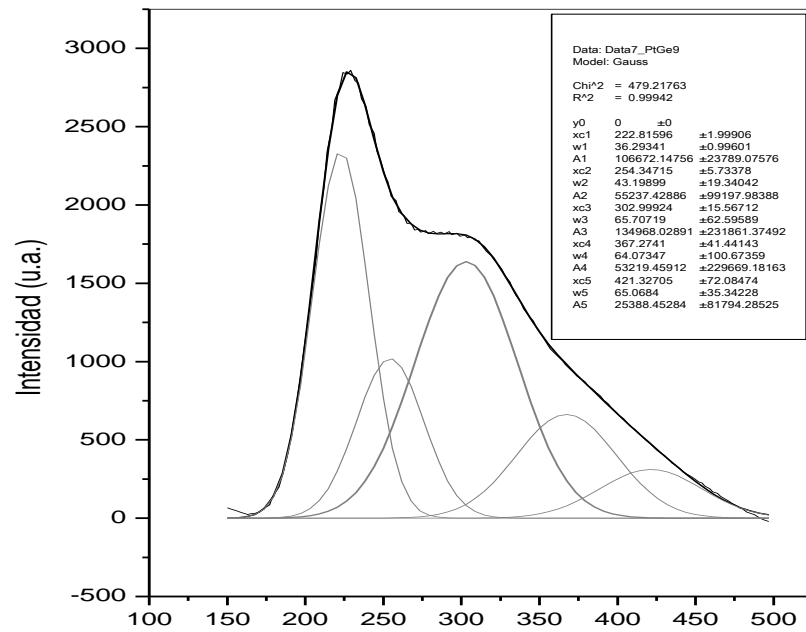


Figura 13 Perfil de Desorción de hidrógeno del catalizador PtGe/Al La20 ci

3.2.3 REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

La técnica de TPR es una técnica muy útil para el estudio del mecanismo de reducción catalizadores.

Con esta técnica, se analizaron los catalizadores Pt/Al, PtGe/Al ci y PtGe/Al is, con el fin estudiar el efecto del germanio sobre la reducción del platino y sobre los métodos de impregnación.

Los perfiles de reducción de estos catalizadores se delinear en la Figura 14. Del perfil de reducción del catalizador monometálico (Pt/Al), se observan tres picos: el primero aparece con un máximo en 165°C; el segundo pico, aparece en 250°C y se asocia a la reducción de las especies de oxiclora platino y el tercer pico aparece en 400°C, que se atribuye a la reducción del platino que interacciona más fuertemente con el soporte [23].

De los perfiles de reducción de los catalizadores bimetálicos PtGe/Al is y PtGe/Al ci, se observan los tres picos de reducción que presenta el catalizador monometálico y un efecto sobre la temperatura de reducción del platino y por efecto del método de preparación.

Cuando el catalizador se prepara por impregnación sucesiva (is) –adición primero de platino, seguida del germanio–, los picos en 250 y 400°C se retrasan y aparecen en 270 y 435°C.

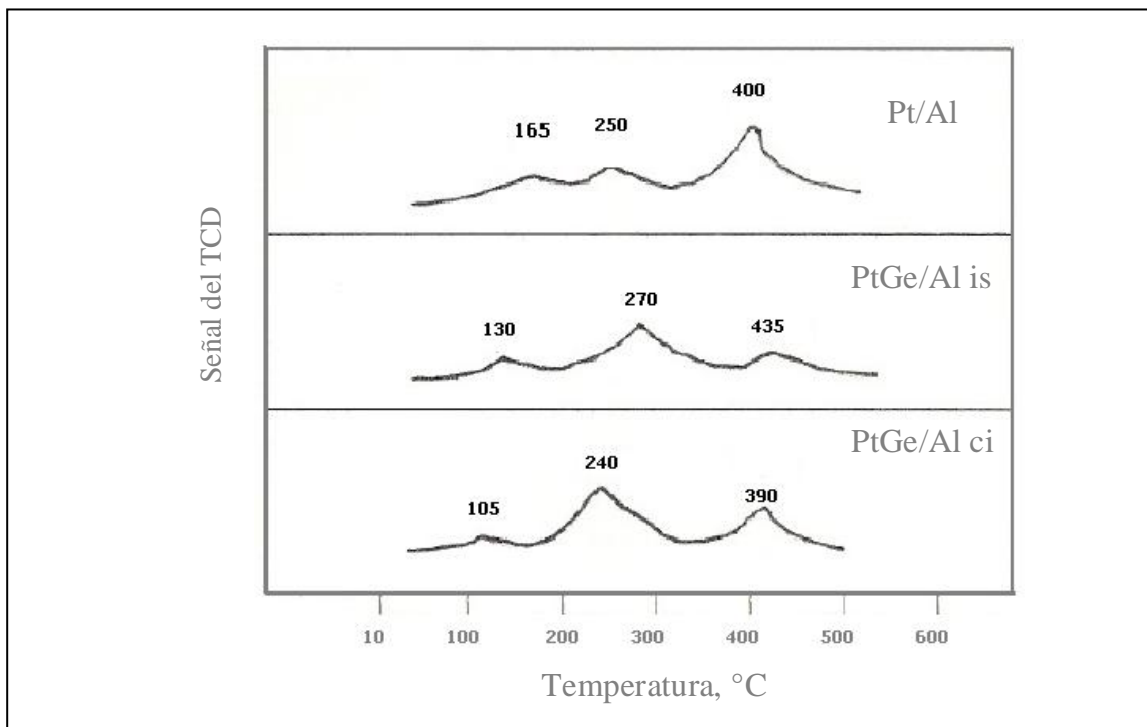


Figura 14 Perfil de la reducción de catalizadores Pt/Al, PtGe/Al ci y PtGe/Al is

Cuando el catalizador se prepara por coimpregnación (ci) –se adicionan al mismo tiempo platino y germanio–, la reducción del platino se realiza a menor temperatura y los picos en 250 y 400°C se presentan ahora en 240 y 390°C.

Independientemente el método de preparación usado, puede observarse que el segundo pico presente en los perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos – en 270°C en PtGe/Al is y en 240°C en PtGe/Al ci– se incrementa y el tercer pico – en 435°C en PtGe/Al is y en 390°C en PtGe/Al ci–, disminuye. Esta cualidad sugiere una importante interacción entre las especies de platino y germanio en los catalizadores bimetalicos.

3.2.4 DESHIDROGENACION DE CICLOHEXANO.

La deshidrogenación de ciclohexano a benceno con catalizadores de platino, como reacción típica de los catalizadores de reformación, fue reconocida por Zelinskii en 1911 [44] y se emplea como reacción de prueba de la función metálica y de su envenenamiento con otros compuestos como el azufre.

Dados los resultados obtenidos por TPD-H₂ y la relación encontrada en literatura, se utilizó la reacción de deshidrogenación de ciclohexano con la finalidad de encontrar un parámetro para determinar la accesibilidad metálica del platino en los catalizadores Pt y PtGe de estudio. La velocidad de reacción de deshidrogenación de ciclohexano a benceno, de manera indirecta, nos proporciona esta información. Los resultados de actividad que presentaron los catalizadores descritos anteriormente, se presentan en la Tabla 10. En ésta, al comparar los catalizadores monometálicos, se puede apreciar que al adicionar lantano se tiene una pérdida del 46% de sitios activos cuando se adiciona el 10% de lantano y hasta del 64% cuando se tiene el 20% de lantano. Puede apreciarse que el cerio disminuye en menor grado (29%) la pérdida de sitios activos.

