



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

TESIS:

**“ESTUDIO DE CATALIZADORES DE
REFORMACION Pt-Sn SOPORTADOS EN Al_2O_3
MODIFICADA CON La Y Ce”**

PRESENTA:

Q. ADRIANA BONILLA SANCHEZ

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN QUIMICA
(AREA DE CATALISIS)**

ASESORA: DRA. GLORIA A. DEL ANGEL M.

22 DE JUNIO DEL 2001

MEXICO, D.F.

DEDICATORIA

A Dios por esta vida en la que me ha permitido llegar a una meta más, que se fundamenta en el conocimiento mismo de una pequeñísima parte de este mundo que esta lleno de grandes y maravillosas cosas.

A mis queridos padres Alejandra y Felipe por ser guías incomparables en mi vida, gracias por todo su amor y apoyo incondicional.

A mis hermanos: Felipe por contagiarme de ese gran entusiasmo que le caracteriza, a Alejandro por mostrarme que la lucha debe ser constante y a Mario David, el más pequeño, por estar siempre conmigo y por que en estos momentos representa el inicio de proyectos nuevos.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesora de tesis la Dra. Gloria A. Del Angel M., a quien expreso mi admiración por su dedicación y empeño en cada uno de los trabajos que realiza y a quien le agradezco el permitirme trabajar en el laboratorio de catálisis donde aprendí muchísimo durante la realización de este trabajo de investigación. Gracias por todo el apoyo brindado.

Al Dr. Ricardo Gómez R., entusiasta e incansable investigador, por compartir sus conocimientos e ideas para el mejor entendimiento de este trabajo y por todos los apoyos recibidos.

A los miembros del jurado: Dra. Virineya Bertin M. (UAM-I), Dr. Juan Navarrete (IMP) y la Dra. Gloria A. Del Angel M. (UAM-I), por sus brillantes aportaciones en la realización de esta tesis.

A mis compañeros y amigos de laboratorio: Blanca, Ma. Luisa, Yolanda, Emma, Vicente, Marcial, Juan, porque de alguna manera vivimos juntos el trabajo de cada uno y eso nos abre las puertas a nuevos conocimientos, a mi amigo Gilberto que aun en la distancia me anima a seguir adelante y a Mary por regalarme siempre palabras de aliento y por ser buena amiga.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt):

Por la beca-crédito (reg. 123804) otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Al proyecto Conacyt REF. 4132P-E

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

Responsable: Dra. Gloria A. Del Angel M.

Al proyecto FIES-96-30-III

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

Responsables: Dra. Gloria A. Del Angel M. UAM-I

Dr. Esteban López Salinas IMP

Al proyecto Conacyt REF. 33567-E

Título: “Combustión de compuestos orgánicos volátiles”

Responsable: Dra. Gloria A. Del Angel M.

INDICE

	Página
INTRODUCCION	7
OBJETIVOS	9
I. ANTECEDENTES	10
1.1 Alúmina modificada por La y Ce	10
1.2 Catalizadores Pt/alúmina y Pt-Sn/alúmina	12
1.3 Catalizadores metal-soportados en alúmina-Ce y alúmina-La	15
II. DESCRIPCION DE PROCESOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES	18
2.1 Preparación de soportes	18
2.1.1 Preparación de γ -Al ₂ O ₃	18
2.1.2 Preparación de γ -Al ₂ O ₃ con La al 1, 10 y 20%	19
2.1.3 Preparación de γ -Al ₂ O ₃ con Ce al 5%	19
2.2 Preparación de catalizadores	20
2.2.1 Preparación de catalizadores Pt/ γ -Al ₂ O ₃ con La y Ce	22
2.2.2 Preparación de catalizadores Pt-Sn/ γ -Al ₂ O ₃ con La y Ce por impregnación sucesiva	22
2.2.3 Preparación de catalizadores Pt-Sn/ γ -Al ₂ O ₃ con La y Ce por coimpregnación	23
2.3 Area específica	24
2.4 Resonancia Magnética Nuclear (Al^{27} MAS-RMN)	25
2.5 Difracción de rayos-X	26
2.6 Espectroscopía infrarroja	26
2.6.1 Espectroscopía FTIR de adsorción de piridina	28
2.6.2 Espectroscopía FTIR de adsorción de CO	29
2.7 Absorción atómica	31
2.8 Quimisorción de CO y titulación O ₂ -H ₂	32
2.9 Deshidrogenación de Ciclohexano	35

2.10 Microscopía Electrónica	37
2.11 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	39
2.12 Reformación de n-heptano	42
III. RESULTADOS Y DISCUSION	52
3.1 Caracterización de Soportes	52
3.1.1 Areas específicas	52
3.1.2 Difracción de Rayos-X	53
3.1.3 Resonancia Magnética Nuclear (Al^{27} MAS-RMN)	55
3.1.4 Espectroscopía FTIR de adsorción de piridina	58
3.2 Caracterización de Catalizadores	64
3.2.1 Absorción atómica	64
3.2.2 Espectroscopía FTIR de adsorción de CO	65
3.2.2.1 Catalizadores Pt/ γ - Al_2O_3 con La y Ce	66
3.2.2.2 Catalizadores Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 con La y Ce preparados por impregnación sucesiva y coimpregnación	67
3.2.3 Quimisorción de CO y titulación O_2 - H_2	71
3.2.4 Deshidrogenación de Ciclohexano	72
3.2.4.1 Catalizadores Pt/ γ - Al_2O_3 con La y Ce	72
3.2.4.2 Catalizadores Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 con La y Ce preparados por impregnación sucesiva y coimpregnación	73
3.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión	74
3.2.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	76
3.2.7 Reformación de n-heptano	80
IV. CONCLUSIONES	88
V. APENDICE	90
BIBLIOGRAFIA	99

INTRODUCCION

El estudio de catalizadores que aporten una mejor calidad de los productos que se generan en la reformación de las gasolinas ha sido el objeto de interés de la presente investigación. Asimismo se buscó disminuir o eliminar del proceso de reformación la producción de compuestos que resultan nocivos para la vida humana y el medio ambiente, como el benceno.

Con este fin, se seleccionó el estudio catalizadores Pt y Pt-Sn soportados en γ -alúmina, donde lo innovador del trabajo consiste en utilizar alúmina modificada con lantano y cerio, dadas las propiedades estabilizadoras que estos aditivos le confieren a la alúmina (que ya algunos investigadores han mostrado) y que prometen el mejoramiento de la actividad catalítica de estos catalizadores.

A lo largo de esta investigación y con ayuda de diferentes técnicas de caracterización como rayos-X, resonancia magnética nuclear del ángulo mágico (RMN-MAS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y espectroscopía infrarroja (IR), entre otras, fue posible conocer ciertos aspectos de la estructura de los catalizadores y obtener respuestas a ciertos comportamientos observados en el sistema, donde el lantano y el cerio son el principal indicador.

Por último debo mencionar que los resultados fueron bastante satisfactorios y que como en todo trabajo de investigación quedan caminos por recorrer.

La tesis comprende seis capítulos. En el capítulo uno, titulado antecedentes, se encuentran una serie de resúmenes sobre diversos aspectos, derivados de estudios realizados por otros investigadores, con relación a alúminas modificadas con lantano y cerio así como de catalizadores que utilizan estas alúminas como soportes de metales, específicamente de Pt y Pt-Sn.

En el capítulo dos, se describen los procesos experimentales que se llevaron a cabo en la preparación de los soportes y de los catalizadores preparados por las técnicas de impregnación sucesiva y coimpregnación. Además, se proporciona una descripción teórica de cada una de las técnicas empleadas para la caracterización de los mismos, así como de los

procedimientos llevados a cabo en el laboratorio para tal efecto.

El capítulo tres que corresponde a resultados y discusión, se divide en dos secciones. La primera de ellas presenta la caracterización de los soportes alúmina, alúmina-La y alúmina-Ce; incluye varios apartados que corresponden a cada una de las técnicas de caracterización empleadas, y en los que se muestran los resultados de tales estudios así como la discusión de los mismos. La segunda sección contiene la caracterización de los catalizadores Pt y Pt-Sn soportados en alúmina, alúmina-La y alúmina-Ce; de manera similar se divide en apartados que muestran los resultados generados con las técnicas de análisis y su respectiva discusión.

En el capítulo cuatro, se presentan una serie de conclusiones que muestran los hallazgos globales del sistema estudiado.

Se incluye un apéndice en el que se encuentran gráficas de distribución de tamaño de partícula, fotografías obtenidas con microscopía electrónica de transmisión y gráficas de selectividad en las cuales se observan las preferencias de cada catalizador hacia la formación de ciertos productos en la reformación de n-heptano.

Por último se presenta la bibliografía que fue consultada para el apoyo de esta investigación.

OBJETIVO GENERAL:

Evaluar el comportamiento catalítico en la reformación de n-heptano de catalizadores Pt-Sn preparados por las técnicas de impregnación sucesiva y coimpregnación, utilizando como soporte gamma-alúmina modificada por lantano y cerio, con el fin de obtener mayor selectividad hacia productos de alto octanaje y disminuir la producción de benceno.

OBJETIVOS ESPECIFICOS:

1. Determinar los cambios estructurales y propiedades químicas que adquiere el soporte por la adición de La y Ce, mediante técnicas de caracterización como difracción de rayos-X, área específica por el método BET (Brunauer, Emmet y Teller), RMN-MAS y espectroscopía IR por adsorción de piridina.
2. Caracterización de catalizadores Pt-Sn en soportes modificados por La y Ce con el fin de conocer cuáles son las interacciones presentes, metal-soporte, metal-metal y cómo estas se ven modificadas por el método de preparación y por la cantidad de La y Ce adicionados.
3. Efectuar reformación de n-heptano (número de octano igual a cero) con el objeto de determinar si se obtiene mayor selectividad hacia productos de alto octanaje con la adición de La y Ce en los catalizadores.

I. ANTECEDENTES

1.1 *Alúmina modificada por La y Ce.*

La alúmina con alta área superficial y una abierta porosidad es ampliamente usada como soporte de metales. Las propiedades mencionadas de este soporte son las más importantes debido a que permite una alta dispersión del metal catalítico. La alúmina se utiliza, entre otras opciones, como soporte en catalizadores para procesos de reformación con el fin de incrementar el número de octanos de componentes de gasolinas y en procesos de hidrotratamiento para remover azufre, nitrógeno, y otras impurezas indeseables de fracciones de petróleo. Las principales causas de la pérdida de actividad catalítica de metales soportados son el depósito de coque y la pérdida de dispersión metálica (1).

A pesar de las buenas características que presenta la γ -alúmina, se ha observado sinterización del metal soportado cuando se utiliza a altas temperaturas y también cuando existen procesos exotérmicos, lo que conlleva a una pérdida del desempeño óptimo del catalizador. Por otra parte, se ha mostrado que este fenómeno es causado parcialmente por sinterización del soporte, en este caso alúmina (2,3), en la cual se promueve la transformación en corundum (α -alúmina) cambiando la superficie activa y produciendo una estructura de baja área superficial que a su vez genera una modificación en las partículas de metal dispersas (4).

Se han encontrado un gran número aditivos que mejoran las características de la alúmina y que generan un efecto inhibitorio de la sinterización y transformación de fase de la gamma-alúmina mejorando así su estabilidad térmica, por ejemplo SiO_2 , BaO , CeO_2 , La_2O_3 (1,2,5-8). Incluso se ha encontrado que algunos de estos aditivos mejoran las características de dureza, las temperaturas de transición y la durabilidad química en vidrios que consisten de aluminio-silicatos (9).

En el caso específico del lantano y el cerio, se han desarrollado diversos estudios para determinar cuáles son las especies o el tipo de interacciones que se generan para dar mayor estabilidad al soporte. En lo que se refiere al lantano, Schaper et.al (3) y Oudet et.al (5, 7) encontraron por medio de resonancia electrónica de spin (E.S.R. por sus siglas en inglés) y espectroscopía ultravioleta visible (UV) respectivamente, que la especie responsable de la estabilización del soporte es el aluminato de lantano, LaAlO_3 , el cual se

concentra en sitios superficiales que poseen una alta acidez Lewis (aristas o esquinas) donde forman microdominios que obstaculizan el rearrreglo estructural que conduce a α -alúmina. Oudet y col. (7) concluyen que la alúmina de transición se estabiliza por interacciones superficiales con un óxido tipo perovskita, LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). La fuerza de interacción entre LnAlO_3 y Al_2O_3 que da la estabilidad, podría ser resultado de analogías estructurales entre estos dos óxidos considerados como empaquetamientos de oxígeno fcc.

Técnicas como espectroscopía Raman (10) y microscopía electrónica revelan importantes diferencias desde el punto de vista de morfología y cristalinidad. La alúmina dopada aparece estructuralmente menos organizada que la alúmina pura, aun después de tratamientos a alta temperatura (7). De igual manera se ha encontrado que la presencia de lantano sobre la superficie de alúmina promueve la homogeneidad inicial de repartición metálica y la estabilidad térmica de la dispersión de cristalitos de platino en alta temperatura (900°C) (7).

En alúmina preparada por el método sol-gel, con adición de lantano y cerio, se ha encontrado un aumento en la acidez Lewis y una mejoría en la estabilidad de estos sitios (11) además, caracterización por XPS y rayos-X parecen apuntar hacia la formación de la especie LaAlO_3 que ha sido ampliamente mencionada como la causa de la estabilidad en la alúmina (12).

Cuando el promotor que se adiciona al soporte es el cerio, ocurre segregación de CeO_2 en la superficie si es tratado a altas temperaturas (11). “Se sabe que bajos contenidos de ceria dan la mejor promoción en estabilidad térmica de alúmina mientras que altas concentraciones no son efectivas. La presencia de alúmina induce sobre ceria un incremento en acidez de los sitios superficiales Ce^{4+} , como es detectado por experimentos de adsorción de CO; y la presencia de ceria induce en la red de alúmina una textura de poro alterada y un incremento en la acidez fuerte de Lewis.

El uso de Ce en los catalizadores se debe principalmente al efecto benéfico de las interacciones entre metales preciosos y ceria así como a la actividad del acoplamiento redox $\text{Ce}^{\text{IV}}-\text{Ce}^{\text{III}}$ con su habilidad para cambiar de Ce^{IV} (CeO_2) bajo condiciones oxidantes a

Ce^{III} (Ce_2O_3) bajo condiciones reductoras y viceversa.

También ha sido mostrado que la ceria incrementa la estabilidad térmica del soporte; promueve reducción y oxidación del metal noble; almacena y libera oxígeno, hidrógeno y sulfuro; forma huecos en su superficie y en su estructura interna; y forma compuestos intermetálicos M-Ce.

El óxido de cerio tiene la estructura de fluorita (CaF_2) que consiste de un arreglo cúbico cercanamente empaçado de átomos de metal con todos los huecos tetraédricos ocupados con oxígeno. En bajas cargas de CeO_2 , se ha detectado formación de CeAlO_3 por XPS y Raman; las características a baja temperatura son, por lo tanto, asignadas a la reducción de oxígenos superficiales. Para $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, la presencia del metal incrementa la velocidad de formación de aluminato de cerio CeAlO_3 (efecto sinérgico).

Una estimación cuantitativa de consumo de hidrógeno indica que tanto más baja la carga de CeO_2 , tanto más alto el porcentaje de reducción de CeO_2 en el rango de temperatura de 800-1200K” (13).

1.2 Catalizadores Pt/ alúmina y Pt-Sn/ alúmina

El sistema Pt-Sn soportado en alúmina puede ser obtenido usando la técnica sol-gel, impregnación, dispersión átomo metal solvatado (SMAD), por química superficial de organometálicos y reacciones de óxido-reducción de superficies, entre otros. Se ha establecido que la interacción entre platino y estaño se obtiene preferencialmente con estas últimas técnicas (14-15). Sin embargo, con la técnica de coimpregnación es también posible obtener una interacción entre ambos metales aunque en menor proporción; por la técnica de impregnación sucesiva la interacción se obtiene por calcinación a temperaturas mayores a 500°C, además de que la presencia de platino favorece la reducción de estaño (16).