Tabla 10 Velocidad de reacción para deshidrogenación de ciclohexano con catalizadores Pt y PtGe sobre Alúmina y Alúmina modificada con Lantano y Cerio

| Catalizador | Velocidad x 10 ⁶ (mol.s ⁻¹ .g ⁻¹ _{cat}) | Catalizador | Velocidad x 10 ⁶ (mol.s ⁻¹ .g ⁻¹ _{cat}) |
|-----------------|---|-----------------|---|
| Pt/Al | 345 | | |
| PtGe/Al is | 224 | PtGe/Al ci | 274 |
| Pt/Al-La10 | 183 | | |
| PtGe/Al-La10 is | 78.8 | PtGe/Al-La10 ci | 67.9 |
| Pt/Al-La20 | 125 | | |
| PtGe/Al-La20 is | 83.2 | PtGe/Al-La20 ci | 55.0 |
| Pt/Al-Ce5 | 243 | | |
| PtGe/Al-Ce5 is | 67 | PtGe/Al-Ce5 ci | 110 |

Como puede observarse, la adición de germanio por impregnación sucesiva o por coimpregnación, lleva a una pérdida en el número de sitios activos cuando se comparan los catalizadores PtGe al catalizador Pt/Al. Las velocidades sufren una disminución de 35% por impregnación sucesiva y 20% para la técnica de co-impregnación, en el sistema de alúmina sin modificadores.

Cuando el Pt-Ge se soporta en alúmina modificada con lantano, se observa una gran pérdida de sitios activos en forma consistente al contenido de lantano

- Para el sistema PtGe en soporte con 10% de lantano, se observó una pérdida de sitios activos del 56% por la técnica de impregnación sucesiva y del 62% por la técnica de co-impregnación.
- Para el sistema PtGe en soporte con 20% de lantano, se observó una pérdida de sitios activos del 33% por la técnica de impregnación sucesiva y del 56% por la técnica de co-impregnación.

El cerio genera una disminución de sitios activos similar al lantano en cuanto disminuye en forma significativa los sitios activos si se compara el catalizador monometálico con los bimetálicos, al bajar la actividad en la deshidrogenación de ciclohexano.

- Para el sistema PtGe en soporte con 5% de cerio, se observó una pérdida de sitios activos del 72% por la técnica de impregnación sucesiva y del 54% por la técnica de co-impregnación.

3.2.5 ESPECTROSCOPIA FTIR DE ADSORCIÓN DE CO

La frecuencia del CO adsorbido sobre la cara de platino se desplaza de 2063 a 2100 cm^{-1} cuando la tasa de recubrimiento aumenta. Este mismo efecto ha sido observado en el platino soportado y otros metales. Se han identificado dos interpretaciones para estos fenómenos:

- Efecto Geométrico o Dinámico. Para una partícula donada, el número de electrones que el metal puede proveer está limitado. Cuando el número de moléculas de CO adsorbido aumenta, cada una de ellas recibe menos electrones del metal. La constante de fuerza del enlace M-C decrece, la del enlace CO crece y la frecuencia ν_{CO} aumenta. Esto se pudo interpretar como que a causa de una aleación, el número de átomos contiguos disminuye y las reacciones catalíticas que requieren de estos grandes “ensambles” de átomos activos serán disminuidas o suprimidas, dando lugar a aquéllas que requieren sólo de pequeños “ensambles”. Este efecto se ve reflejado en el estudio IR de CO porque se disminuye el acoplamiento dipolo-dipolo entre la molécula de CO adsorbida; que genera a su vez cambios en las frecuencias de vibración de CO-metal
- Efecto Electrónico o Ligando. La estructura electrónica de los metales puede ser modificada por una aleación. Cuando esto se presenta, la fuerza del enlace de las especies adsorbidas y su reactividad puede cambiar.

Los espectros de IR obtenidos para la adsorción de CO a una presión de saturación de 20 Torr y temperatura ambiente de los catalizadores de Pt y Pt-Ge son mostrados en las Figuras 15 a 17.

En el espectro IR de la muestra de Pt/Al (Figura 15), se observa una banda principal en la región de 2067 cm^{-1} ; la cual corresponde a una vibración lineal. Cercana a los 1823 cm^{-1} , se observa una banda más débil la cual corresponde a una vibración puenteada. Varios autores han correlacionado la frecuencia de aparición de las bandas del CO con la coordinación de los átomos de platino. De

Ménorval y colaboradores [45] reportaron tres diferentes bandas a 2081, 2070 y 2063 cm^{-1} ; las cuales fueron asignadas a CO lineal enlazado a las caras, esquinas y aristas en muestras de Pt/SiO₂.

Como se observa en el presente caso, la banda más importante corresponde, de acuerdo con la asignación anterior, al CO enlazado en sitios de baja coordinación. No se observan bandas a frecuencias mayores; por lo que se deduce que no existen enlaces altamente coordinados.

En esta misma Figura 15 se presenta el espectro de IR para la muestra de PtGe/Al preparada por impregnación sucesiva y por coimpregnación. En el sólido preparado por impregnación sucesiva, se observan los mismos picos que en el caso del catalizador monometálico. La banda principal a 2067 cm^{-1} corresponde al Pt, aunque ligeramente desplazado a bajas frecuencias y menos intenso que el monometálico, la adsorción puenteada, asignada a 1850 cm^{-1} .

En el sólido preparado por coimpregnación, se observa un pico importante a 2075 cm^{-1} correspondiente a la adsorción lineal, aunque un poco desplazado hacia altas frecuencias con respecto al monometálico. Se puede observar también una ligera prominencia en 1850 cm^{-1} como en los casos anteriores, correspondiente a la adsorción puenteada.

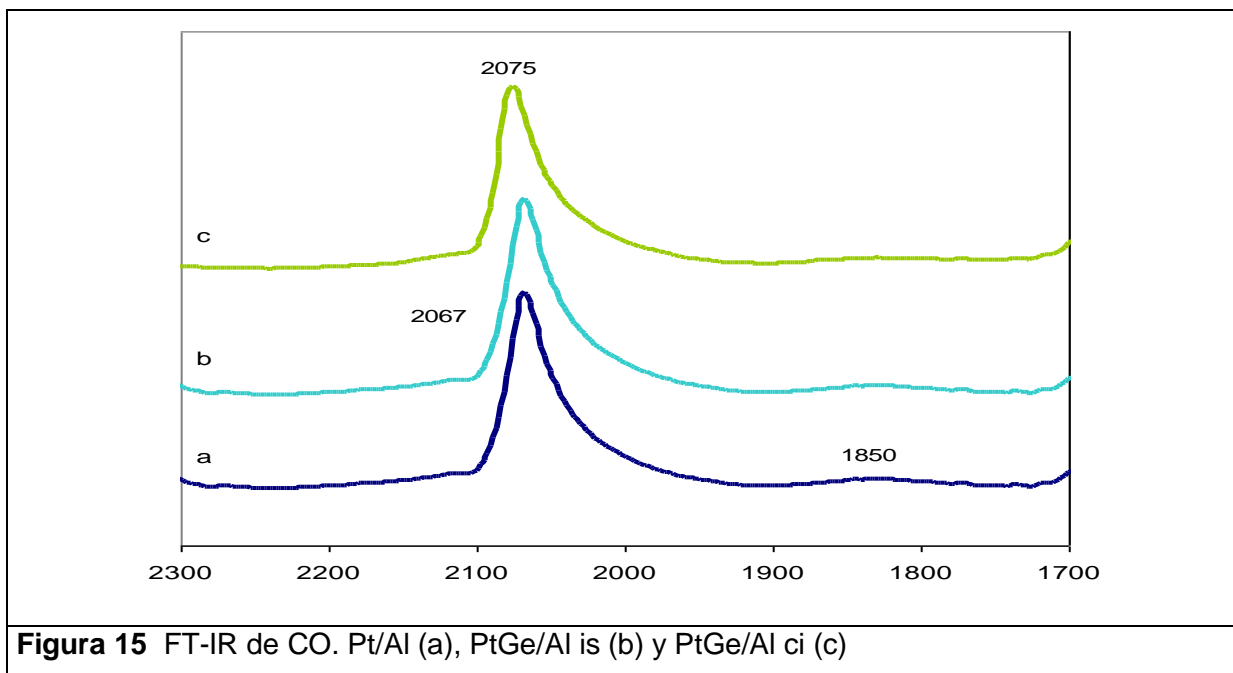


Figura 15 FT-IR de CO. Pt/Al (a), PtGe/Al is (b) y PtGe/Al ci (c)

El espectro IR de la muestra PtGe/Al-La10 preparada por coimpregnación (Figura 16), presenta el pico mayor a 2069 cm^{-1} , presentando un hombro en este pico a 2029 cm^{-1} . La disminución de la frecuencia en 6 cm^{-1} en el catalizador PtGe/Al preparado por impregnación sucesiva indica probablemente una disminución en el tamaño de partícula o una dilución de sitios de platino, debido al depósito de Ge sobre él. Se observa un efecto del método de preparación en los picos de adsorción de CO. El catalizador preparado por coimpregnación presenta un incremento de 8 cm^{-1} , comparado con el catalizador monometálico. Este desplazamiento podría indicar que el germanio se encuentra localizado en sitios de baja coordinación.

La adición de lantano al soporte, como es el caso del catalizador PtGe/Al-La10 ci, desplaza ligeramente la banda de CO a altas frecuencias incrementando en 2 cm^{-1} con respecto al monometálico de Pt (banda del Pt/Al en 2067 cm^{-1}). Además, como se observa en el espectro aparece un hombro situado en 2029 cm^{-1} . Esta banda a baja frecuencia ha sido atribuida a una probable interacción entre ambos metales o a interacciones con el soporte.

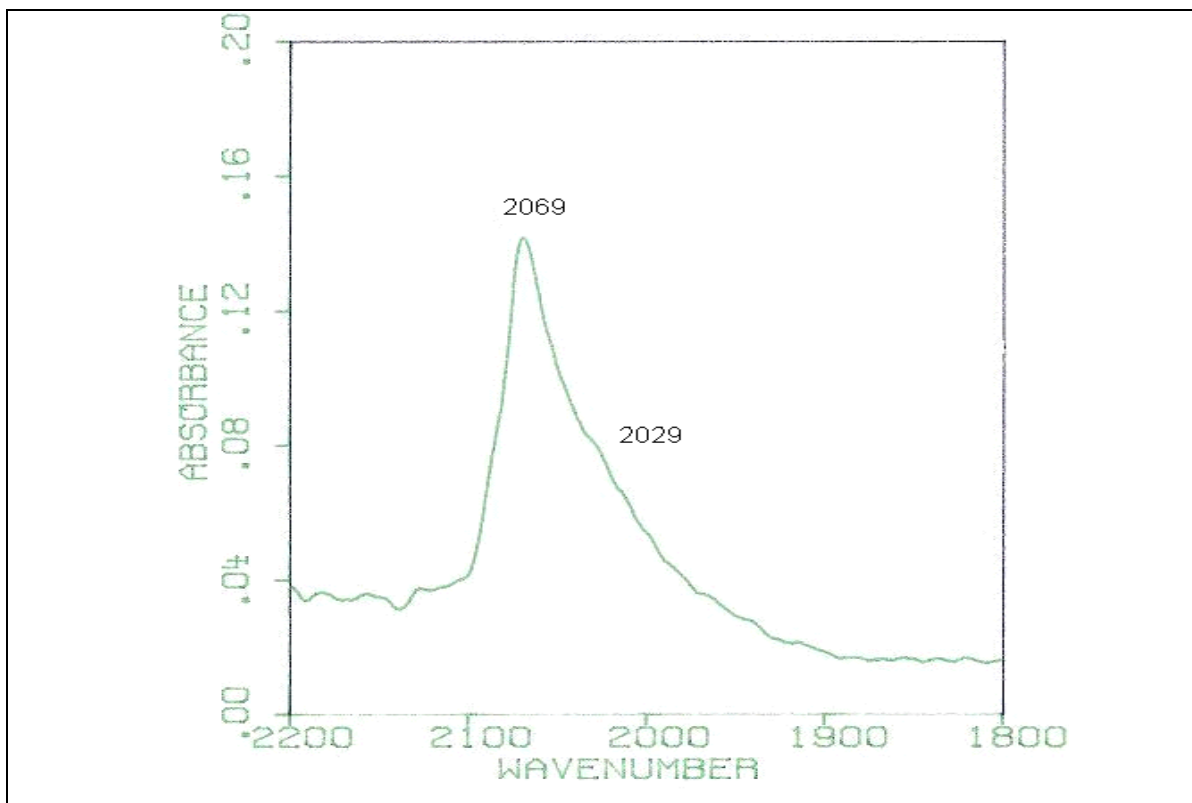


Figura 16 FT-IR de CO de PtGe/Al La10 ci (c)

Los catalizadores Pt y PtGe preparados en el soporte de alúmina con 5% de cerio, presentan las mismas señales con pequeños corrimientos en el rango 2069-2071 cm^{-1} , como puede observarse en la Figura 17. Estas señales se atribuyen CO adsorbido en las aristas, indicando la presencia de Pt de baja coordinación. La banda pequeña que aparece en 2119 cm^{-1} se encuentra alejada de la frecuencia de vibración del CO adsorbido asignada a sitios con alta coordinación, reportada entre 2085 y 2090 cm^{-1} .