La adición de un segundo metal como el Sn tiene un efecto benéfico sobre el comportamiento de catalizadores de reformación Pt/ Al_2O_3 mejorando la selectividad y estabilidad del sólido (17). En reformación de n-heptano la introducción del estaño tiende a mejorar la selectividad hacia deshidrogenación, aromatización, y disminuye la formación de coque además de que se ha observado que incrementa la selectividad hacia productos de isomerización (18). En la reacción de n-heptano a 500°C realizada por Bacaud et.al. (19),

reportan que las diferencias entre catalizadores Pt y Pt-Sn son una disminución de cracking en un factor de 2 y un incremento de isomerización y ciclización.

De acuerdo a lo anterior el Sn puede modificar la selectividad y estabilidad del Pt al producirse los siguientes efectos (20):

- a) Efecto de “ensamble”. El estaño disminuye el número de átomos vecinos en la partícula de platino y de esta manera divide la superficie del platino en grupos de átomos más pequeños lo que impide la adsorción de moléculas de hidrocarburos (que requieren grandes grupos de átomos de Pt) sobre la superficie; por lo tanto se reduce la hidrogenólisis y la desactivación por depósitos de coque.
- b) Efecto electrónico. El estaño puede inducir ciertos cambios en la densidad electrónica de los átomos de Pt lo cual ejerce influencia en el proceso de adsorción-desorción en una reacción catalítica.

En otras investigaciones, por medio de espectroscopía Mössbauer se ha determinado la presencia de aleaciones Pt-Sn, especies aniónicas Sn(IV) y Sn(II) y altos contenidos de platino sin alear. Estudios similares se han realizado con ayuda de la reducción a temperatura programada –TPR- (21), XPS (22,23) y microscopía electrónica de transmisión –TEM- (14) obteniéndose conclusiones similares en los que también se plantea una interacción entre Pt y SnO_x donde el óxido es estabilizado por el soporte (generalmente alúmina). El efecto de estaño sobre γ -Al₂O₃ debe ser visualizado como un promotor de las propiedades del soporte, particularmente de la habilidad para transportar especies quimisorbidas desde la superficie de Pt. El Sn también actúa como un veneno de los sitios ácidos del soporte alúmina, conduciendo a una reducción del craqueo. El modelo “egg-shell” asume que el estaño está localizado sobre la superficie del soporte en la forma de un aluminato de estaño, con propiedades distintas a las del óxido de estaño, y que las propiedades alteradas del platino se deben a la influencia de esta superficie (24).

El cloro es un componente esencial de los catalizadores de reformación pues mantienen su actividad, respecto a un catalizador no clorado, aun con la presencia de azufre o sin ella (25). La importancia del cloro también radica en el hecho de que mejora la

dispersión de los cristalitas de metal en catalizadores Pt/alúmina (26, 27) lo cual promueve una mejor selectividad hacia productos de deshidrogenación como se ha visto en la aromatización de ciclohexano (28).

En una reacción de reformación, además de los procesos que se llevan a cabo para la obtención de los diversos productos (deshidrociclización, isomerización, etc.) también hay reacciones que son poco favorables como es el caso de la deposición de coque que sufren el metal y la función ácida del soporte. Este depósito de coque conduce a cambios en la selectividad, tales como la disminución en hidrogenólisis e isomerización (29) observada en catalizadores Pt/alúmina-Cl y Pt-Ge/alúmina-Cl. Por otro lado en catalizadores Pt-Sn/alúmina se ha encontrado una mayor resistencia a la contaminación de los sitios metálicos por coque, que en el catalizador Pt/alúmina (30)

Otro de los factores que posiblemente afectan la actividad catalítica es el fenómeno de “spillover” que implica una fuerte adsorción de hidrógeno aparentemente entre el metal y el soporte. Con ayuda de TPD de hidrógeno, entre otros estudios, se ha propuesto que la actividad de hidrogenólisis se incrementa con el incremento en la cantidad de hidrógeno que experimenta “spillover” (31, 32).

Por otro lado, la espectroscopía infrarroja (IR) de adsorción de CO provee información sobre la morfología de la partícula de metal, de esta manera se ha demostrado que según el tratamiento térmico se puede ir de una partícula tridimensional a una partícula plana puesto que generan cambios en la frecuencia de vibración del CO (33).

El espectro IR de adsorción de CO sobre platino soportado presenta picos en la región de 2040-2090 cm^{-1} que son atribuidos a CO lineal, esto es, CO enlazado a un átomo de platino, y picos en la región de 1780-1860 cm^{-1} que se atribuyen a CO puente, esto es, CO enlazado a más de un átomo de platino (34, 35).

Variaciones en la frecuencia de vibración CO/Pt se explican con base al grado de recubrimiento de la superficie metálica por moléculas de CO (36), a efectos de la temperatura a la que se realiza la adsorción (35), a la temperatura de reducción del metal que puede originar cambios en la morfología de la partícula (33, 37) y a la presencia de

interacciones con otro metal y también a la interacción con otras moléculas adsorbidas en el catalizador. Por ejemplo, cuando moléculas electrodonadoras tales como aminas, fosfinas e isocianuros reaccionan con CO quimisorbido, su frecuencia de vibración disminuye y, este cambio es atribuido a la disminución de la fuerza del enlace C-O. El modelo de Blyholder propone que moléculas electrodonadoras ceden un electrón al metal y entonces a los orbitales $2\pi^*$ de antienlace del CO, disminuyendo así la fuerza del enlace C-O. Los halógenos reaccionan con algunos complejos carbonílicos mediante una reacción llamada “adición oxidativa”, en la cual los átomos de metal son oxidados y como consecuencia disminuye la retrodonación del metal a los orbitales de antienlace de CO, aumentando la frecuencia de vibración. En los complejos de platino $(PtX_2(CO))_2$ donde el estado formal de oxidación del platino es +2, la frecuencia de vibración del CO está en 2146 cm^{-1} (38).

En catalizadores bimetálicos Pt-Sn, las bandas correspondientes a vibración CO/Pt aparecen en frecuencias cercanas a 2063, 2075 y una en 2000 cm^{-1} que se asigna a Pt que interactúa fuertemente con alúmina (39, 40). La presencia del segundo metal genera una disminución en la frecuencia de CO linealmente enlazado. Este efecto, antes que suponer es de naturaleza electrónica, principalmente es generado por la dilución de átomos de Pt por el segundo metal, disminuyendo así el acoplamiento dipolo-dipolo (efecto geométrico). En otras investigaciones se ha registrado un aumento en la frecuencia de vibración CO/Pt cuando el Sn se encuentra en un catalizador Pt/alúmina, sin embargo, en este caso el efecto es generado por la presencia de Cl. En este aparece una banda en 2118 cm^{-1} asignada a CO sobre PtO_2 , y dos bandas adicionales en 2162 y 2142 cm^{-1} que son típicas de complejos de platino-cloro ligados a una molécula de CO (41).

1.3 Catalizadores metal-soportados en alúmina-Ce y alúmina-La

Debido a los efectos de promoción que genera la adición de CeO_2 y La_2O_3 a catalizadores metal-soportados, se han publicado una amplia variedad de estudios. A continuación se presentan pequeños resúmenes sobre las aportaciones principales al respecto.

Generalmente estos catalizadores se preparan por impregnación sucesiva a humedad incipiente del soporte con cerio y metales preciosos (utilizando sales de nitratos o cloruros)

seguido por secado y calcinación. La presencia de iones cloruro, residuales de la preparación del catalizador, aumentan la estabilidad del cerio en un bajo estado de oxidación con la formación de un oxiclورو CeOCl (42, 43). No es necesaria la presencia de un metal noble para la formación de CeOCl , sin embargo, facilita la reducción superficial de CeO_2 a bajas temperaturas y favorece la aparición del oxiclورو (44).

La adición de Ce resulta en una razonable estabilización de la dispersión del Pt arriba de temperaturas de 700 y 800°C, comparada con Pt/alúmina. Esto es probablemente el resultado de interacciones Pt-Ce las cuales bloquean el platino sobre la superficie evitando su sinterización, al formarse el complejo superficial $\text{Pt}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Ce}^{4+}$. Estudios con microscopía electrónica (45, 46) muestran que la partícula de forma cúbica que presenta el platino tiene vértices agudos cuando el cerio no está presente; cuando el cerio se incorpora, los vértices adquieren una forma redondeada y se observan más defectos en las partículas. Adicionalmente se encuentra que el platino se oxida en presencia de Ce a Pt^{-2} cuando se calienta en presencia de O_2 . La presencia del cerio estabiliza el óxido de Pt formado y la pérdida de Pt debida a volatilización del óxido disminuye.

Shyu y Otto (47) encontraron una fuerte interacción entre Pt y CeO_2 bajo condiciones oxidantes a 800°C dando como resultado formación de Pt^{2+} en la superficie en forma de PtO que interactúa preferencialmente con CeO_2 ; con un posterior tratamiento reductor a 500°C el Pt es reducido a Pt^0 y la ceria permanece sin cambio.

Un estudio de TPR de CO revela la disminución de la temperatura de reducción de la superficie de CeO_2 cuando el platino es adicionado a ceria soportada. Se dice que el platino actúa como un catalizador de la reducción de oxígenos superficiales del CeO_2 que está próximo a platino (48).

En otros estudios se mencionan los diferentes efectos del dióxido de cerio en reacciones involucradas en el control de contaminación por automóviles, pues su capacidad para almacenar y proporcionar oxígeno da lugar a la conservación de altas conversiones. En oxidación de CO por oxígeno se han probado catalizadores Pt/alúmina y Pt-ceria/alúmina

obteniéndose una mayor reactividad en el catalizador con ceria siempre que haya recibido un pretratamiento de reducción; si el pretratamiento consiste de una oxidación se encuentra que su comportamiento es similar a Pt/alúmina (49-51). Los sitios localizados en la interfase parecen ser particularmente efectivos en la promoción de actividad, en oxidación de CO, bajo condiciones débilmente oxidantes y estequiométricas. Una desventaja es que CeO₂ también promueve la fácil oxidación de metales finamente divididos como Pt, Pd y Rh en un medio oxidante, dando complejos superficiales metal-oxígeno los cuales son menos activos que los metales reductores.

El sistema Pd soportado en CeO₂ también ha mostrado una alta y sostenida selectividad en la hidrogenación catalítica de dióxido de carbono, en la cual se generan químicos importantes como el metanol además de ser una de las tecnologías de reciclaje más prometedoras de CO₂ emitido (52).

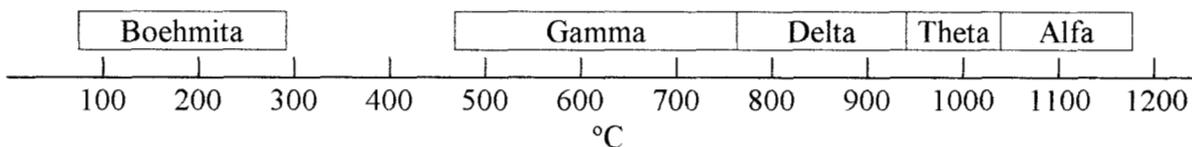
Algunos estudios en catalizadores de Pd soportado en Al₂O₃-La₂O₃ preparados por sol-gel encuentran un mejoramiento de la actividad en la reducción de NO. Este efecto promotor, como sugieren los autores, podría estar relacionado a hidrógeno “spillover” en el soporte y también a la facilidad de reducción del lantano, pues fue observado un mayor consumo de hidrógeno que el requerido para completar la reducción de PdO (12). Adicionalmente catalizadores de Pt y Pt-Rh soportados en alúmina dopada con lantano también exhiben una importante actividad catalítica en reducción de NO_x y en la oxidación de monóxido de carbono e hidrocarburos; mediante el uso de microscopia electrónica se ha encontrado evidencia de que la presencia de lantano promueve la repartición homogénea del metal así como la estabilidad térmica de la dispersión de los cristalitas de platino (51).

II. DESCRIPCIÓN DE PROCESOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 PREPARACIÓN DE SOPORTES

La alúmina es obtenida por precipitación de soluciones acuosas que contienen iones Al^{3+} . El precipitado es una sustancia gelatinosa que contiene pequeños cristales de boehmita a partir de la cual y con una variedad de tratamientos térmicos se obtienen diferentes clases de alúmina.

Las fases de alúmina que son relevantes en este trabajo son la γ -alúmina y la α -alúmina. La γ -alúmina se obtiene por calcinación de boehmita en un rango de temperaturas de 500 a 700 °C; la α -alúmina se obtiene también por calcinación de boehmita o subsecuente calentamiento de γ -alúmina hasta temperaturas de alrededor de 1100°C donde es completamente anhidra y de baja área superficial. El siguiente diagrama indica los rangos de temperatura en que se forman las diferentes fases de la alúmina cuando se parte de una boehmita.



Es de importancia mencionar que la γ -alúmina consiste de un arreglo cúbico cercanamente empacado (tipo espinela), esquemáticamente ABCABC, en el cual hay espacios octaédricos y tetraédricos donde se pueden acomodar los cationes. La α -alúmina tiene un arreglo hexagonal cercanamente empacado, ABAB, en el que los cationes ocupan huecos octaédricos. (53, 54)

2.1.1 Preparación de $\gamma-Al_2O_3$

La gamma-alúmina se obtuvo mediante la calcinación de boehmita Catapal-B, en este proceso la boehmita es colocada en un reactor de lecho fijo por el cual se hace pasar

un flujo continuo de aire de $1\text{cm}^3/\text{s}$. El reactor a su vez se encuentra en un horno en el cual se lleva a cabo la calcinación, a una temperatura de 500°C (a esta temperatura se obtiene la fase γ -alúmina) durante cuatro horas.

Este soporte será identificado en lo sucesivo como:

A, es decir, γ -alúmina

2.1.2 Preparación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con La al 1, 10 y 20%

El lantano es incorporado a la boehmita, mediante impregnación, con una solución acuosa de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La elaboración se realiza en un rotavapor empleando el siguiente proceso:

La boehmita se coloca en el matraz de bola con una pequeña cantidad de agua y se agita unos minutos para que se mezclen. Por otra parte, la cantidad necesaria de sal para obtener el porcentaje en peso requerido de lantano, se disuelve en la cantidad mínima de agua; esta solución se agrega a la boehmita y se deja en agitación durante 3 horas, pasado este tiempo y con ayuda de un baño de agua a 60°C , es evaporada con vacío el agua restante, hasta sequedad.

Posteriormente se seca en una estufa a 120°C durante 12 horas.

Al realizar un análisis termogravimétrico a la boehmita impregnada con La se observó que a 650°C se tenía la formación de la fase gamma de la alúmina, por tal motivo se calcina a una temperatura de 650°C en flujo de aire de $1\text{cm}^3/\text{s}$ durante 24 h.

Estos soportes serán identificados como:

ALa1, es decir, alúmina con 1% de La

ALa10, es decir, alúmina con 10% de La y

ALa20, es decir alúmina con 20% de La.

2.1.3 Preparación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con Ce al 5%

El cerio se incorpora a la boehmita mediante impregnación con una solución acuosa

de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. El porcentaje de cerio en el soporte es del 5% en peso y se calcina a una temperatura de 650°C (la temperatura de calcinación surge nuevamente del estudio termogravimétrico que se le realizó al soporte) en flujo de aire de $1\text{cm}^3/\text{s}$ durante 24 h.

Este soporte se identificará como:

ACe5, es decir, alúmina con 5% de Ce

2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Existe una gran cantidad de literatura empírica acerca de la preparación de catalizadores metálicos soportados. Muchas combinaciones de metal y soporte son posibles y los catalizadores pueden ser preparados por diferentes técnicas, por ejemplo, impregnación, adsorción de solución y coprecipitación. Con base a esto la actividad catalítica puede ser sensible a detalles como concentración de la solución, tiempo de contacto, lavado y método de reducción.