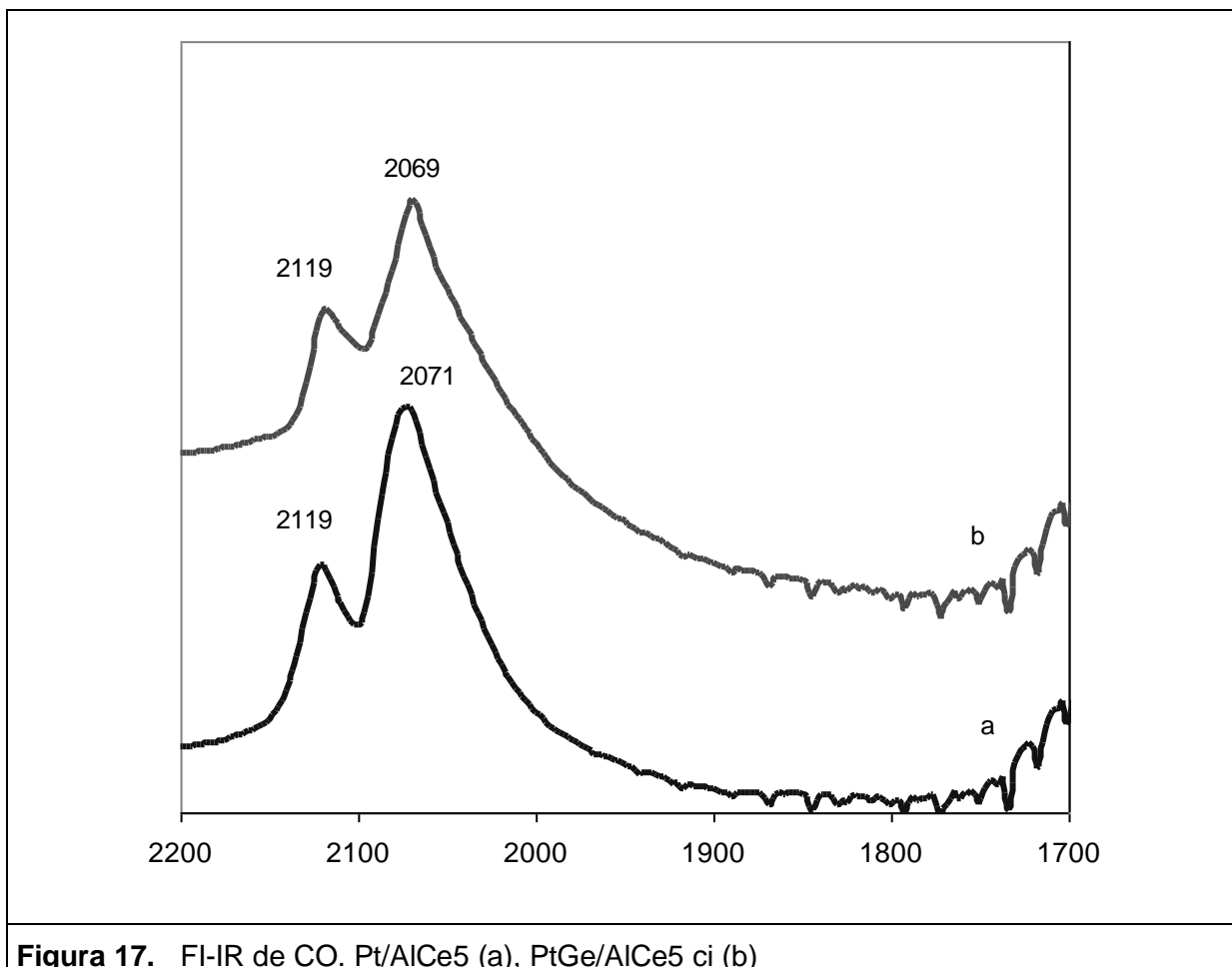


Figura 17. FI-IR de CO. Pt/AlCe5 (a), PtGe/AlCe5 (b)

En el catalizador bimetalico PtGe soportado en Alúmina modiifcada con 5% de cerio, la banda 2069 cm^{-1} asignada a adsorción lineal de CO en platino de baja coordinación que se observa en el catalizador monometalico, sólo presenta un ligero corrimiento de frecuencia de 2 cm^{-1} en el catalizador bimetalico: sin embargo, la intensidad de las bandas es mayor para el bimetalico. La banda en 2119 cm^{-1} se atribuye más bien, a la presencia de Pt en estado oxidado (Pt^{+2}).

En la Figura 18, se observa como el catalizador monometalico presenta una pequeña señal en 1850 cm^{-1} atribuida a la adsorción de CO en forma de puente con dos moléculas de platino, misma que no se presenta en los catalizadores monometalicos con 10% de lantano y 5% de cerio.

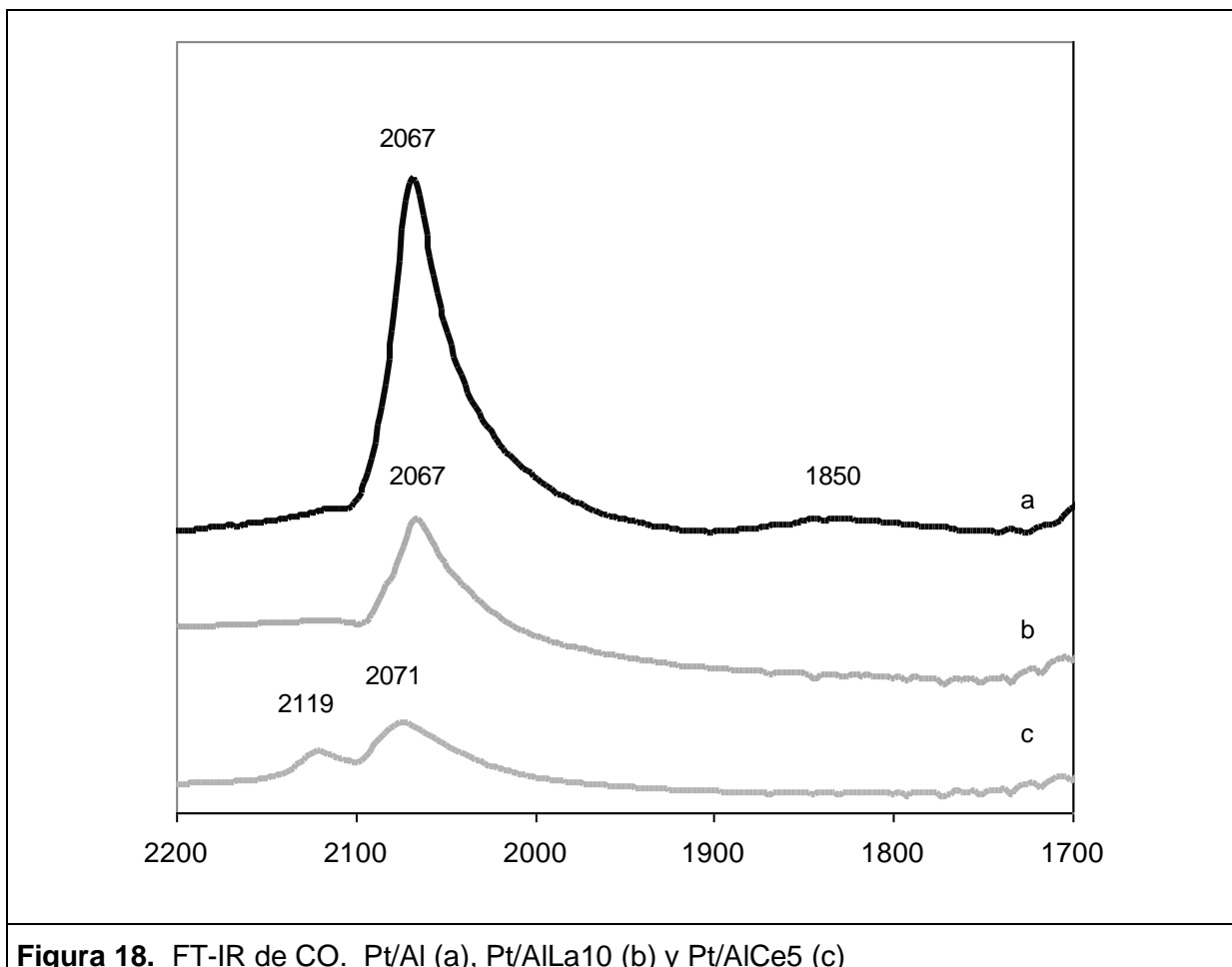


Figura 18. FT-IR de CO. Pt/Al (a), Pt/AlLa10 (b) y Pt/AlCe5 (c)

La señal en 2067 cm^{-1} , correspondiente a la adsorción lineal de CO, no sufre algún desplazamiento con la presencia de lantano; pero se desplaza ligeramente cuando se adiciona cerio a mayores frecuencias, 2071 cm^{-1} . En este catalizador Pt/Al Ce5 se aprecia un segundo pico a altas frecuencias (2119 cm^{-1}) característica de Pt^{+2} . Esto puede indicar que el platino presenta mayor interacción con el soporte cuando la alúmina se modifica con cerio, que cuando se modifica con lantano.

3.2.6 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS-X (XPS)

En las Tablas 11 – 12 y en las Figuras 19 – 22 se presentan los resultados del estudio XPS que se realizó al catalizador Pt soportado en γ -alúmina (Pt/Al) y en γ -alúmina modificada con 20% de lantano. En la Tabla 11 se presentan las energías de enlace nuclear (binding energy) de Pt 4d_{5/2}, Ge 3d_{5/2} y La 3d_{5/2} y en la Tabla 12 las relaciones atómicas Pt/Al, Ge/Al y La/Al de catalizadores Pt-Ge preparados por coimpregnación.

En la Tabla 11 puede observarse que la señal de la energía de enlace nuclear de Al 2p se ubica en 74.5 eV en todos los catalizadores; lo cual indica que el estado electrónico del aluminio no se afecta por alguno de los metales impregnados al soporte. La energía de enlace de Pt 4d_{5/2} en el catalizador de platino soportado en alúmina (Pt/Al) presenta una sola señal en 315.7 eV. Puesto que el valor de la energía de enlace se ha definido en 314.9 eV para Pt⁰ [47], el valor en 315.7 puede atribuirse a un estado Inter-metálico entre platino metálico y el platino en estado oxidado, Pt⁺², posiblemente interactuando con iones cloro retenidos en la alúmina [31]. La adición de germanio desplazó la energía de enlace de Pt 4d_{5/2} a 315.3 eV, un valor de menor energía en 0.4 eV respecto al catalizador Pt/Al; esto puede indicar que el germanio disminuye la densidad electrónica del platino. Concuera con el resultado de TPR en el que el pico principal de reducción en 240°C es mayor para el caso del catalizador bimetálico.

El valor de energía de enlace de Pt4d_{5/2} observada en el catalizador Pt/Al-La20 no presenta cambios (316.0 y 316.1 Ev respectivamente) por efecto de la adición de Ge, indicando que la densidad electrónica del platino se observa mayormente afectada por efecto del lantano y que estas señales provienen de un Pt⁺². El valor de energía del pico Pt3d_{5/2} del catalizador PtGe/Al La10 se presenta en el mismo rango al del catalizador Pt/Al, por lo que se podría decir que el Pt⁺² está sobre su superficie.

Tabla 11 Energías de ligadura (eV) de los electrones internos del Al, Pt, Ge y La en algunos catalizadores

| Catalizador | Al 2p | Pt 4d _{5/2} | Ge 3d _{5/2} | La 3d _{5/2} |
|-----------------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Pt/Al | 74.5 | 315.7 | | |
| PtGe/Al ci | 74.5 | 315.3 | trazas | -- |
| Pt/Al La20 ci | 74.5 | 316.0 | -- | 835.0 |
| PtGe/Al La20 ci | 74.5 | 316.1 | 35.7 | 836.3 |
| PtGe/Al La10 ci | 74.5 | 315.6 | 36.1 | 836.2 |

En los catalizadores de estudio, se analizó la región de energía de enlace 3d_{5/2} para el Ge, que de acuerdo a referencias [46] es la región que corresponde a Ge⁰. En el catalizador Pt-Ge/Al, la señal de Ge sólo se presentó en trazas; lo que puede indicar que para la concentración molar Pt:Ge 1:1, las partículas metálicas se encuentran altamente dispersas.

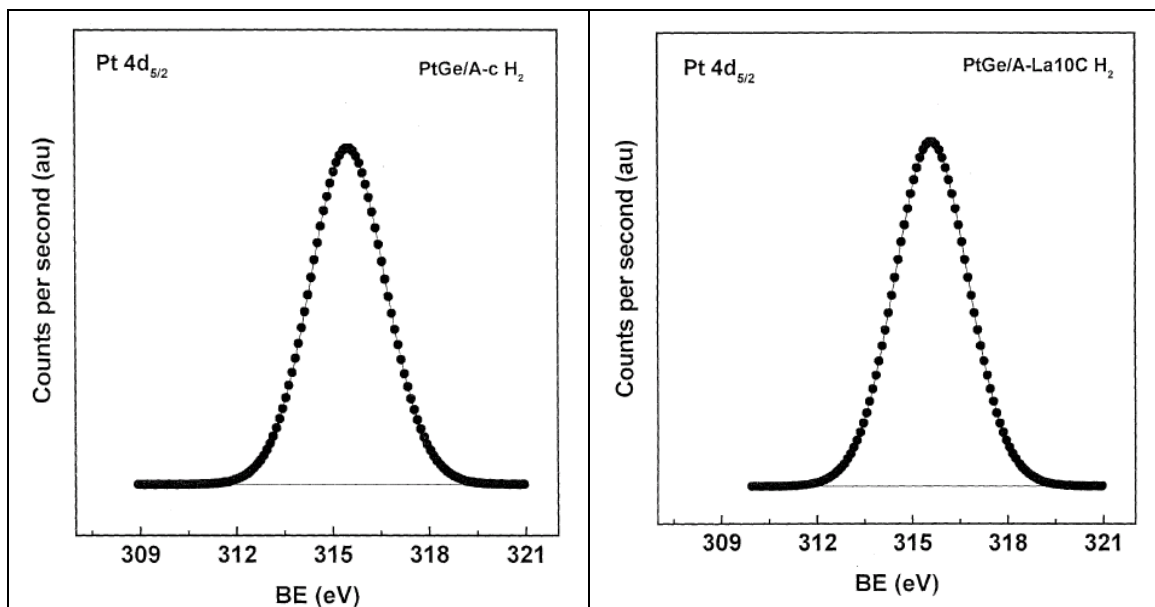


Figura 19 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) en la región 4d de Pt del catalizador PtGe/Al