Cuando un soporte poroso es adicionado a una solución que contiene el compuesto del metal activo en agitación, fuerzas capilares de tal vez varios cientos de atmósferas atraen el líquido en los poros y los componentes activos pueden ser adsorbidos sobre las paredes del poro.

La eliminación del solvente por evaporación, concentra la solución impregnada a un punto donde se inicia la cristalización de la sal del metal.

Cuando se preparan catalizadores, se involucra la elección de un compuesto metálico que es colocado sobre el soporte y reducido al metal.

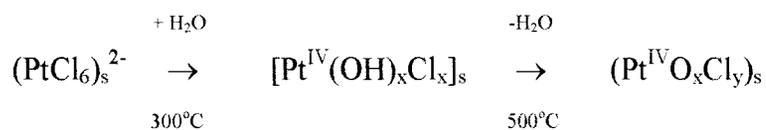
Los factores que involucran la selección de un compuesto metálico son, la disponibilidad de compuestos solubles y la razonable solubilidad en agua. Sales como H_2PtCl_6 o $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ resultan adecuadas cuando el metal a depositar es el platino. El compuesto debe ser fácilmente adsorbido; la adsorción muy fuerte puede ser una desventaja, haciendo que la distribución sea difícil de alcanzar y compuestos débilmente adsorbidos pueden ser lavados y perderse. La subsecuente movilidad durante el secado, calcinación y reducción es también una consideración para el control del tamaño del cristalito. El compuesto del metal adsorbido debe ser fácilmente reducido al metal (55, 56).

II. Descripción de procesos y técnicas experimentales

Los catalizadores industriales Pt/Al₂O₃ son principalmente preparados por impregnación de gamma o eta alúmina con una solución acuosa de H₂PtCl₆. Con el fin de que haya suficiente dilución, la impregnación procede como un verdadero proceso de adsorción. El ion (PtCl₆)²⁻ es adsorbido sobre sitios ácidos de la alúmina hasta que el equilibrio es alcanzado. El número de aniones adsorbidos es del mismo orden de magnitud que el número de grupos hidroxilo por cm². Lo anterior indica una interacción química directa con grupos funcionales en la superficie.

Si además la impregnación se realiza utilizando una solución de HCl, damos lugar a una adsorción competitiva entre Cl⁻ y (PtCl₆)²⁻. El dianión es adsorbido rápidamente en la superficie del soporte y se propicia la formación de grandes cristales; esto es superado con la adición de HCl, la adsorción se hace más lenta y resulta en platino altamente disperso. Cuando se usa HCl se incrementa la penetración de la sal y simultáneamente el cloro es adicionado al soporte como componente activo el cual aumenta la función ácida de los catalizadores.

Después de la impregnación las muestras son usualmente secadas y calcinadas en temperaturas de cerca de 500°C y según Lietz se propone el siguiente esquema de reacción:



donde el índice *s* denota la formación de una superficie compleja con la alúmina. Las reacciones propuestas son un intercambio de ligando hidrolítico en temperaturas medias y una deshidratación en 500°C. El complejo formado en alta temperatura podría tener la fórmula [Pt^{IV}O₂Cl₂]²⁻_s siendo doble coordinado por alúmina.

En el presente trabajo se prepararon catalizadores monometálicos con 0.5% en peso de platino utilizando como soporte γ -alúmina y aditivos como lantano y cerio.

También se prepararon catalizadores bimetálicos en una relación 50-50 molar de Pt-Sn; para ello se tomó como base un 0.5% en peso de platino dando lugar al requerimiento del 0.3% en peso de estaño. El soporte utilizado es γ -alúmina y de igual manera involucra como aditivos a cerio y lantano. Los procedimientos de preparación se presentan en las secciones siguientes.

2.2.1 Preparación de catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ con La y Ce

El platino es incorporado al soporte mediante impregnación, con una solución acuosa de H₂PtCl₆.6H₂O en el proceso siguiente:

1. Se coloca el soporte en un matraz redondo y se agrega un volumen de 50-70 ml de una solución de ácido clorhídrico 0.001M. Como anteriormente se mencionó el soporte puede ser alúmina (A), alúmina-lantano (ALa1, ALa10 o ALa20) o alúmina-cerio (ACe5).
2. Se agita media hora en un rotavapor.
3. Se toma la cantidad necesaria de sal de platino para obtener una composición de 0.5% en peso de platino, en el catalizador, y se disuelve en la solución ácida requerida.
4. Se agrega, a la mezcla de alúmina, la solución con platino y se deja mezclar durante 3h en el rotavapor.
5. Después de ese tiempo se calienta a 60°C en un baño de agua y con agitación, mientras se permite la completa eliminación de la humedad con vacío.
6. Posteriormente se seca en la estufa a 120°C durante 24h.
7. Se calcina a 500°C durante 4h con flujo de aire a 60cm³/min.
8. Se reduce a 500°C durante 5h con flujo de hidrógeno a 60cm³/min.

Los catalizadores obtenidos se identifican con los siguientes nombres, en los que se indican el metal presente y el soporte utilizado:

Pt-A
Pt-ALa1
Pt-ALa10
Pt-ALa20
Pt-ACe5

2.2.2 Preparación de catalizadores Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ con La y Ce por impregnación sucesiva

En este proceso se utilizan los catalizadores monometálicos ya calcinados, que fueron preparados con soportes modificados con lantano, cerio y sin aditivo, y se utiliza SnCl₄.5H₂O como precursor del estaño. El proceso es como sigue:

1. Se disuelve en HCl 0.001M la cantidad de sal necesaria para obtener una composición

del 0.3% en peso de Sn en el catalizador.

2. Se pone la cantidad necesaria del catalizador monometálico calcinado, en una solución de HCl 0.001M.
3. Se adiciona la solución de estaño y se agita durante 5 minutos.
4. Posteriormente se calienta a 60°C en un baño de agua y con agitación, mientras se permite la completa eliminación de la humedad con vacío.
5. Se deja en una estufa a 120°C durante 24 horas.
6. Se reduce a 500°C durante 6h con flujo de hidrógeno de 60cm³/min.

Finalmente cada catalizador es etiquetado con un nombre en el cual se indican los metales que están presentes, el soporte y la técnica de preparación que por referirse a impregnación sucesiva lo abreviamos como **IS**. Los nombres son los siguientes:

PtSn-A-IS
PtSn-ALa1-IS
PtSn-ALa10-IS
PtSn-ALa20-IS
PtSn-ACe5-IS

2.2.3 Preparación de catalizadores *Pt-Sn/γ-Al₂O₃* con *La* y *Ce* por coimpregnación

El proceso de preparación es similar al de impregnación sucesiva, de igual manera se utilizan los soportes modificados y sin modificar en cada caso; sólo se realizan algunos cambios:

1. Se disuelven la cantidad de sal necesaria para obtener una composición en el catalizador del 0.3% en peso de Sn y la cantidad de sal necesaria para tener un 0.5% en peso de Pt, en HCl 0.001M por separado.
2. Se mezcla la cantidad necesaria de alúmina en HCl 0.001M
3. Se adicionan simultáneamente las soluciones conteniendo el estaño y el platino a la mezcla de alúmina y se agita durante 3h en el rotavapor.
4. Posteriormente se continúa la agitación y se evapora a sequedad con vacío en un baño de agua a 60°C.
5. Se deja en una estufa a 120°C durante 24h.
6. Se calcina a 500°C durante 4h en flujo de aire a 60cm³/min.

2.4 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN-MAS Al²⁷)

La resonancia magnética nuclear de sólidos explota la interacción de momentos magnéticos nucleares con ondas electromagnéticas en la región de radio frecuencia. En el experimento una muestra sólida cristalina o amorfa es colocada en un campo magnético externo muy fuerte (1-14 Tesla) y se irradia con pulsos intensos de radio frecuencia en un rango de frecuencias requerido para excitar un núcleo atómico específico del estado magnético basal a un estado más alto. Cuando el núcleo regresa a su estado basal la muestra emite una señal de radio en la frecuencia de excitación, la cual es detectada por inducción electromagnética y transformada de Fourier que genera una gráfica de intensidad contra frecuencia. El espectro obtenido identifica la presencia del átomo y su relativa concentración (respecto a un estándar) y es un sensible indicador de propiedades estructurales y enlace químico. Puede servir para identificación de fase como para la caracterización de enlaces locales en materiales desordenados (58).

La técnica de RMN-MAS (Magic Angle Spinning NMR) es efectiva para estudiar núcleos con espín de un medio tal como ²⁹Si. Sin embargo, para núcleos cuadrupolares tales como ²⁷Al, anchos espectros de interacciones cuadrupolares anisotrópicas de segundo orden no pueden ser eliminadas con RMN-MAS.

El uso de RMN-MAS es una herramienta útil para comprender la estructura de sólidos y de esta manera entender los cambios generados por la introducción de promotores. La distinción entre aluminio coordinado en forma tetraédrica y octaédrica se muestra claramente usando ²⁷Al MAS-NMR (por sus siglas en inglés). El aluminio octaédrico aparece entre 0 y 10 ppm, mientras que aluminio tetraédrico aparece entre 60 y 70 ppm (59-62).

Parte experimental.

El análisis se llevó a cabo en un BRUKER ASX300 equipado con un probe CPMAS de 4 mm, a temperatura ambiente y 12 KHz.

2.5 DIFRACCION DE RAYOS-X

En difracción de rayos-X un haz colimado de rayos-X, con longitud de onda de aproximadamente 0.5-2 Å, incide sobre una muestra y es difractado por las fases cristalinas presentes de acuerdo a la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

Donde, d es el espacio entre planos atómicos en la fase cristalina.

La intensidad de los rayos-X difractados es medida como una función del ángulo de difracción 2θ y la orientación de la muestra. Este patrón de difracción es utilizado para identificar las fases cristalinas de la muestra y para medir sus propiedades estructurales.

Esta técnica también puede determinar espesor de la capa y arreglos atómicos en materiales amorfos y multicapas (58).

Difracción de rayos-X es útil en la determinación de la estructura cristalográfica del interior de materiales catalíticos; también es ampliamente usado para la caracterización de metales y aleaciones. A partir de los patrones de difracción de rayos-X, se pueden determinar con gran exactitud los espaciamentos para los diferentes planos cristalográficos en un metal o aleación. Uno puede determinar todas las fases presentes en un sólido al comparar el patrón de difracción desconocido con patrones conocidos de metales, aleaciones y demás sólidos.

Parte experimental.

El equipo utilizado fue un difractómetro marca SIEMENS D500 con ánodo de Cu y monocromador de haz secundario con sistema computarizado. La determinación del compuesto se hizo con referencia a tarjetas 10-0425, 40-1284 y 43-1002 que corresponden a γ -alúmina, óxido de lantano (La_2O_3) y cerianita (CeO_2) respectivamente, según archivo JCPDS.

2.6 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La aplicación más común de espectroscopía en catálisis es identificar especies adsorbidas y estudiar la forma en la cual estas especies son quimisorbidas sobre la

II. Descripción de procesos y técnicas experimentales

superficie del catalizador. El espectro infrarrojo de moléculas prueba adsorbidas tales como CO y NO dan información importante sobre los sitios de adsorción que están presentes sobre el catalizador (63).

Vibraciones en moléculas o en la red del sólido, son excitadas por la absorción de fotones en el caso de espectroscopia infrarroja. Las frecuencias vibracionales se incrementan con el aumento en la fuerza del enlace y en masa de los átomos que vibran.

La radiación infrarroja se compone de tres categorías, como se observa en la tabla 2.1 la región media del infrarrojo es la que para este tipo de estudios resulta de interés.

En este análisis la muestra consiste de 10-100mg de catalizador, comprimidas en forma de pastilla circular de 1cm^2 de diámetro y unas décimas de milímetro de espesor. La espectroscopia IR de transmisión puede ser aplicada si el interior del catalizador absorbe débilmente como es el caso de óxidos utilizados como soportes que responden a frecuencias arriba de 1000 cm^{-1} , mientras que catalizadores soportados en carbón no pueden ser medidos en modo de transmisión. Otra condición es que las partículas del soporte deben ser más pequeñas que la longitud de onda de la radiación IR, o de otra manera la pérdida de señal llega a ser importante.

Tabla 2.1 Clasificación de radiación infrarroja

<i>Región</i>	<i>Longitud de onda (μm)</i>	<i>Número de onda (cm^{-1})</i>	<i>Detección</i>
<i>Infrarrojo</i>	1000-1	10-10,000	
<i>Lejana</i>	1000-50	10-200	Vibraciones de celda
<i>Media</i>	50-2.5	200-4000	Vibraciones moleculares
<i>Cercana</i>	2.5-1	4000-10,000	Sobretonos

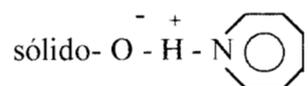
En la actualidad el tipo de equipos que se utilizan son los espectrómetros infrarrojos con Transformada de Fourier (FTIR). Estos aparatos cuentan con componentes ópticos que pueden ser hechos de NaCl (transparente de 650-4000 cm^{-1}), KBr, el cual es transparente a partir de 400 cm^{-1} o CsI cuya transparencia inicia en 200 cm^{-1} . La fuente es usualmente un filamento de cerámica térmicamente estabilizado que opera alrededor de 1500K. El detector en análisis de rutina es el sulfato triglicina deuterio o detector DTGS (63).

En el experimento infrarrojo, la intensidad de un haz de radiación infrarroja es medida antes (I_0) y después (I) de que interactúa con la muestra como una función de la frecuencia de luz, de tal manera que el espectro infrarrojo es una gráfica de I/I_0 contra frecuencia (58).

2.6.1 ESPECTROSCOPIA FTIR DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA

La determinación de la acidez Brönsted y acidez Lewis en el sólido se hace por medio de la adsorción de un compuesto que adquiere comportamiento anfótero es decir, ácido o base según el medio en el que se encuentre. La molécula que en general se utiliza para determinar acidez total (Lewis y Brönsted) es la piridina.

Cuando la piridina se adsorbe sobre un sitio Brönsted se tiene la siguiente especie:



Cuando la piridina se adsorbe sobre un sitio Lewis se tiene la especie:



Y cada una de ellas tiene un modo vibracional que es fácilmente distinguible en espectroscopía infrarroja.

En la espectroscopía infrarroja, la muestra consiste de 5-10mg de catalizador, comprimidas en forma de pastilla circular de 1cm^2 de diámetro y unas décimas de milímetro de espesor. Esta oblea es suspendida en una celda, la cual permite desgasificación y tratamiento térmico de la muestra. El espectro de adsorción de piridina puede ser registrado en alta temperatura de la muestra, siempre que el diseño del

espectrómetro sea de tal forma que la radiación emitida por la muestra caliente no sea modulada.

Parte experimental.

El estudio de adsorción de piridina se realizó a cada uno de los *soportes*, alúmina y alúmina impregnada con lantano y cerio. El procedimiento para el análisis fue el siguiente:

1. La muestra es pulverizada en un mortero de ágata y es pastillada sin aglutinantes.
2. La muestra se coloca en un porta muestras de acero inoxidable y se coloca en una celda de vidrio pyrex con ventanas de fluoruro de calcio, que cuenta con termopares tipo K para medir la temperatura.
3. La celda se coloca en un espectrofotómetro de IR (FTIR Nicolet modelo 170-SX y 710 controlado con una unidad de procesamiento de datos Nicolet 660, celdas de vidrio pyrex y ventanas de CaF_2 , acopladas a líneas de vacío y líneas de gases).
4. Se da un pretratamiento en vacío (1×10^{-6} torr) a una temperatura de 400°C . La duración del tratamiento depende de la muestra y se toma como criterio la banda ancha e intensa que aparece en la región de los 3400 cm^{-1} que al ser removida permite observar los grupos $-\text{OH}$ estructurales del material.
5. Se lleva a cabo la adsorción de piridina a temperatura ambiente desde un saturador por arrastre con N_2 (4L/h) durante 30 minutos para luego ser extraído el exceso con vacío por media hora. Después de este tiempo se toma el primer espectro, los siguientes se toman a diferentes temperaturas según se considere.
6. Se integra la absorbancia de la banda a 1545 cm^{-1} correspondiente a sitios Brønsted y la banda a 1450 cm^{-1} correspondiente a sitios Lewis para las diferentes temperaturas. La integración se realiza de acuerdo a la ley de Lambert-Beer.