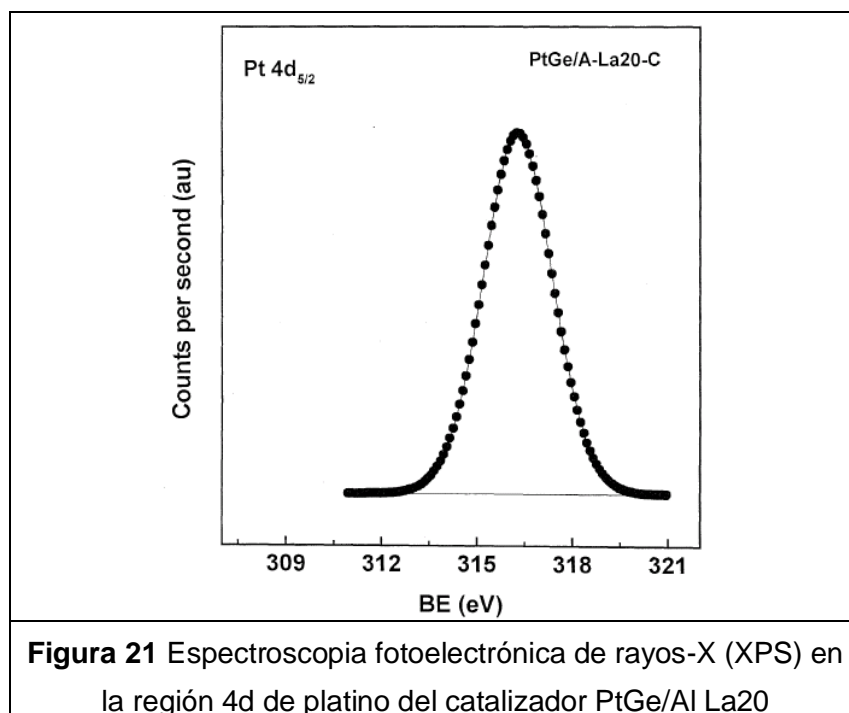
Figura 20 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) en la región 4d de platino del catalizador PtGe/Al La10

Al visualizar los valores de energía para $3d_{5/2}$ de Ge, se observa que la señal valores de 36.1 eV cuando se tiene 10% peso de lantano, se desplaza a menor energía (35.7 eV), cuando se incrementa el contenido de lantano a 20%.

Tabla 12 Relaciones atómicas superficiales de algunos catalizadores Pt y Pt-Ge

| Catalizador | Pt/Al | Ge/Al | La/Al |
|-----------------|--------|--------|-------|
| Pt/Al | 0.0011 | -- | -- |
| PtGe/Al ci | 0.0014 | Trazas | -- |
| Pt/Al La20 ci | 0.0038 | -- | 0.063 |
| PtGe/Al La20 ci | 0.0040 | 0.0152 | 0.063 |
| PtGe/Al La10 ci | 0.0028 | 0.0134 | 0.062 |

En la Tabla 12 se comparan las relaciones atómicas de los diferentes elementos derivados de los estudiados de XPS. Puede observarse que la relación de átomos de platino por átomo de aluminio (Pt/Al) no varía o varía sólo ligeramente por la adición de germanio. Sin embargo, esta relación se incrementa en función al contenido de lantano en el catalizador; indicando, tal vez, una segregación del lantano en la superficie de la alúmina.



3.2.7 REFORMACION DE n-HEPTANO

Se realizó el análisis cromatográfico de los productos de reacción; entre los que se pudieron identificar una serie de compuestos que se agruparon en:

- C₁ – C₆. Que son los productos de desintegración que van de CH₄ a C₆H₁₄.
- Benceno.
- Isómero de heptano (i-C₇). Entre ellos se incluye al 2-metil-hexano; 3-metil-hexano; 1,3-dimetilciclopentano y etilciclopentano.
- Olefinas de 7 átomos de carbono. (C₇=) como producto de la deshidrogenación de n-heptano: 2-hepteno; trans 2-hepteno; 2-metil-2,4-hexadieno; 3-metil-2,4-hexadieno.
- Tolueno.

En las tablas siguientes, se presenta la selectividad hacia cada uno de estos grupos y la conversión total que cada catalizador presentó en el primer muestreo; ésto es, a los 10 minutos de iniciada la reacción.

Actividad de catalizadores Pt y PtGe sobre Al₂O₃ en la reformación de n-heptano

De los resultados de la evaluación catalítica realizados bajo las condiciones de prueba ya descritos, se puede observar que el catalizador monometálico de Pt preparado sobre alúmina presenta la conversión más alta de todos los catalizadores (ver Tabla 13); aspecto que es sumamente congruente con los datos de accesibilidad a los sitios activos de Pt obtenidos por la deshidrogenación de ciclohexano a benceno y del estudio de acidez obtenido por TPD-NH₃, en los que este catalizador presentó los valores más altos.

Tabla 13. Conversión total de catalizadores Pt/Al y PtGe/Al por impregnación sucesiva y coimpregnación.

| CATALIZADOR | Conversión, % |
|-------------|---------------|
| Pt/Al | 55 |
| PtGe/Al is | 7 |
| PtGe/Al ci | 11 |

Cuando se adiciona Ge al sólido, la conversión de la parafina modelo disminuye; sin embargo, un hecho muy interesante es que estos catalizadores PtGe sobre alúmina no produjeron benceno (ver Tabla 14), teniendo mayor selectividad a la producción de tolueno y olefinas C7. El catalizador bimetálico PtGe/Al preparado por la técnica de coimpregnación presenta la mayor conversión (11%) comparado con el catalizador preparado por impregnación sucesiva (7%). Con el catalizador PtGe/Al ci casi no se observa desintegración catalítica y se tiene la mayor producción de tolueno.

Entonces, el incremento en la deshidrociclización a tolueno y la disminución de la desintegración, puede explicarse por una adecuada relación entre la función ácida del soporte y la función metálica del sistema.

Tabla 14. Selectividad a productos de la reformación de n-heptano de catalizadores Pt/Al y PtGe/Al por impregnación sucesiva y coimpregnación.

| CATALIZADOR | Selectividad, % | | | | |
|-------------|-----------------|---------|--------|-----|---------|
| | C1-C6 | Benceno | i - C7 | C7= | Tolueno |
| Pt/Al | 28 | 2 | 9 | 31 | 30 |
| PtGe/Al is | 3 | 0.00 | 5 | 60 | 32 |
| PtGe/Al ci | 1 | 0.00 | 8 | 52 | 39 |

Actividad de catalizadores Pt y PtGe sobre Al₂O₃ modificada con lantano en la reformación de n-heptano.

La actividad medida como conversión de n-heptano y selectividad a sus diferentes productos de reacción de los catalizadores monometálico Pt y bimetálicos de PtGe soportados en alúmina modificada con 10 y 20% de lantano, se presenta en las Tablas 15 y 16. Puede observarse que la adición de lantano produce una disminución de la actividad catalítica y se modifica el patrón de selectividad cuando se compara con los catalizadores sin lantano.

La pérdida de actividad de estos catalizadores se determinó por la pérdida de conversión, que se refleja proporcional a la concentración de lantano, y al incremento en los productos de hidrogenólisis C₁ –C₆ con hasta un 23% para el catalizador preparado por impregnación sucesiva.

El lantano se adiciona a la alúmina para proporcionarle un efecto estabilizador; lo cual evita su sinterización cuando se lleva a altas temperaturas para efectos de regeneración del catalizador. Se desea que con este aditivo se evite, además, la sinterización de las partículas metálicas depositadas y se favorezca la redispersión de los metales activos en la superficie.

Con la adición de 10 y 20% de lantano se observa una disminución en la bifuncionalidad, siendo más pronunciada en el catalizador con mayor contenido de lantano. Es en los catalizadores con 20% de lantano en los que se observa una disminución en la deshidrociclización del n-heptano (menor producción de tolueno) y en la isomerización (menor producción de isómeros i-C₇).