2.6.2 ESPECTROSCOPIA FTIR DE ADSORCIÓN DE CO

Monóxido de carbono sobre metales forma el mejor sistema de adsorción estudiado en espectroscopía vibracional. El fuerte dipolo asociado con el enlace C-O hace a esta molécula particularmente fácil de estudiar. Más aún, la frecuencia de alargamiento es muy informativa sobre los alrededores más próximos a la molécula.

II. Descripción de procesos y técnicas experimentales

La frecuencia de alargamiento de C-O es un excelente indicador de la forma en que el CO está enlazado al sustrato. El CO adsorbido linealmente absorbe en frecuencias entre 2000 y 2130 cm^{-1} , CO doblemente enlazado entre 1880 y 2000 cm^{-1} , CO triplemente enlazado entre 1800 y 1880 cm^{-1} y finalmente CO enlazado de manera cuádruple en números de onda por debajo de 1800 cm^{-1} .

La frecuencia de absorción depende del sustrato metálico, su estructura superficial y el recubrimiento de CO. Esta última dependencia se debe a interacciones mutuas entre los dipolos de la molécula de CO, con el efecto de que la frecuencia de alargamiento de CO se incrementa con el incremento en el recubrimiento. La presencia de los efectos de acoplamiento de dipolos ha sido investigada al usar mezclas de ^{12}CO y ^{13}CO (64).

Parte experimental.

El estudio de adsorción de CO se hizo a cada uno de los *catalizadores* que fueron preparados. La metodología fue la siguiente:

1. La muestra es pulverizada en un mortero de ágata y es pastillada sin aglutinantes.
2. La muestra se coloca en un porta muestras de acero inoxidable y se coloca en una celda de vidrio pyrex con ventanas de fluoruro de calcio, que cuenta con termopares tipo K para medir la temperatura.
3. La celda se coloca en un espectrofotómetro de IR (FTIR Nicolet modelo FX710). La celda está acoplada a líneas de vacío y líneas de gases.
4. Se da un pretratamiento en vacío durante 30min (1×10^{-6} torr) a una temperatura de 400°C.
5. Se lleva a cabo la adición de CO a una temperatura de 200°C y 20torr. Posteriormente se disminuye la temperatura hasta temperatura ambiente en atmósfera de CO.
6. Cuando se ha alcanzado esta temperatura, se evacua el exceso de CO con vacío por 30 minutos para después tomar los espectros de FTIR.

2.7 ABSORCIÓN ATÓMICA

La longitud de onda de la energía radiante emitida está directamente relacionada a la transición electrónica que se ha producido, puesto que un elemento dado tiene una estructura electrónica única que lo caracteriza; la longitud de onda de la luz emitida es una propiedad específica y característica de cada elemento.

En un análisis cuantitativo se mide la intensidad de la luz emitida a la longitud de onda del elemento por determinarse. La intensidad de la emisión a esta longitud de onda será cada vez más alta conforme se incrementa el número de átomos del analito.

En espectroscopía atómica de absorción la muestra líquida se aspira hacia una flama, con temperatura de 2000 a 3000 K. La muestra se atomiza, es decir se separa en átomos, en la flama, la cual corresponde a la celda de la espectrofotometría ordinaria. (65)

Parte experimental.

Se utilizó un espectrómetro de absorción atómica Spectr AA-20 equipado con un GTA (Graphite Tube Atomizer). Para la determinación de los metales fueron utilizados estándares de platino y estaño (Aldrich, grado A.A.), el procedimiento fue el siguiente:

1. Con la solución estándar de platino se prepararon soluciones a diferentes concentraciones de forma que cayeran dentro del rango observable para el metal, de igual manera se hizo con la solución estándar de estaño. Estas soluciones se pasan por el espectrómetro de A.A. para obtener una curva de calibración.
2. Posteriormente se hace la digestión, la cual consiste en colocar 300 mg de muestra junto con 10 ml de agua regia (1vol de HCl / 3vol de HNO₃) en un recipiente de teflón herméticamente cerrado. Este recipiente se introduce en un horno de microondas durante 10 min. El proceso se realiza para cada una de las muestras.
3. La muestra que se obtiene de este tratamiento es diluida en agua desionizada a un volumen de 25 ml y entonces se analiza en el espectrómetro de A.A. con ayuda de la curva de calibración. Las lecturas que así se obtienen están dadas en ppm de metal, que con una serie de sencillos cálculos nos permiten conocer la cantidad de metal en el catalizador.

2.8 QUIMISORCIÓN DE CO Y TITULACION O₂-H₂

La quimisorción es una técnica en la que se determina la cantidad de gas requerido para formar una monocapa adsorbida sobre una superficie de metal. El gas adsorbido es químicamente enlazado a la superficie del metal únicamente.

La quimisorción resulta de mucha utilidad para determinar la dispersión de un metal, la cual se define como la razón entre los átomos superficiales de metal y los átomos totales de metal en una muestra. Los átomos metálicos superficiales se calculan a partir del número de sitios de adsorción, los cuales son cuantificados mediante la quimisorción.

La técnica de quimisorción depende del conocimiento de las condiciones bajo las cuales los gases se adsorben sobre los metales con estequiometría conocida. Es comúnmente observado que la relación adsorbato-metal es cercana a la unidad para catalizadores en los cuales el tamaño promedio de partícula metálica es cercano a 10 Å o más pequeña, lo cual implica que la mayor parte de los átomos de metal se encuentran en la superficie.

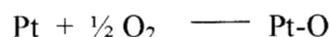
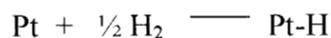
Comúnmente los gases que se utilizan en experimentos de quimisorción son H₂, O₂ y CO. El hidrógeno y el oxígeno se disocian sobre metales y son atómicamente adsorbidos. El oxígeno forma óxidos volátiles sobre Ru, Os y Re y forma óxidos internos en otros metales. El monóxido de carbono forma especies carbonílicas móviles sobre varios metales y se disocia sobre unos pocos. Para algunos metales, la estequiometría de adsorción para hidrógeno y CO excede la unidad para partículas extremadamente pequeñas a causa de múltiple adsorción sobre los átomos de baja coordinación del metal que dominan en la superficie. (58)

Método de titulación superficial para determinar la dispersión.

Este método fue introducido por Benson y Boudart (1965) para medir la dispersión de Pt sobre catalizadores Pt soportados. El método está basado en la quimisorción de H₂ y O₂ sobre los átomos de Pt expuestos sobre la superficie como también en la reacción de H₂ con oxígeno quimisorbido sobre Pt, e inversamente la reacción de O₂ con hidrógeno quimisorbido sobre Pt. Todas estas reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente. Las estequiometrías de las quimisorciones y titulaciones superficiales, propuestas por Benson y

Boudart, son:

Quimisorción:



Titulación:



La cantidad de gas (H_2 , O_2 , o CO) que se consume durante los experimentos de quimisorción puede ser medida por diferentes técnicas.

La dispersión se expresa como:

$$\%D = \frac{\text{átomos de metal expuestos}}{\text{átomos totales de metal}} \times 100$$

Los átomos de metal expuestos están en relación directa con la cantidad de gas quimisorbido el cual puede ser determinado después del pretratamiento y evacuación del catalizador dentro del sistema diseñado para este efecto, donde una cantidad conocida del gas que va a adsorberse se introduce en el sistema. Cuando se alcanza el equilibrio de adsorción sobre el catalizador, la cantidad de gas adsorbida se determina por el peso directo de la muestra (66).

Parte experimental.

Para este proceso utilizamos una electrobalanza CAHN 2002 modelo RG-HV equipada con una bomba mecánica y una bomba de difusión cuyo sistema de vacío alcanza 1×10^{-7} torr, también cuenta con un manómetro de mercurio que permite dosificar el gas que se introduce para cada inyección, un horno, un termopar tipo K y un integrador (fig. 2.1) en el que se despliegan una serie de curvas que son indicativas de la pérdida o ganancia en peso de la muestra.

1. Para el análisis se utilizan 300mg de muestra y se activa a una temperatura de 400°C con flujo de hidrógeno a $60\text{cm}^3/\text{min}$ durante 1h.

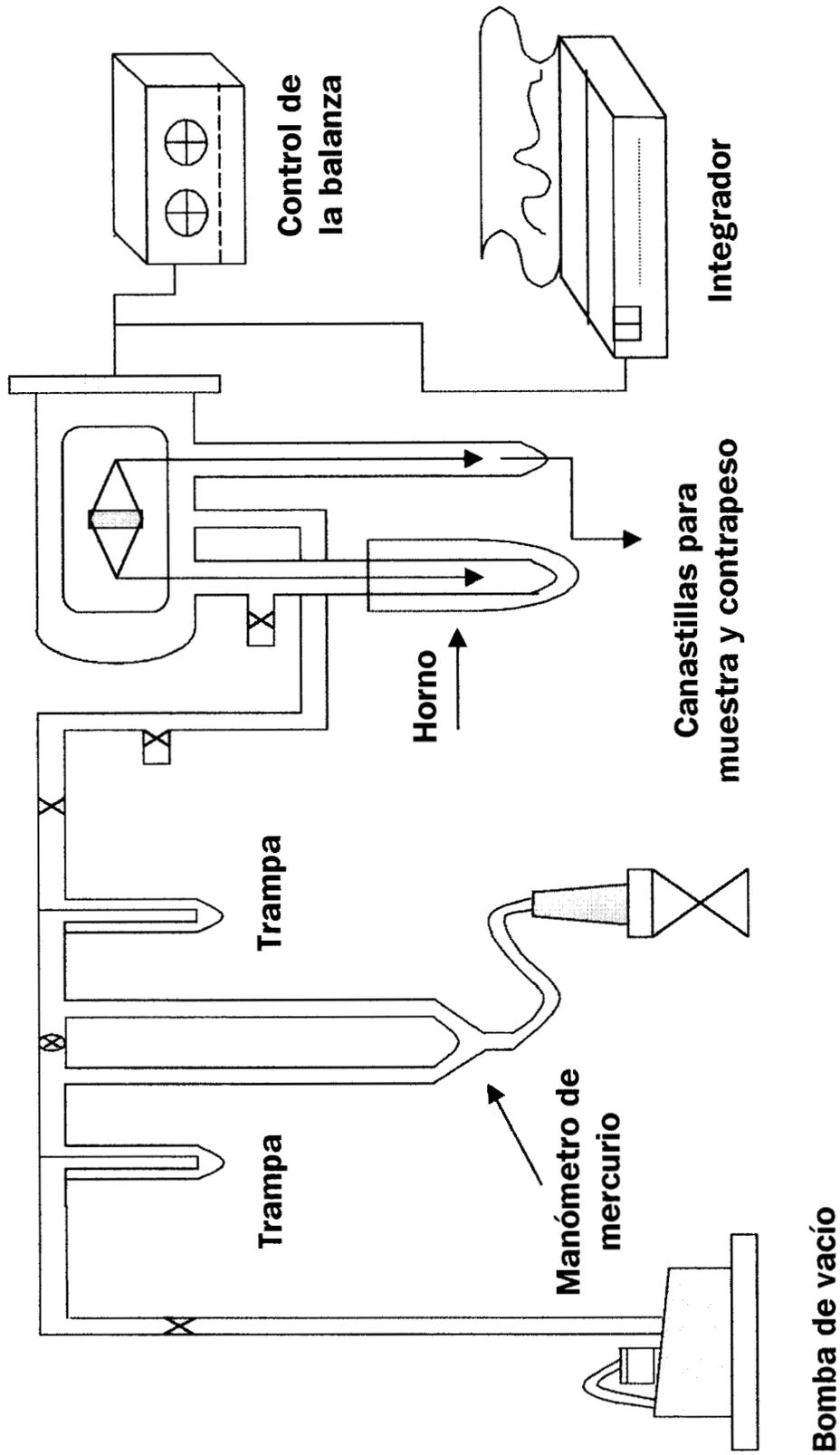
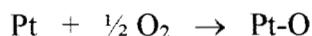
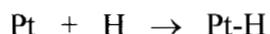


Fig. 2.1 Electrobalanza para la determinación de la dispersión metálica

2. Posteriormente el sistema es aislado de cualquier entrada de aire y comienza a evacuarse el gas presente con ayuda del sistema de vacío durante una hora, manteniendo la temperatura en 400°C.
3. Pasado este tiempo se disminuye la temperatura a 70°C y se inician las inyecciones de O₂, H₂ y CO.
4. Para calcular la dispersión se tomó en cuenta que la relación Pt/CO es de 1 además de las siguientes estequiometrías:



2.9 DESHIDROGENACION DE CICLOHEXANO

Con el objeto de medir los sitios superficiales existen reacciones, como la deshidrogenación de ciclohexano, que complementan los estudios de quimisorción.

Las reacciones pueden ser clasificadas como insensibles a estructura o sensibles a estructura. La deshidrogenación de ciclohexano es considerada como una reacción insensible a la estructura de las partículas del metal.

El término insensible a estructura es aplicado 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.

Ahora se sabe que reacciones de hidrogenación simple sobre varios metales, en general son insensibles a estructura a diferencia de las reacciones sensibles, en las cuales los enlaces C-C son rotos, como sucede en reacciones de hidrogenólisis e isomerización de cadenas lineales.

Las reacciones sensibles a estructura, en contraste, requieren un sitio catalítico complejo el cual es fácilmente bloqueado por contaminación superficial, o superficies de escalones que comprenden la superficie de partículas muy pequeñas. (58)

Parte experimental.

La deshidrogenación de ciclohexano se llevó a cabo en un sistema de flujo continuo, como el que se muestra en la fig. 2.2, en el cual el catalizador es colocado en un reactor de

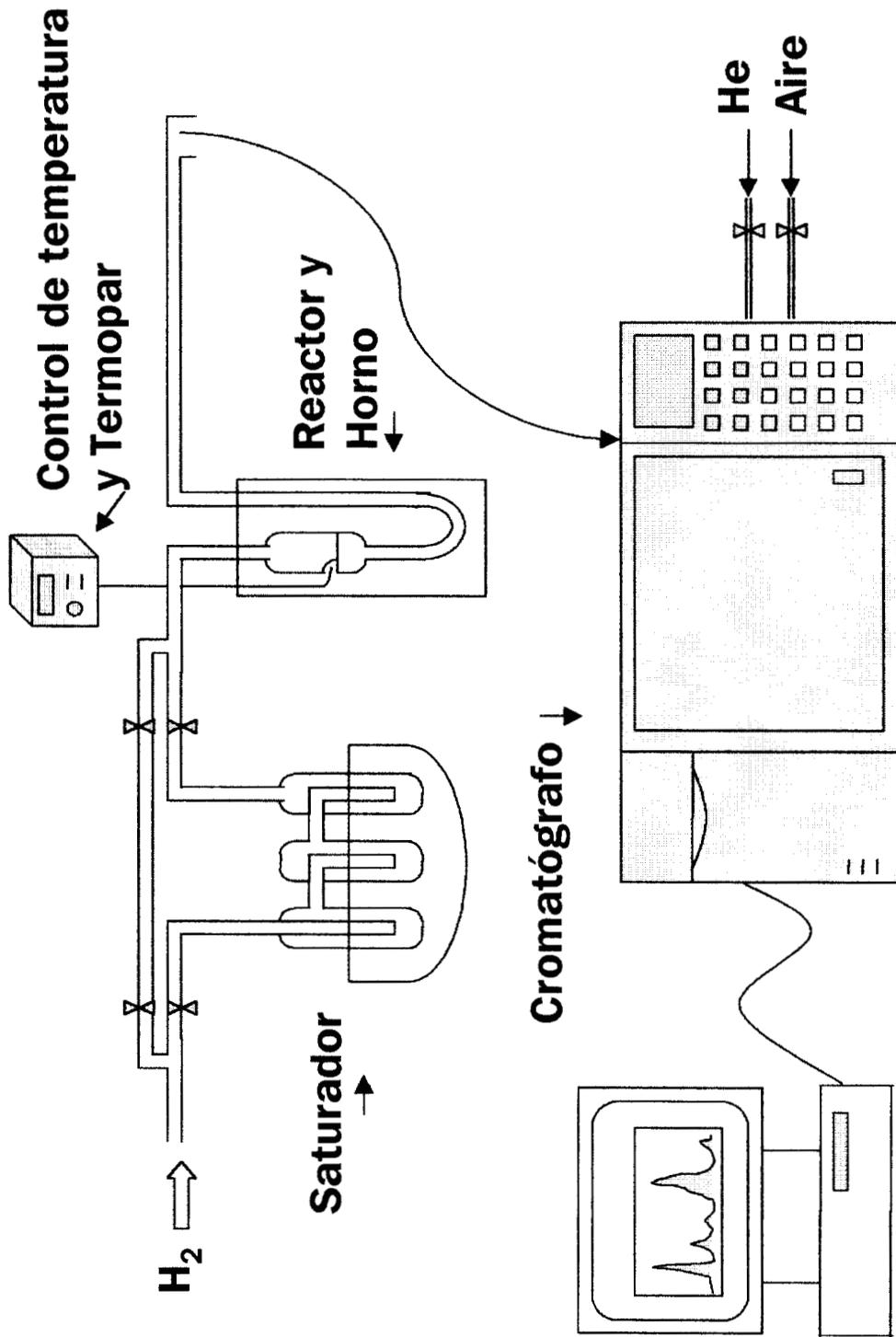


Fig. 2.2 Diagrama del sistema utilizado para la reacción catalítica

lecho fijo operado en modo diferencial. La metodología a seguir fue de acuerdo a la reportada por Rogemond et.al (67) y consiste en lo siguiente:

1. Activación del catalizador a una temperatura de 500° C durante una hora, con flujo de hidrógeno (1ml/s).
2. Posteriormente, se disminuye la temperatura a la temperatura de reacción que corresponde a 300° C, siempre manteniendo el flujo de hidrógeno.
3. Inicio de la reacción. Por medio de una válvula de tres vías, se hace pasar flujo de hidrógeno a través de un saturador que contiene ciclohexano a una temperatura de 12°C a la cual tiene una presión de vapor de 48.19 torr. Esta mezcla de moléculas de ciclohexano e hidrógeno fluye a través del sistema de líneas y llegan a un reactor de lecho fijo en el que está contenido el catalizador.
4. La cantidad de catalizador así como el flujo de hidrógeno fueron ajustados de tal manera que la conversión total no excediera un 15%. Con los catalizadores se trabajó en un rango de masa de 10-20 mg y flujo de hidrógeno de 1-2 ml/s.
5. Análisis. Los productos de reacción que salen del sistema en fase gas fueron analizados en un cromatógrafo de gases. El análisis se realizó, haciendo una primera inyección a los diez minutos de iniciado el burbujeo del reactivo, posteriormente las inyecciones se hicieron cada diez minutos que es lo que dura cada análisis cromatográfico. La reacción fue monitoreada durante 2 horas.

6. Especificaciones:

El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases Varian 3400 CX con detector de ionización de flama (FID).

Inyección continua con válvula automática.

Columna DB-WAX de 30m x 0.53mm x 1µm

Temperatura de columna: 60°C

Flujo de columna: 1ml/s de nitrógeno.

2.10 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La microscopía electrónica es una técnica bastante útil para determinar el tamaño y forma de partículas soportadas. Puede también revelar información sobre la composición y

II. Descripción de técnicas y procesos experimentales

estructura interna de las partículas cuando se detectan los rayos-X característicos que son producidos por la interacción de los electrones con la materia o al analizar como son difractados estos electrones.

Los electrones tienen longitudes de onda características de menos de 1 Å y se acercan al detalle atómico. Entre los fenómenos que ocurren cuando los electrones de un haz primario de energía entre 100 y 400 keV inciden en la muestra son:

- I. Según sea el espesor de la muestra una fracción de los electrones pasa a través de la muestra sin sufrir pérdida de energía. Como la atenuación del haz depende de la densidad y espesor, los electrones transmitidos forman una proyección bidimensional de la muestra.
- II. Si las partículas están orientadas favorablemente hacia el haz, los electrones son difractados permitiendo obtener imágenes de campo oscuro que dan información cristalográfica.

El microscopio de transmisión electrónica utiliza electrones transmitidos y difractados. Este tipo de microscopio es similar a un microscopio óptico con la diferencia de que en lugar de lentes ópticos se compone de lentes electromagnéticas. En microscopía de transmisión electrónica (TEM) una delgada capa de muestra sólida (< 200 nm) es bombardeada en vacío con un haz monoenergético de electrones de alta energía e intensidad. Una serie de lentes electromagnéticas magnifican esta señal electrónica transmitida. Las condiciones típicas de operación de un microscopio electrónico de transmisión son de 100-200 keV, 10^{-4} mbar de vacío, 0.5 nm de resolución y una amplificación de 3×10^5 a 1×10^6 .

La información que se genera sobre el tamaño de partícula usualmente se presenta en histogramas, el cual muestra un gráfico de números de partículas en rangos específicos de tamaños de partícula (58).

Parte experimental.

En el estudio de microscopía se utilizó un equipo JEOL 100CX. El tamaño de la población a la que se determinó el tamaño de partícula fue de 500 partículas para cada catalizador.

El tamaño promedio de partícula d_s se determinó con la siguiente ecuación:

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

donde:

d_i = es el diámetro de partícula

n_i = es número de partículas con diámetro d_i

2.11 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS)

Esta técnica aplicada a catalizadores produce información sobre la composición elemental, el estado de oxidación de los elementos y en casos favorables sobre la dispersión de una fase en otra.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X está basada en el efecto fotoeléctrico (63), es decir, que cuando un átomo absorbe un fotón de energía $h\nu$, un electrón es desprendido con energía cinética:

$$EC = h\nu - EE - \phi$$

donde:

EC = energía cinética del electrón emitido

h = cte. de Planck

ν = frecuencia de la radiación excitante

EE = energía de enlace del fotoelectrón con respecto al nivel de Fermi de la muestra.

ϕ = la función trabajo del espectrómetro.

En XPS se mide el número de fotoelectrones $N(E)$ como una función de su energía cinética. El espectro XPS, sin embargo, es usualmente una gráfica de $N(E)$ contra EC, o más frecuentemente, contra la energía de enlace EE expresada en eV.

Los picos de fotoelectrones son etiquetados de acuerdo a los números cuánticos del nivel del que se origina el electrón. Un electrón con orbital momento l (0,1,2,3 se indica como s, p, d, f) y momento espín s tiene un momento total $j = l \pm s$. Cuando el espín puede estar hacia arriba (+1/2) o hacia abajo (-1/2) cada nivel con $l \geq 1$ tiene dos subniveles, con una diferencia en energía llamada división espín-orbital. Así, el nivel de 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 $j= 3-1/2$).

Las divisiones espín-orbital como las energías de enlace de un nivel electrónico particular se incrementa con el número atómico. El radio de intensidad de los dos picos de un doblete espín-orbital es determinado por la multiplicidad de los niveles correspondientes, igual a $2j+1$.

Por lo tanto, el radio de intensidad de los componentes $j=7/2$ y $j=5/2$ del doblete $4f$ de Pt es 8:6, y aquel de los picos del doblete $4d$ con $j=5/2$ y $j=3/2$, 6:4, etc. Así, picos de fotoelectrones de niveles cercanos al núcleo vienen en pares (dobletes) excepto para niveles s, que dan lugar a un sólo pico.

La asignación de picos se hace de manera sencilla con ayuda de una tabla de energías de enlace.

Un espectrómetro de XPS contiene una fuente de rayos-X, usualmente Mg $K\alpha$ (1253.6 eV) o Al $K\alpha$ (1486.3 eV) y un analizador. El analizador hemiesférico es usado en al menos todos los espectrómetros comerciales. En el tubo de entrada, los electrones son retardados o acelerados a un valor llamado el paso de energía, en el cual ellos viajan a través del filtro hemiesférico. Tanto más bajo el paso de energía, tanto más pequeño el número de electrones que alcanzan el detector pero su energía es determinada con mayor precisión. A pesar de ello, el filtro de energía es el detector actual, el cual consiste de un multiplicador de electrones que amplifica los fotoelectrones generando corrientes medibles.

Al menos todos los fotoelectrones utilizados en XPS tienen energías cinéticas en el rango de 0 a 1.5 keV

Estados de oxidación y energías de enlace.

Las energías de enlace contienen información química dado que los niveles de energía de los electrones dependen del estado químico del átomo. Cuando hay cambios químicos en el átomo se detectan variaciones de 0-3 eV en la energía de enlace correspondiente a un electrón. Por ejemplo, en compuestos de platino la energía de enlace aumenta con el estado de oxidación del platino. La razón es que los 74 electrones en el ion Pt^{+4} sienten una mayor fuerza de atracción del núcleo con carga positiva de $78+$, que los 76 electrones en Pt^{2+} o los 78 en el átomo neutro Pt. En general, la energía de enlace se

incrementa con el incremento en el estado de oxidación, y para un estado de oxidación fijo con la electronegatividad de los ligandos, como la serie FeBr₃, FeCl₃, FeF₃ (tabla 2.2).

Tabla 2.2 Energías de enlace de electrones 2p_{3/2} de Fe en algunos compuestos

<i>Compuesto</i>	<i>EE (eV)</i>	<i>Compuesto</i>	<i>EE (eV)</i>
<i>Hierro (metal)</i>	706.7	<i>FeBr₃</i>	710.0
<i>Fe(CO)₃</i>	709.4	<i>FeCl₃</i>	711.1
<i>FeO</i>	710.0	<i>FeF₃</i>	714.0
<i>Fe₂O₃</i>	710.7		

Dispersión de partículas soportadas

A causa de que XPS es una técnica sensible a superficie reconoce como están dispersas las partículas sobre un soporte. Cuando las partículas son pequeñas, al menos todos los átomos están en la superficie, mientras que el soporte está cubierto en una gran extensión. En este caso, XPS mide una alta intensidad I_p de las partículas, pero una relativamente baja intensidad para el soporte I_s . Consecuentemente, el radio I_p/I_s es alto. Para partículas pobremente dispersas, el radio I_p/I_s es bajo. Así la intensidad XPS del radio I_p/I_s refleja la dispersión de un catalizador.

Parte Experimental.

Los estudios de XPS 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 MgK α ($h\nu= 1253.6$ eV, $1eV= 1.603 \times 10^{-19}$ J) no-monocromática fue operada a 10 mA y 12kV. 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 1h.

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 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 Al 2p cuya EE se fijó en 74.5 eV.

2.12 REFORMACION DE *n*-HEPTANO

La reformación catalítica es uno de los procesos básicos en el proceso de refinación del petróleo. En reformación, moléculas en el rango de las gasolinas (C_5 a C_8), incluyendo aquellas formadas de grandes hidrocarburos por cracking, son reconstruidas o reformadas, sin cambiar su número de carbonos. Las reacciones, las cuales incluyen isomerización, hidrogenación, deshidrociclización, y deshidrogenación, entre otras, conducen a un marcado mejoramiento en la calidad de la gasolina cuando es medida por el número de octano. Las cargas de bajo número de octano a ser reformadas contienen grandes cantidades de parafinas de cadena lineal y, relativamente pequeñas cantidades de parafinas ramificadas, naftenos, olefinas, y aromáticos (54).

Catalizadores para reacciones de reformación son pequeños cristales de Pt o aleaciones de Pt con Re, Sn o Ir, soportados sobre alúmina porosa adicionada con algún promotor; los catalizadores se dice que son bifuncionales, puesto que los componentes metal y óxido tienen roles activos (20).

La adición de Sn a catalizadores de Pt para reformación de naftas puede favorecer la selectividad hacia productos de isomerización y reducir la desactivación del catalizador por depósitos de coque.

Definición del número de octano.

El número de octano en esencia es una medida cuantitativa pero imprecisa de la relación máxima de compresión (de un motor de combustión interna) a la cual un combustible particular puede ser utilizado en un motor de combustión interna, sin que una parte de la mezcla aire - combustible sufra ignición prematura.

El número de octano de un combustible es obtenido por comparar sus características de eficiencia en un motor con varias mezclas de iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) y *n*-heptano. Al iso-octano arbitrariamente se le asigna un valor de 100 y al *n*-heptano un valor 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 por volumen se le asigna un número de octano de 90. La tabla 2.3 muestra los números de octano de algunos hidrocarburos.

Reacciones que forman parte del proceso de reformación.

En las reacciones de reformación el catalizador tiene dos funciones, una función hidrogenación-deshidrogenación para las conversiones parafina-olefina que se asocia con la fase metálica y una función de isomerización, la cual es asociada con la acidez del catalizador que la mayoría de las veces es proporcionada por un soporte ácido.

El catalizador suele desactivarse por formación de coque; este proceso involucra el metal y el soporte, pero principalmente el soporte. El coque resulta de reacciones secundarias de los hidrocarburos particularmente olefinas. El catalizador desactivado es regenerado en el reactor por combustión lenta de este coque.

Tabla 2.3 Número de octano de hidrocarburos puros

<i>Hidrocarburo</i>	<i>Número de octano (RON)*</i>
Parafinas	
<i>n-Butano</i>	113
<i>n-pentano</i>	62
<i>n-Hexano</i>	19
<i>n-Heptano</i>	0
<i>n-Octano</i>	-19
<i>2-Metilhexano</i>	41
<i>2,2-Dimetilpentano</i>	89
<i>2,2,3-Trimetilbutano</i>	113
Naftenos (cicloparafinas)	
<i>Metilciclopentano</i>	107
<i>1,1-Dimetilciclopentano</i>	96
<i>Ciclohexano</i>	110
<i>Metilciclohexano</i>	104
<i>Etilciclohexano</i>	43
Aromáticos	
<i>Benceno</i>	99
<i>Tolueno</i>	124
<i>1,3-Dimetilbenceno</i>	145
<i>Isopropilbenceno</i>	132
<i>1,3,5-Trimetilbenceno</i>	171

**RON: Research Octane Number*

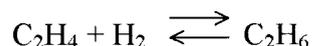
Las temperaturas de reacción son elegidas de modo que haya un balance entre la ventaja del incremento en la actividad catalítica y la desventaja en el incremento de la

velocidad de desactivación cuando se incrementa la temperatura. Los valores están entre 460 a 525°C, pero usualmente la reacción se realiza entre 482 y 500°C.

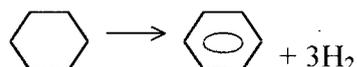
En el proceso de reformación encontramos reacciones que son catalizadas por el metal y otras que son catalizadas por el soporte (en este caso alúmina).

❖ *Las reacciones catalizadas por el metal son:*

1. Reacciones de hidrogenación-deshidrogenación. Estos procesos involucran olefinas, parafinas, dienos y aromáticos.

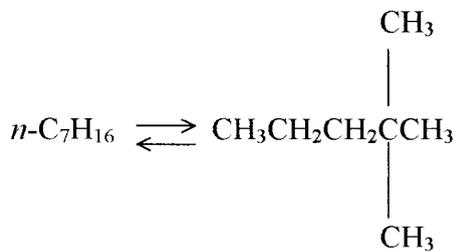


2. Reacciones de aromatización. La aromatización de ciclohexano y alquilociclohexanos para dar aromáticos es un tipo específico de reacción de deshidrogenación y es importante en reformación catalítica.