Tabla 15. Conversión total de catalizadores Pt/Al-La10 y PtGe/Al-La10 por impregnación sucesiva y coimpregnación.

| CATALIZADOR | CONVERSION (%) |
|-----------------|----------------|
| Pt/Al-La10 | 14 |
| PtGe/Al-La10 is | 6 |
| PtGe/Al-La10 ci | 11 |
| Pt/Al-La20 | 6 |
| PtGe/Al-La20 is | 11 |
| PtGe/Al-La20 ci | 17 |

La acidez determinada en los catalizadores con 10% de lantano muestra una disminución de su función ácida. Esta pérdida de acidez lleva a que la función metálica sea la única que actúe, generándose por esta vía los productos de desalquilación y deshidrogenación; medidas estas reacciones, por la producción de benceno y olefinas, respectivamente.

Tabla 16. Selectividad (%) a productos de la reformación de n-heptano de catalizadores Pt y PtGe en alúmina modificada con 10 y 20% de lantano.

| CATALIZADOR | Selectividad, % | | | | |
|-----------------|-----------------|---------|--------|-----|---------|
| | C1-C6 | Benceno | i - C7 | C7= | Tolueno |
| Pt/Al-La10 | 14 | 3 | 3 | 71 | 9 |
| PtGe/Al-La10 is | 23 | 2 | 19 | 46 | 10 |
| PtGe/Al-La10 ci | 6 | 1 | 9 | 63 | 21 |
| Pt/Al-La20 | 30 | 3 | 2 | 50 | 15 |
| PtGe/Al-La20 is | 17 | 3 | 2 | 64 | 14 |
| PtGe/Al-La20 ci | 10 | 3 | 4 | 69 | 14 |

En la literatura se reporta que los catalizadores de platino modificados con plomo y soportados en alúmina con lantano, no obstante la cantidad alta de olefinas y productos de hidrogenolisis, presentaron alta estabilidad.

Actividad de catalizadores Pt y PtGe sobre Al₂O₃ modificada con cerio en la reformación de n-heptano.

En las Tablas 17 y 18 se reportan los resultados de actividad y selectividad para la reacción de n-heptano de catalizadores monometálico de Pt y bimetálico de PtGe por coimpregnación, empleando soporte de alúmina modificada con 5% de cerio.

Al adicionar cerio al soporte, puede apreciarse como disminuye la conversión del catalizador monometálico (22% de conversión) con respecto al catalizador Pt/Al sin cerio (55% de conversión)

De la misma manera se observa que el catalizador bimetálico preparado por coimpregnación (13% conversión) en alúmina con cerio, mantiene un nivel muy bajo respecto al preparado sobre alúmina sin cerio (11% de conversión) por la misma técnica de preparación.

Tabla 17. Conversión total de catalizadores Pt/Al y PtGe/Al Ce5 por impregnación sucesiva y coimpregnación.

| CATALIZADOR | Conversión, % |
|----------------|---------------|
| Pt/Al Ce5 | 22 |
| PtGe/Al Ce5 ci | 13 |

Las reacciones de deshidrociclización disminuyen, mientras que la producción de olefinas y benceno se incrementan cuando estos catalizadores se comparan con sus similares sin cerio.

Tabla 18. Selectividad a productos de la reformación de n-heptano de catalizadores Pt y PtGe en alúmina modificada con 5% de cerio.

| CATALIZADOR | Selectividad, % | | | | |
|----------------|-----------------|---------|--------|-----|---------|
| | C1-C6 | Benceno | i - C7 | C7= | Tolueno |
| Pt/Al-Ce5 | 13 | 3 | 4 | 56 | 23 |
| PtGe/Al-Ce5 ci | 2 | 2 | 14 | 72 | 11 |

Si bien los valores de acidez no presentan una tendencia marcada para estos sistemas, se observa una cantidad de tolueno moderada para el catalizador bimetalico, pero una hidrogenólisis bastante baja y alta formación de olefinas. En estos casos, la cantidad de Pt metálico es capaz de deshidrociclizar al n-heptano manteniendo bajos los productos de hidrogenólisis.

4 CONCLUSIONES

Soportes:

- La adición de lantano y cerio al soporte favorecen la retención de la fase gamma en la alúmina, cuando se trata el soporte en aire a 650 y 950°C,
- Con la adición de La ó Ce, se conserva alrededor del 55% del área superficial cuando se trata a 950°C. lo que hace que este aditivo sea adecuado para mantener las propiedades de textura en los procesos de regeneración de un catalizador de reformación.
- La adición de Lantano disminuye la acidez del soporte, con lo que se modifica la selectividad de las reacciones de hidrogenación. La señal Al 2p que aparece en 74.5 eV indica que el estado electrónico del aluminio no se ve afectado por la presencia de los metales de estudio: platino, germanio, lantano y cerio.

Catalizadores:

- Adicionar Ge a los catalizadores soportado en alúmina, disminuye la acidez total de los catalizadores; sin embargo, se observa que la acidez que permanece, es una acidez fuerte.
- La adición de lantano no tuvo mucha influencia en el tamaño del cristalito metálico de platino (18, 17 y 29Å para 0, 10 y 20% de La).

De la reacción de deshidrogenación de ciclohexano a benceno:

- Se disminuyó la cantidad de sitios activos con la adición de La en 10 y 20% al soporte, dada la disminución de la velocidad de reacción comparativamente al catalizador sin La. Con la adición de Ce, los sitios activos disminuyeron en menor proporción.

- La adición de Ge disminuye ligeramente el número de sitios activos, ya que las velocidades de reacción de los catalizadores bimetálicos soportados en alúmina presentan una ligera disminución comparativamente al catalizador Pt/Al, presentando una pequeña ventaja el método de preparación por coimpregnación.

El espectro de CO de las muestras reducidas, representa la naturaleza de la superficie de los metales:

- Al adicionar Ge al catalizador soportado en alúmina, la banda Pt-CO se desplaza de 2067 cm^{-1} (catalizador monometálico) a mayor frecuencia: 2075 cm^{-1} , lo que nos indica que el Ge es un buen aceptor de electrones, disminuyendo la densidad electrónica del platino. Cuando se adiciona Lantano en 10%, la banda se desplaza a 2069 cm^{-1} y aparece un hombro en 2029 cm^{-1} , que probablemente es debida a una interacción entre los dos metales Pt-Ge.
- El espectro de las bandas de adsorción de CO del catalizador Pt/Al y Pt/Al La10%, mostró una banda bien definida en 2067 cm^{-1} (característica del CO adsorbido linealmente a platino, Pt – CO) con lo que se demuestra que el lantano no afecta las propiedades electrónicas del Pt.
- El catalizador Pt/Al Ce5 presenta el pico Pt^0 -CO desplazado a mayor frecuencia: 2071 cm^{-1} y otro en 2119 cm^{-1} , atribuido a una especie oxidada Pt^{2+} , con lo que se puede decir que el Pt presenta mayor interacción con el cerio.

Del estudio de XPS:

- La posición de los valores de la energía de enlace asociada a Pt 4d_{5/2} con diferencias de aproximadamente 1 eV, puede sugerir que existe más de una especie de Pt. La relación atómica Pt/Al está en valores muy próximos

en todos los catalizadores, lo que puede sugerir que, bajo las condiciones de preparación del presente trabajo, el Ge no afecta en mucho la dispersión del Pt, lo que concuerda con los resultados de TPD-H₂.