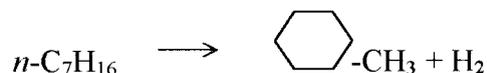
3. Reacciones de isomerización. La isomerización también ocurre sobre superficies metálicas, por mecanismos que difieren de aquellos para isomerización catalizada por ácidos. Si la parafina se adsorbe mediante carbonos que no son adyacentes a átomos metálicos que sí son adyacentes, puede ocurrir la formación de un nuevo enlace C-C produciendo una especie cíclica. La posterior adición del átomo de hidrógeno a la especie cíclica adsorbida, implica la abertura del ciclo y su posterior desorción como un isómero.

El proceso de isomerización requiere que los átomos de carbono enlazados a los sitios activos estén separados por 4 o 5 átomos de carbono.

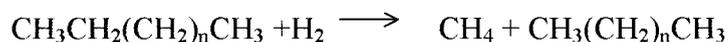


II. Descripción de procesos y técnicas experimentales

4. Reacciones de deshidrociclización. La deshidrociclización involucra deshidrogenación sobre el metal y ciclización sobre el soporte ácido, o bien ambos procesos pueden llevarse a cabo únicamente en el metal, dependiendo del tipo de catalizador que se trate.



5. Reacción de hidrogenólisis. Implica el rompimiento de enlaces C-C y comúnmente da lugar a la formación de CH₄ junto con pequeñas cantidades de C₂H₆. El mecanismo de hidrogenólisis parece involucrar adsorción de átomos de carbono adyacentes sobre sitios metálicos adyacentes con rompimiento de enlaces C-H. Para que ocurra la ruptura del enlace C-C, los carbonos pareciera tienen que sufrir deshidrogenación adicional, formando enlaces múltiples carbono-metal generando completa deshidrogenación de los átomos de carbono en algunos casos. La fuerza de los enlaces metal-carbono es crucial en la velocidad de rompimiento del enlace C-C. Una vez que el enlace C-C es roto, ocurre la rehidrogenación de los fragmentos, conduciendo a CH₄ y una parafina que se genera del otro fragmento.

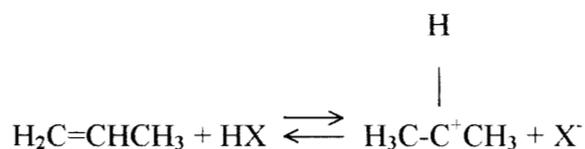


❖ *Las reacciones catalizadas por la alúmina son las siguientes:*

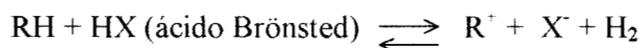
1. Isomerización. Reacciones de isomerización sobre el soporte alúmina proceden por mecanismos ion-carbenio. La isomerización de alcanos es mucho más difícil que la isomerización de los correspondientes alquenos, por lo que se requiere de catalizadores fuertemente ácidos o altas temperaturas para poder efectuarla.

El mecanismo del ion carbenio en isomerización puede ocurrir por dos caminos:

- (a) Si se trata de una olefina su interacción con un ácido la lleva a comportarse como una base débil, abstrayendo un protón. Es decir, el mecanismo implica la participación de acidez Brönsted:



(b) Si se trata de una parafina, la formación del ion carbenio requiere la abstracción de un ion hidruro:



o bien



Por lo tanto, para rápida isomerización de parafinas de cadena lineal, es deseable primero deshidrogenarla a olefina de cadena lineal, para isomerizarla sobre los centros ácidos del catalizador, y entonces rehidrogenar las olefinas ramificadas para dar isoparafinas. Este esquema de reacción es el corazón del proceso de reformación catalítica; permite la aplicación de catalizadores con acidez cuidadosamente controlada la cual no promueve reacciones indeseables en gran cantidad (hidrocracking rápido y formación de coque) como lo harían los fuertes sitios ácidos de catalizadores de cracking.

2. Hidrocracking. El hidrocracking divide parafinas de cadenas largas de bajo número de octano para dar cadenas más cortas que tienen números de octano más altos.

Las características principales son que (a) todas las especies fraccionadas son saturadas, (b) el proceso involucra catálisis bifuncional, y (c) desactivación del catalizador es mucho menos rápida que en cracking catalítico.

El hidrocracking ocurre sobre los centros ácidos del catalizador y, al igual que en la isomerización, la reacción se facilita por la deshidrogenación de parafinas a olefinas sobre el metal.



Algunas de las reacciones de reformación que son de importancia (dado que aumentan el número de octano del hidrocarburo que se trate), como la isomerización e hidrocracking, ocurren mediante un mecanismo que involucra iones carbenio.

Reactor diferencial.

Un reactor diferencial es la mejor opción para realizar cuidadosos estudios cinéticos. En un reactor de este tipo, la composición del sólido y del gas, la presión y la temperatura son uniformes a través del reactor.

En un reactor diferencial la conversión está limitada a no más de un cierto porcentaje (<15%). El modelo más utilizado en laboratorio es el reactor de lecho fijo el cual consiste en un tubo con forma de U con un diámetro interior de cerca de 6mm; el catalizador se sostiene en una placa fija a una temperatura específica. Un gas inerte o uno de los reactivos se hace fluir continuamente a través de la placa que soporta el catalizador. El gas que sale puede ser analizado directamente en un cromatógrafo de gases u otro sistema para el análisis en línea.

En el reactor de lecho fijo se supone que todas las propiedades son constantes en un elemento de volumen asociado con una pequeña masa de catalizador. Esto significa que la velocidad global es la misma dentro de este elemento de volumen. La aproximación más común es asumir que el elemento de volumen es pequeño con respecto al reactor como un todo. Entonces la temperatura y concentraciones se mantienen como funciones continuas de posición en el reactor, y las expresiones de conservación llegan a ser ecuaciones diferenciales.

Selectividad.

Supóngase un sistema donde un reactivo R se transforma en los productos A, B, y C. La selectividad a determinado producto A se define con respecto a 100 moles de reactivo R, transformados:

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

La suma de las selectividades a los diferentes productos A, B y C debe ser igual a 100 (68).

La selectividad usualmente varía con la presión, temperatura, composición de reactivos y el grado de conversión, como también con la naturaleza del catalizador. Por precisión debe mencionarse bajo que condiciones se reporta la selectividad de una reacción catalizada (57).

Velocidad de Reacción.

Frecuentemente, la velocidad de reacción se expresa como moles de un producto obtenido dn_i , por unidad de tiempo dt y unidad de volumen V :

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

En general, las variaciones de volumen durante el transcurso de la reacción, son relativamente pequeñas, por lo que el volumen puede considerarse constante. Por lo tanto, si expresamos la concentración como:

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

la velocidad de reacción se expresa:

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

La velocidad puede ser expresada por unidad de área total; por unidad de masa o volumen de catalizador; o por volumen de reactor empacado. Pero la expresión más usual y la que se reporta en este trabajo es la velocidad por unidad de masa de catalizador y por unidad de tiempo o velocidad específica:

$$V = \frac{F}{22416} \times \frac{P_V}{585} \times \frac{1000}{m} \times \frac{273}{T} \times \frac{C_T}{100}$$

Donde:

F = flujo de reactivo en ml/s

P_V = presión de vapor del reactivo expresada en torr

m = masa de catalizador expresada en mg

C_T = conversión total de reactivo

T = temperatura ambiente expresada en K

Constante de desactivación.

La ecuación de la velocidad de desactivación debida a deposición de coque 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 real

$\prod_j (j)^p$ = producto de la concentración de los j-ésimos reactivos, elevados a su respectivo orden p.

m = orden de reacción

Al considerar que la concentración de los reactivos se mantiene constante durante la reacción, la ecuación (1) puede escribirse como:

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

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

El comportamiento del decaimiento de la actividad para esa reacción corresponde a un valor de $m=2$, por lo que al integrar la ec. (2):

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

Para un reactor diferencial a baja conversión se tiene:

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

donde:

M = masa de catalizador

F = flujo de reactivos

C = conversión del hidrocarburo a productos en un tiempo t.

Para condiciones al inicio $k_0 = r_0 = \frac{FC_0}{M}$, donde C_0 es la conversión inicial (5)

Sustituyendo (5) en la expresión de velocidad $r = a k_0$ tenemos

II. Descripción de procesos y técnicas experimentales

$$r = \frac{FC_0}{M} a \quad (6)$$

Sustituyendo (6) en (4) se obtiene $\frac{C_0}{C} = \frac{1}{a}$, y al sustituir esta expresión en (3) se llega a la ecuación que relaciona las conversiones obtenidas de producto a un tiempo, con la constante de desactivación:

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

De tal manera que si realizamos un análisis gráfico en el cual se tenga C_0/C vs. t , la pendiente equivale a la constante de desactivación.

Parte Experimental.

La reformación de *n*-heptano se llevó a cabo en un sistema de flujo continuo, como se muestra en la fig 2.2. El proceso consiste en lo siguiente:

1. Activación del catalizador a una temperatura de 500° C durante una hora, con flujo de hidrógeno (1ml/s).
2. Posteriormente, la temperatura se disminuye a 490° C que corresponde a la temperatura de reacción, siempre manteniendo el flujo de hidrógeno.
3. Inicio de la reacción. Por medio de una válvula de tres vías, se hace pasar flujo de hidrógeno a través de un saturador que contiene *n*-heptano (Aldrich 99% grado espectrofotométrico) a una temperatura de 0°C a la cual su presión de vapor es de 11.03 torr. Esta mezcla de moléculas de *n*-heptano e hidrógeno fluye a través del sistema de líneas y llega a un reactor de lecho fijo en el que está contenido el catalizador.
4. La cantidad de catalizador así como el flujo de hidrógeno fueron ajustados de tal manera que la conversión total no excediera un 15%. Con los catalizadores se trabajó en un rango de masa de 5-50mg y flujo de hidrógeno de 0.5-2.0 ml/s.
5. Análisis. Los productos de reacción en fase gas que salen del reactor fueron analizados en un cromatógrafo de gases. El análisis se realizó, haciendo una primera inyección a los diez minutos de iniciado el burbujeo del reactivo (para asegurar la saturación en la línea que conecta al cromatógrafo y obtener un buen análisis), posteriormente las inyecciones se hicieron cada treinta minutos que corresponde al tiempo que tarda el análisis cromatográfico de cada inyección. La reacción fue monitoreada durante 6 horas.

6. Especificaciones:

(a) Para la identificación de los productos generados en la reformación de n-heptano se utilizó un cromatógrafo de gases HP acoplado a espectrofotometría de masas HP-GC-MS 5973.

Inyección continua con válvula automática.

Columna capilar PONA (crosslinked-methyl-siloxane) de 50m x 0.2mm x 5 μ m

Flujo de columna: 1ml/s de helio

Temperatura de columna: 35°C.

(b) Para el seguimiento de la reacción durante 6 horas se hizo el análisis en un cromatógrafo de gases Varian 3400 CX con, detector de ionización de flama (FID).

Inyección continua con válvula automática.

Columna capilar PONA (crosslinked-methyl-siloxane) de 50m x 0.2mm x 5 μ m

Flujo de columna: 1ml/s de nitrógeno

Temperatura de columna: 35°C.

Con el análisis cromatográfico de los productos de reacción fue posible identificar una serie de compuestos que han sido agrupados en las siguientes categorías:

1. **C1-C6:** productos de cracking
2. **Benceno**
3. Isómeros de siete carbonos (**i-C7**)
4. Olefinas de siete carbonos (**C7=**)
5. **Tolueno**

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES

3.1.1 Areas específicas

La tabla 3.1 muestra que en los soportes con lantano se da un incremento en el tamaño del poro respecto a alúmina cuando el contenido de lantano se incrementa lo que indica un reacomodo estructural de la alúmina.

En el soporte con cerio también se observa un crecimiento de los poros.

La adición de La a la boehmita produce una disminución del área específica de la alúmina obtenida después del tratamiento térmico de la boehmita modificada. Esta disminución es más importante a altos contenidos de La (20%), donde el área específica se reduce en casi un 50%. Este mismo comportamiento, de disminución del área específica, se observa con la adición de 5% en peso de Ce a la boehmita, donde la disminución es de aproximadamente 25% el cual es el mismo orden de reducción que los soportes Al_2O_3 -La al 1 y 10% en peso de La.

Tabla 3.1 Areas específicas y diámetros de poro de los soportes calcinados a 650°C

<i>Soportes</i>	<i>Area BET</i> <i>(m²/g)</i>	<i>Diámetro de poro</i> <i>(Å)</i>
<i>A</i>	220.74	59.74
<i>ALa1</i>	171.22	78.89
<i>ALa10</i>	170.14	67.00
<i>ALa20</i>	112.44	68.27
<i>ACe5</i>	166.67	74.59

3.1.2 Difracción de rayos-X

Los análisis con R-X de los soportes que contienen lantano, presentan únicamente señales correspondientes a γ -alúmina, y sólo se observa una disminución de cristalinidad cuando el contenido de lantano aumenta a 20% en peso (fig. 3.1) lo cual concuerda con estudios de microscopía (4, 9,12) en los que se han observado la formación de aglomerados de alúmina con la adición de lantano, que da como resultado una alúmina menos estructurada. Este análisis no muestra evidencia directa de algún aluminato u óxido de lantano aun cuando el lantano se encuentra en altos porcentajes. El La_2O_3 podría estar tan

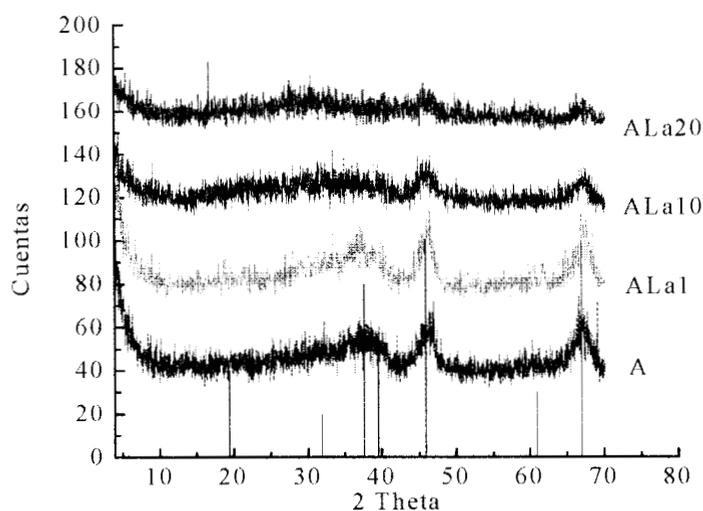


Fig.3.1 Comparación del difractograma de R-X de **A** que muestra la fase γ -alúmina con **ALa1**, **ALa10** y **ALa20** en los que se observa disminución de la cristalinidad.

disperso en el soporte que por medio de difracción de R-X no es posible detectarlo; este resultado concuerda con investigaciones (2, 5) en las cuales se señalan las mismas observaciones.

Adicionalmente, muestras del soporte con 10% de lantano se calcinaron a 500, 650 y 900°C y los difractogramas correspondientes (fig. 3.2) muestran la conservación de la fase gamma de la alúmina.

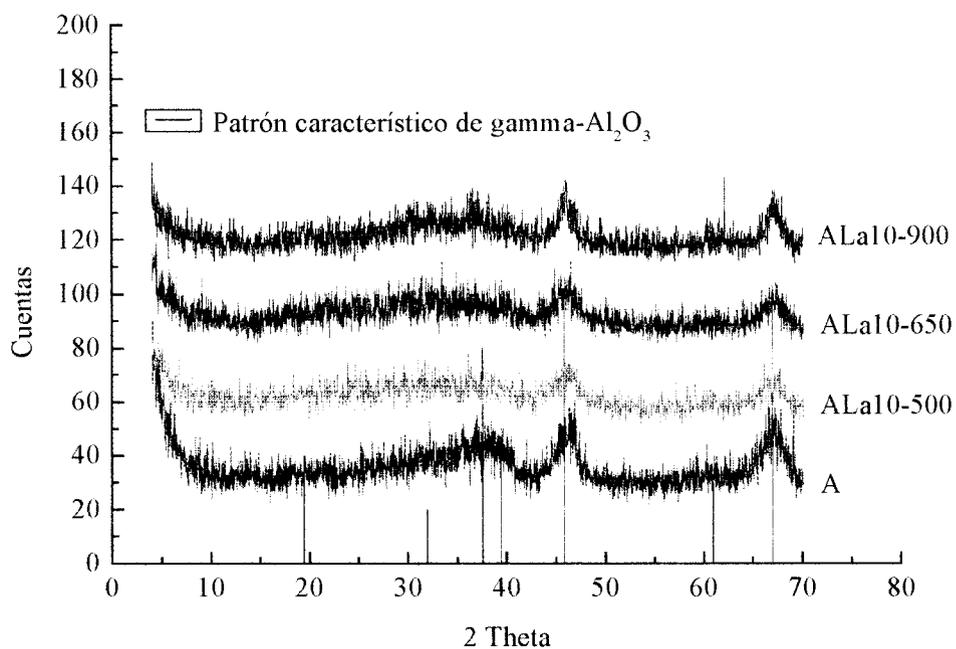


Fig. 3.2 Comparación del difractograma de R-X de A con el de ALa10 calcinada a 500, 650 y 900°C.

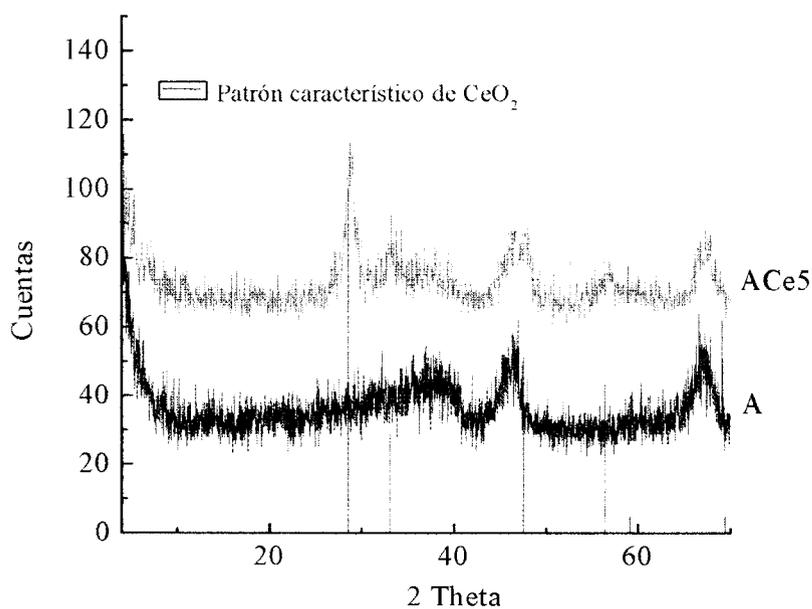


Fig. 3.3 Comparación del difractograma de R-X de A que muestra la fase γ -alúmina, con ACe5 que además de la fase γ -alúmina presenta el patrón correspondiente a CeO₂.

Con cerio en el soporte, el difractograma (fig. 3.3) muestra claramente la presencia de señales correspondientes a óxido de cerio, CeO_2 , además de la señal indicativa de que la fase gamma de la alúmina se formó. Por lo tanto, el cerio segrega en la superficie en forma de un óxido.

3.1.3 Resonancia Magnética Nuclear (Al^{27} RMN-MAS)

Los estudios de RMN-MAS realizados a soportes modificados con lantano, cerio y sin modificar presentan dos señales únicamente (fig. 3.4). La señal de mayor intensidad aparece en el rango de 66–67 ppm y corresponde a aluminio con número de coordinación cuatro, la otra banda se encuentra entre 9 y 10 ppm y corresponde al aluminio con número de coordinación seis.

La información que este análisis nos proporciona es una relación numérica con base al área de cada uno de los picos que se presentan, de tal manera que los datos que se muestran (relación T_d/O_d) en la fig. 3.4 y las tablas 3.2-3.4, corresponden a los valores relativos de área con respecto al área del pico de menor tamaño, en este caso, al aluminio que se encuentra en medio tetraédrico. Por tanto se tiene la relación (aluminio en medio tetraédrico/ aluminio en medio octaédrico, esto es, T_d/O_d).

En los soportes alúmina-lantano se observa que al aumentar la cantidad de lantano se incrementa la relación T_d/O_d (tabla 3.2). De acuerdo a estos resultados la adición de lantano da lugar a un reacomodo estructural de la alúmina, es decir, el incremento relativo de aluminio en posición tetraédrica indica que el aluminio que antes se encontraba en un hueco octaédrico se ve obligado a ocupar sitios tetraédricos en la red de alúmina, sin embargo como acertadamente apunta Oudet et.al (5) el tamaño del ión lantano es aproximadamente dos veces el tamaño del ión aluminio para suponer que este desplazamiento de aluminio hacia sitios de menor coordinación sea causado por una ocupación de los huecos octaédricos por el lantano.

En el caso del cerio no se aprecia una modificación importante en la relación de sitios de coordinación 4 y 6 (tabla 3.3) cuando lo comparamos con alúmina sin impregnar. Cuando se da un tratamiento térmico diferente, es decir, calcinación del soporte a diferentes temperaturas, se tiene que las muestras **ACe5** calcinadas a 500°C y a 650°C no presentan modificación alguna (tabla 3.4); mientras que en **ALa10** a 500 °C, 650 °C y 900 °C se

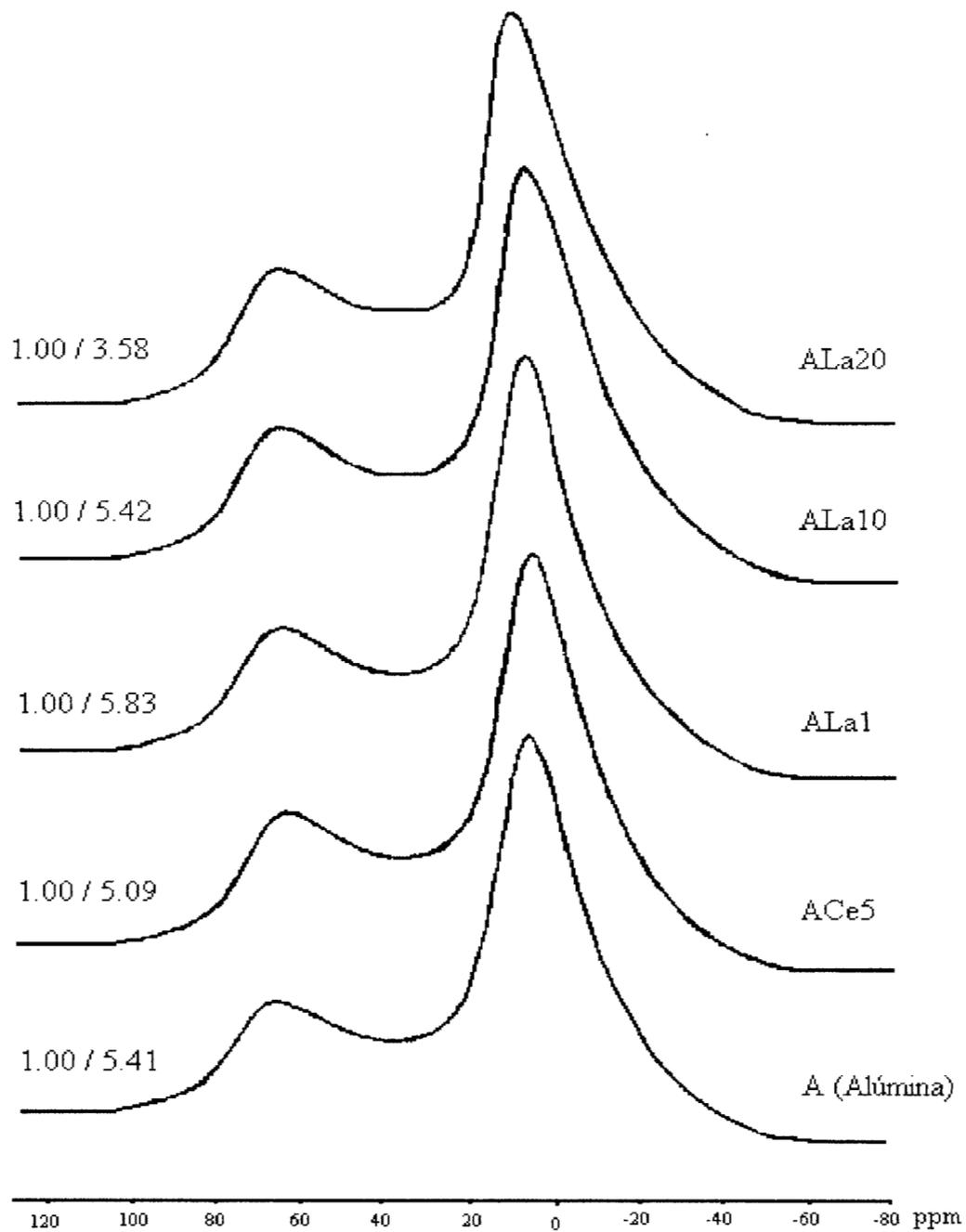


Fig. 3.4 Resonancia magnética nuclear (Al^{27} RMN-MAS) de alúmina sin aditivo y de alúmina con 5% de cerio y con 1, 10 y 20% de lantano.

Tabla 3.2 Relación T_d/O_d obtenida de Al^{27} RMN-MAS para alúmina-lantano con diferentes porcentajes en peso de lantano

<i>Soportes</i>	<i>AlT_d*</i> (ppm)	<i>AlO_d**</i> (ppm)	<i>Relación T_d/O_d</i>
<i>ALa1</i>	66.521	9.205	1.00 / 5.83
<i>ALa10</i>	67.001	9.244	1.00 / 5.42
<i>ALa20</i>	67.071	9.642	1.00 / 3.58

*Aluminio tetraédrico
**Aluminio octaédrico

Tabla 3.3. Relación T_d/O_d obtenida de Al^{27} RMN-MAS para alúmina y alúmina-cerio

<i>Soportes</i>	<i>AlT_d*</i> (ppm)	<i>AlO_d**</i> (ppm)	<i>Relación T_d/O_d</i>
<i>A</i>	67.150	9.342	1.00 / 5.41
<i>ACe5</i>	66.792	9.727	1.00 / 5.09

* Aluminio tetraédrico
** Aluminio octaédrico

observa un incremento de sitios tetraédricos respecto a octaédricos conforme aumenta la temperatura de calcinación (tabla 3.4), a pesar de esta situación el difractograma de R-X (fig. 3.2) no dio indicios de que una especie diferente a gamma-alúmina estuviera presente; en el soporte alúmina-cerio no se aprecia un cambio en gran medida dado que no se dio un tratamiento de calcinación a temperatura más elevada.

Tabla 3.4. Relación T_d/O_d obtenida de Al^{27} RMN-MAS para alúmina-cerio y alúmina-lantano con diferentes temperaturas de calcinación.

<i>Soportes</i>	<i>AlT_d^* (ppm)</i>	<i>AlO_d^{**} (ppm)</i>	<i>Relación T_d/O_d</i>
<i>ACe5 (500°C)</i>	66.627	9.747	1.00 / 5.09
<i>ACe5 (650°C)</i>	66.792	9.727	1.00 / 5.09
<i>ALa10 (500°C)</i>	67.419	9.600	1.00 / 5.49
<i>ALa10 (650°C)</i>	67.001	9.244	1.00 / 5.42
<i>ALa10 (900°C)</i>	67.702	10.599	1.00 / 2.93

*Aluminio tetraédrico
**Aluminio octaédrico

3.1.4 Espectroscopía FTIR de adsorción de piridina

Los espectros de infrarrojo de los soportes con piridina adsorbida muestran la ausencia de sitios ácidos tipo Brønsted (banda en 1545 cm^{-1}) y un absoluto predominio de sitios ácidos Lewis, no importando que el soporte sea alúmina sola o que contenga lantano o cerio (fig. 3.5-3.7).

En las tablas 3.5-3.9 se muestran los resultados que de la integración de las bandas en 1445 cm^{-1} y 1490 cm^{-1} correspondientes a acidez Lewis. La adición de 1% de La en alúmina tiene el efecto de incrementar ligeramente su acidez respecto a la alúmina sin lantano, a temperatura ambiente, como se puede ver en la tabla 3.5 y 3.6. Sin embargo a 100°C la acidez, en el catalizador ALa1, disminuye de manera importante (48%).

Por otro lado, la fuerza de los sitios ácidos aumenta con la adición de 1% de lantano (ver fig. 3.7 y tabla 3.6) puesto que la γ -alúmina conserva sólo $51\text{ }\mu\text{mol/g}$ de acidez total a 400°C de temperatura mientras que γ -alúmina con 1% de La mantiene $80\text{ }\mu\text{mol/g}$ a la misma temperatura. Esto puede explicarse debido a que el lantano añadido en menor