Del estudio de reformación de n-heptano, puede concluirse que

- Con la integración de germanio, se disminuye la drodesintegración, se favorece la deshidrociclización y ligeramente la isomerización. La mayor ventaja del sistema Pt-Ge soportado es cuando se prepara sobre un soporte convencional de alúmina. Con la adición de germanio a catalizadores de platino, se anuló la producción de benceno, con lo que se observa una ventaja ambiental (NOM-86, pag.75, donde se regula el contenido de aromáticos en gasolina a 1%vol en la ZMVM)
- El lantano y el cerio, disminuyen la conversión de los catalizadores monometálicos de platino, lo cual es un efecto de la acidez y del estado electrónico del Pt. La adición de Ge al catalizador monometálico soportado en alúmina, disminuye también la actividad, siendo la técnica de coimpregnación la que ofrece una ligera ventaja.

BIBLIOGRAFIA

1. Subdirección de Transformación Industrial, Gerencia de Operaciones de Refinerías. PEMEX; Manual de Reformación de Naftas.
2. Kenneth, Ray Clem; Catalytic Reforming of n-Heptane. Tesis doctoral 1997
3. Gates, B.; Chemistry of Catalytic Processes, 184 (1979)
4. Knözinger, H. In Proc. 9^o. Congress Catal. (Eds:M.J. Phillips, M. Ternan); the Chemical Institute of Canada, Ottawa, V.5 (1988) 20
5. Shaper, H.; Doesburg, E.B.M., and Van Reijen, L.; Applied Catalysis; 7, 219 (1983).
6. Ozawa, M.; Journal of Less common metals. 62(2), 1990, 297-308.
7. Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Govin P; Catalysis Today 41 (1998) 207-219.
8. Arvizu Tovar, S.; "Estudio de Soportes Activos de Alta Estabilidad Hidrotermica" Tesis de licenciatura, IPN, 1998.
9. Ramirez L, M.L., Bautista B., J.M.; Zárate R., R.; Espinosa S., G; Actas del cuarto Simposium Internacional ESIQIE-2000, 112-119.
10. Del Angel ,G.; Torres ,G.; Bertin V.; Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 2531-2536.
11. Tatsuya Takeguchi, Shunsuke Manabe, Ryuji Kikuchi, Koichi Eguchi, Takaaki Kanazawa, Shinichi Matsumoto, Wataru Ueda; Applied Catalysis A: General 293 (2005) 91–96
12. Del Angel, G.; Guzmán, C.; Bonilla, A.; Torres, G.; Padilla, J.M.; Materials Letters 59 (2005) 499– 502
13. Navarro, R.M.; Alvarez Galván, M.C.; Rosa, F., Fierro, J.L.G.; Applied Catalysis A: General 297 (2006) 60–72.
14. Marcus F, Zwinkels M, Sven G., Govin P; Catalysis Reviews Science and Engineering, 35, 3 (1993)319-358.
15. Bettman, M; Journal of Catalysis 117 (1989) 447-454
16. Bégin, B.; Garbowski E.; Primet M.; Journal of Catalysis 127 (1991) 595-604.

17. Oudet, F.; Vejoux, A., Coutin, P; Applied Catalysis, 50, 80 (1989)
18. Church, J.S.; Cant, N.W.; Applied Catalysis, 101 (1993) 105-116
19. Carter, J. L.; McBicker, G. B.; Weissman, W.; Kmak, W.S.; Sinfelt, J. H.; Applied Catalysis, 3, 327-346(1982)
- 20 Ahmed K. Aboul-Gheit; Applied Catalysis, 4 (1982) 181-188.
21. Goldwasser, J.; Arenas, B.; Bolivar, C.; Journal of Catalysis, 100, 75-85 (1986).
22. Toolenaar, FJCM; Journal of Catalysis, 82, 1-12 (1983)
23. De Miguel, S. R.; Scelza, O. A.; Applied Catalysis, 44, 23-32 (1988).
24. Romero. T. Arenas, B.; Escuela de Química, Fac. de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, pags E5-1 a E5-7.
25. Franck, J. P. US PAT 4,737,262, 12 de abril de 1988.
26. Moser, M. D.; Grove Village, E. US PAT 4,929,332, 29 de mayo de 1990
27. Borgna, A.; Garetto, T.F.; Apesteguia, C.R.; Moraweck, B.; Applied Catalysis A:General 182(1999) 189-197
28. Borgna, A.; Garetto, T.F.; Apesteguia, C.R.; Applied Catalysis A:General 197(2000) 11-21.
- 29 Mazzieri, V.A.; Pieck, C.L.; Vera, C.R.; Yori, J.C.; Grau, J.M.; Applied Catalysis A: General 353 (2009) 93–100
30. Mazzieri, V.A.; Grau, J.M.; Yori, J.C.; Vera, C.R.; Pieck, C. L.; Applied Catalysis A: General 354 (2009) 161–168
31. Mariscal, R.; Fierro, J.L.G.; Yori, J.C.; Parera, J.M.; Grau, J.M.; Applied Catalysis A: General 327 (2007) 123–131
32. Benitez,V.; Boutzeloit, M.; Mazzieri, V.A.; Especel, C.; Epron, F.; Vera, C.R.; Marecot, P.; Pieck, C.L.; Applied Catalysis A: General 319 (2007) 210–217

33. Samoila, P.; Boutzeloit, M.; Benitez, V.; D'ippolito, S.A.; Especel, C.; Epron, F.; Vera, C.R.; Marecot, P.; Pieck, C.L.; *Applied Catalysis A: General* 332 (2007) 37–45
34. Guillon, E.; Lynch, J.; Uzio, D.; Didillon, B.; *Catalysis Today* 65 (2001) 201–208
35. Arteaga, G.J.; Anderson, J.A.; Rochester, C.H.; *Journal of Catalysis* 189 (2000) 195-208.
36. Souza Santos, M.C.; Grau, J.M.; Pieck, C.L.; Parera, J.M.; Fierro, J.L.G.; Fígoli, N.S.; Rangel, M.C.; *Catalysis Letters* Vol. 103, Nos. 3–4, October 2005 (2005)
37. Audo, C.; Lambert, J.F.; Che, M.; Didillon, B.; *Catalysis Today* 65 (2001) 157–162
38. Wachs, I.E.; Fitzpatrick, L.E.; *Characterization of Catalytic Materials, USA*, Ed. Manning, 1992, 202 p.
39. Rogemond, E.; Essayem, N.; Frety, R.; Perrichon, V.; Primet, M.; Mathis, F.; *Journal of Catalysis*, 166, 229-235 (1997)
40. Barth, R.; Pitchai, R.; Anderson L.; Verykios, X.E; *Journal. Catalysis.* 116, 61 (1989)
41. Antos, G.J.; Aitani, A.M.; Parera, J.M.; *Catalytic Naphtha Reforming; science and technology, USA, 1995*, Marcel Dekker Inc. 144 p.
42. Epron, F. Carnevillier, C.; Marécot, P.; *Applied Catalysis A: General* 295 (2005) 157–169
43. Trovarelli, A.; *Catalysis Reviews*, 38, 439-520 (1996)
44. Sinfelt, J.H. *Mol. Catal. A: Chem* 2000, 163, 123-128
45. De Ménorval, L.C.; Chaqroune, A.; Coq, B.; Figueras, F.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (20), 3715-3720 (1997)
46. Jungwoo Oh, B.S, PhD dissertation, chapter 3; University of Texas at Austin; December 2004
47. László Gucci, Gemnin Lu, Zoltán Zsoldos; *Catal Today* 17 (1993) 459-468