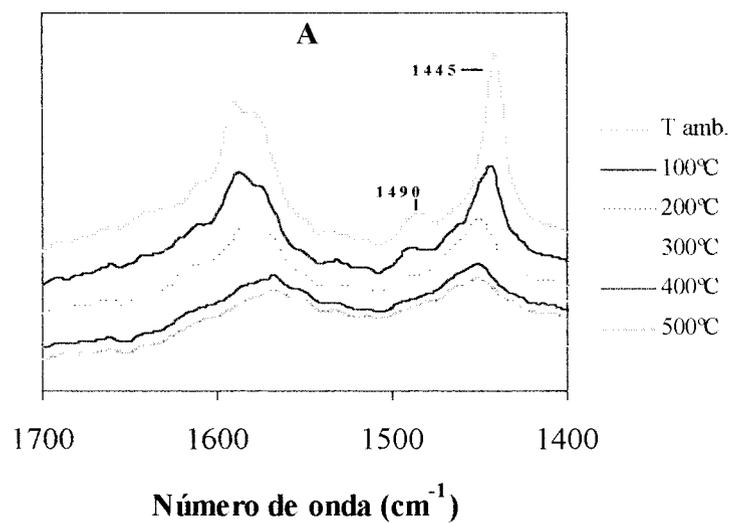


Fig. 3.5 FTIR de adsorción de piridina en γ -alúmina

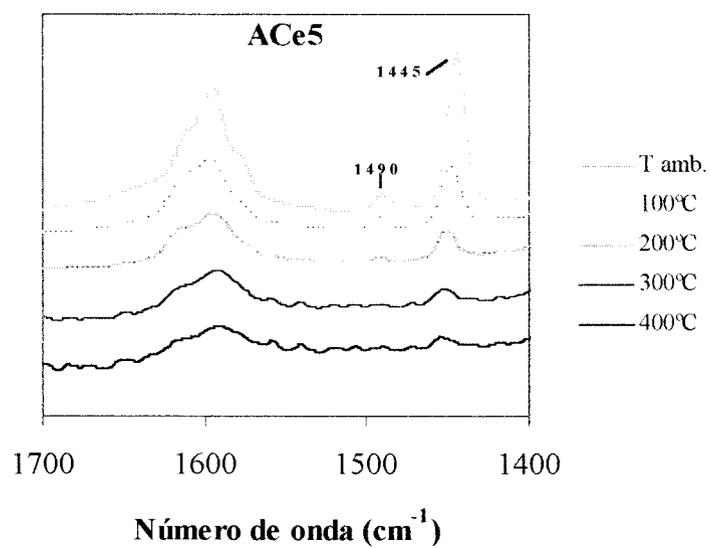
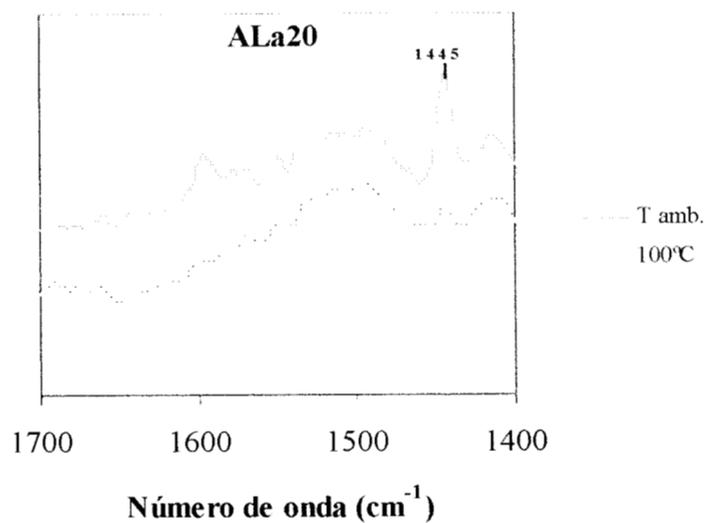
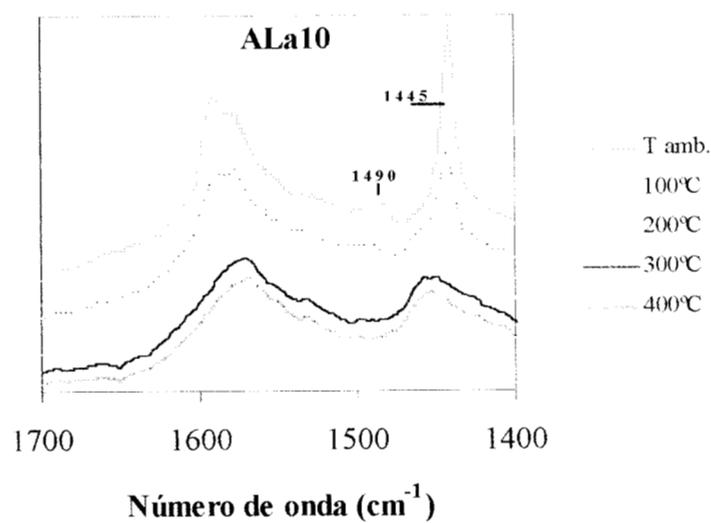
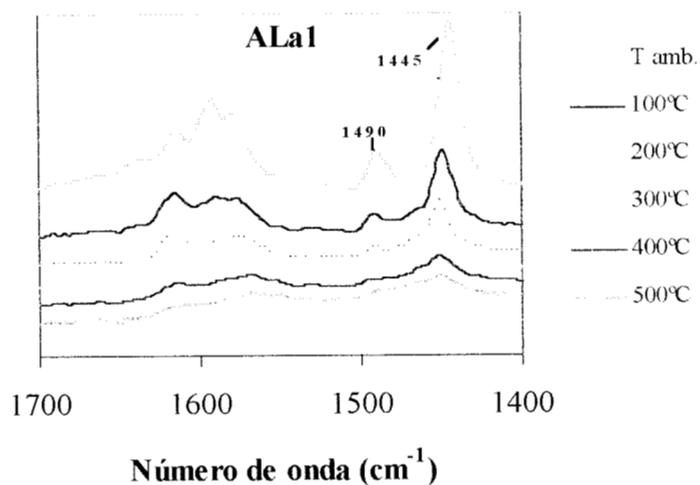


Fig. 3.6 FTIR de adsorción de piridina de γ -alúmina con 5%Ce

Fig. 3.7 FTIR de adsorción de piridina en γ -alúmina modificada con 1, 10 y 20% de lantano.



cantidad a la boehmita, se introduce a la red de la alúmina formando nuevos sitios de adsorción.

Cuando se adiciona un 10 y 20 % de lantano, la cantidad de sitios ácidos decrece de manera importante hasta desaparecer en la muestra de mayor contenido de La a partir de 200°C (ver tabla 3.7 y 3.8). En el caso de 5% de Ce en alúmina se observa pérdida de acidez con respecto a la de alúmina (tabla 3.5 y 3.9). El hecho de que la acidez disminuya podría indicar que el aditivo, sea lantano o cerio, escoge sitios muy ácidos en el soporte para depositarse como lo ha mencionado en su estudio Oudet y col. (5).

En resumen, la fuerza de acidez disminuye con el subsecuente incremento de lantano en el soporte, dado que en el caso del soporte A (gamma-alúmina) aún se tiene acidez Lewis a temperatura de 500°C (fig 3.5), mientras que los sitios ácidos en **ALa20** son detectables hasta 100°C únicamente (fig. 3.7) y en el caso de **ACe5** hasta 400°C (fig. 3.9).

Tabla 3.5 Sitios ácidos y acidez total de γ -alúmina

<i>Soporte</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Brönsted ($\mu\text{mol/g}$)</i>	<i>Lewis ($\mu\text{mol/g}$)</i>	<i>Acidez total ($\mu\text{mol/g}$)</i>
A	T amb	0	658	658
	100	0	575	575
	200	0	87	87
	300	0	74	74
	400	0	51	51
	500	0	35	35

Tabla 3.6 Sitios ácidos y acidez total de γ -alúmina con 1% La

<i>Soporte</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Brönsted ($\mu\text{mol/g}$)</i>	<i>Lewis ($\mu\text{mol/g}$)</i>	<i>Acidez total ($\mu\text{mol/g}$)</i>
ALa1	T amb	0	693	693
	100	0	284	284
	200	0	153	153
	300	0	103	103
	400	0	80	80

Tabla 3.7 Sitios ácidos y acidez total de γ -alúmina modificada con 10% La

<i>Soporte</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Brönsted ($\mu\text{mol/g}$)</i>	<i>Lewis ($\mu\text{mol/g}$)</i>	<i>Acidez total ($\mu\text{mol/g}$)</i>
ALa10	T amb	0	421	421
	100	0	208	208
	200	0	40	40
	300	0	3	3
	400	0	1	1

Tabla 3.8 Sitios ácidos y acidez total de γ -alúmina modificada con 20% La

<i>Soporte</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Brönsted</i> ($\mu\text{mol/g}$)	<i>Lewis</i> ($\mu\text{mol/g}$)	<i>Acidez total</i> ($\mu\text{mol/g}$)
ALa20	T amb	0	74	74
	100	0	11	11
	200	0	0	0
	300	0	0	0
	400	0	0	0

Tabla 3.9 Sitios ácidos y acidez total de γ -alúmina modificada con 5% Ce

<i>Soporte</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Brönsted</i> ($\mu\text{mol/g}$)	<i>Lewis</i> ($\mu\text{mol/g}$)	<i>Acidez total</i> ($\mu\text{mol/g}$)
ACe5	Tamb	0	266	266
	100	0	89	89
	200	0	27	27
	300	0	7	7
	400	0	1	1

3.2 CARACTERIZACION DE CATALIZADORES

3.2.1 Absorción atómica

Los contenidos de platino, estaño y cloro presentes en los catalizadores se muestran en las tablas 3.10-3.12, las cantidades necesarias para ajustar el 100% en peso corresponden al soporte utilizado en cada catalizador.

Tabla 3.10 Contenido de platino y cloro determinado por absorción atómica en catalizadores Pt-alúmina.

<i>Pt-alúmina</i>	<i>Pt</i> (%peso)	<i>Cl</i> (%peso)
<i>Pt-A</i>	0.56	0.14
<i>Pt-ALa1</i>	0.52	0.46
<i>Pt-ALa10</i>	0.29	0.29
<i>Pt-ALa20</i>	0.33	0.59
<i>Pt-ACe5</i>	0.38	0.45

Tabla 3.11 Contenido de Pt, Sn y Cl determinado por absorción atómica para catalizadores PtSn-alúmina preparados por impregnación sucesiva.

<i>PtSn-alúmina</i> <i>Impregnación Sucesiva</i>	<i>Pt</i> (%peso)	<i>Sn</i> (%peso)	<i>Cl</i> (%peso)
<i>PtSn-A-IS</i>	0.37	0.51	0.23
<i>PtSn-ALa1-IS</i>	0.45	0.27	0.21
<i>PtSn-ALa10-IS</i>	0.28	0.43	0.60
<i>PtSn-ALa20-IS</i>	0.44	0.38	4.00
<i>PtSn-ACe5-IS</i>	0.43	0.35	1.37

Como se puede ver los contenidos metálicos determinados tienen pequeñas variaciones con respecto a las cantidades teóricamente esperadas, esto es, 0.5% en peso de Pt y 0.3% en peso de Sn. Esta diferencia en general se debe al manejo experimental donde hay pérdida en el momento de preparación o bien durante los tratamientos térmicos, calcinación o reducción.

Tabla 3.12 Contenido de Pt, Sn y Cl determinado por absorción atómica para catalizadores PtSn-alúmina preparados por coimpregnación.

<i>PtSn-alúmina Coimpregnación</i>	<i>Pt (%peso)</i>	<i>Sn (%peso)</i>	<i>Cl (%peso)</i>
<i>PtSn-A-C</i>	0.53	0.15	0.21
<i>PtSn-ALa1-C</i>	0.44	0.47	0.61
<i>PtSn-ALa10-C</i>	0.20	0.39	4.07
<i>PtSn-ALa20-C</i>	0.38	0.45	4.13
<i>PtSn-ACe5-C</i>	0.27	0.35	1.03

3.2.2 Espectroscopía FTIR de adsorción de CO

Cuando un metal que es activo en una reacción forma aleación con uno que es inactivo, se pueden esperar dos efectos, que pueden ser identificados con ayuda del estudio de FTIR de adsorción de CO (36):

- I. Un efecto “geométrico” o efecto “tamaño del ensamble” (conjunto de átomos). A causa de la aleación, el número de átomos idénticos contiguos disminuye. Las reacciones catalíticas que requieren grandes “ensambles” de átomos activos obviamente serán suprimidas en mayor grado que aquellas que requieren sólo de pequeños ensambles. Este efecto se ve reflejado en el estudio de IR al disminuir el acoplamiento dipolo-dipolo entre las moléculas de CO adsorbidas lo cual genera cambios en las frecuencias de vibración CO-metal.
- II. Un efecto “electrónico” o efecto “ligando”. La estructura electrónica de los metales

puede ser modificada por la aleación. Si es así, entonces la fuerza del enlace de las especies adsorbidas y por tanto su reactividad también puede cambiar (34).

La adsorción de CO en Pt tiene tres diferentes bandas, en 2081, 2070 y 2063 cm^{-1} , las cuales han sido asignadas a CO linealmente enlazado a átomos en las caras, esquinas o aristas, respectivamente y que han sido corroboradas en planos de monocristales (69). La interacción CO-Pt se describe en general por el modelo propuesto por Blyholder, quien ha mostrado que existe un enlace π entre un átomo de metal superficial unido a un ligando CO y sus átomos de metal más cercanos, debido a un llenado parcial de los orbitales d del metal. Por tanto, la molécula de CO compite con los átomos de metal vecinos por los electrones d del átomo metálico superficial.

3.2.2.1 Catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ con La y Ce

Los espectros de infrarrojo de adsorción de CO obtenidos para catalizadores monometálicos, que se muestran en la fig. 3.8, presentan las siguientes características: en el espectro obtenido para **Pt-A** se observa un pico principal a 2067 cm^{-1} (fig. 3.8-a) característico de adsorción de CO sobre platino en forma lineal, y una banda adicional en 2120 cm^{-1} . Por otra parte, tanto la banda reportada a 1830 cm^{-1} que se asigna a adsorción de CO por puente como la que se asigna a interacción con el soporte a 1086 cm^{-1} no aparecen.

Los catalizadores monometálicos que contienen platino sobre alúmina modificada con La y Ce presentan las mismas señales con pequeños corrimientos de frecuencia en el rango de 2067-2071 cm^{-1} , como se puede observar en la fig. 3.8(b)-(d).

La señal que aparece en 2067-2071 cm^{-1} se atribuye a CO adsorbido sobre aristas indicando la presencia de platino de menor coordinación. La banda pequeña que aparece en 2119-2120 cm^{-1} se encuentra muy alejada de la frecuencia asignada a los sitios de alta coordinación la cual se reporta entre 2085-2090 cm^{-1} . Esta banda de 2120 cm^{-1} más bien se atribuye a la presencia de cloro en el metal, dado que el precursor del metal es el ácido hexacloroplatinico; esta interpretación se desprende de estudios realizados por R. Queau et al. (38) donde muestra que la presencia del halógeno genera una señal diferente a las observadas en platino, alrededor de 2130 cm^{-1} y que es asignada a una especie del tipo $(\text{PtCl}_2(\text{CO}))_2$ en la que una molécula de CO y dos átomos de halógeno están enlazados al

mismo átomo de metal, el cual corresponde a platino en estado de oxidación +2.

3.2.2.2 Catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ con La y Ce preparados por impregnación sucesiva y coimpregnación.

En las figuras 3.9 y 3.10. se presentan los espectros de FTIR de adsorción de CO para catalizadores Pt-Sn preparados por impregnación sucesiva y coimpregnación, respectivamente.

El catalizador **PtSn-A-IS** (fig 3.9-a), al igual que en catalizadores monometálicos, presenta únicamente dos bandas que aparecen en 2066 cm⁻¹ y 2119 cm⁻¹, lo mismo ocurre con **PtSn-A-C** con excepción de que este último presenta una pequeña banda en 1830 cm⁻¹ ocasionada por interacción de la molécula de CO con dos átomos de platino, es decir una interacción tipo puente del CO con platino; dado que no se observa un corrimiento en la frecuencia de adsorción lineal Pt-CO en estos catalizadores por la presencia de estaño, cuando lo comparamos con el monometálico correspondiente, parece ser que entre el estaño y el platino no hay interacción directa y se encuentran por separado en el soporte.

Sin embargo cuando tenemos un catalizador que además de platino y estaño tiene lantano, fig. 3.9 y fig. 3.10, se observa un incremento en la intensidad y desplazamiento de la banda de 2119 cm⁻¹ a 2122-2130 cm⁻¹. Independientemente del modo de preparación la intensidad de esta banda se incrementa con relación a la banda asignada a adsorción lineal de CO en platino (2068 cm⁻¹). Además como puede observarse, en el catalizador preparado por coimpregnación, a contenidos de 10% de lantano (fig. 3.10-c) la banda de 2065cm⁻¹ (fig. 3.10-a) casi desaparece y se desplaza a frecuencias más bajas, 2054 cm⁻¹, mientras que la banda de altas frecuencias en 2126 cm⁻¹ crece. Es necesario hacer referencia a que la muestra **PtSn-ALa10-IS** no presentó señales de IR observables.

Catalizadores Pt-Sn que contienen un 20% de La presentan un resultado interesante (fig. 3.9 y fig 3.10); en **PtSn-ALa20-IS** aparece con mayor intensidad la banda de 2130 cm⁻¹ (fig. 3.9-c) mientras que la banda de CO adsorbido linealmente, 2080 cm⁻¹, apenas se manifiesta y muestra un ligero desplazamiento. En **PtSn-ALa20-C** la banda de 2080 cm⁻¹ no aparece (fig. 3.10-d), predominando por completo la banda de 2130 cm⁻¹.

En el caso de **PtSn-ACe5-IS** y **PtSn-ACe5-C** (fig. 3.9-d y fig 3.10-e) aparecen las bandas a 2060 cm⁻¹ y 2080 cm⁻¹ respectivamente y, aquella de 2130 cm⁻¹.

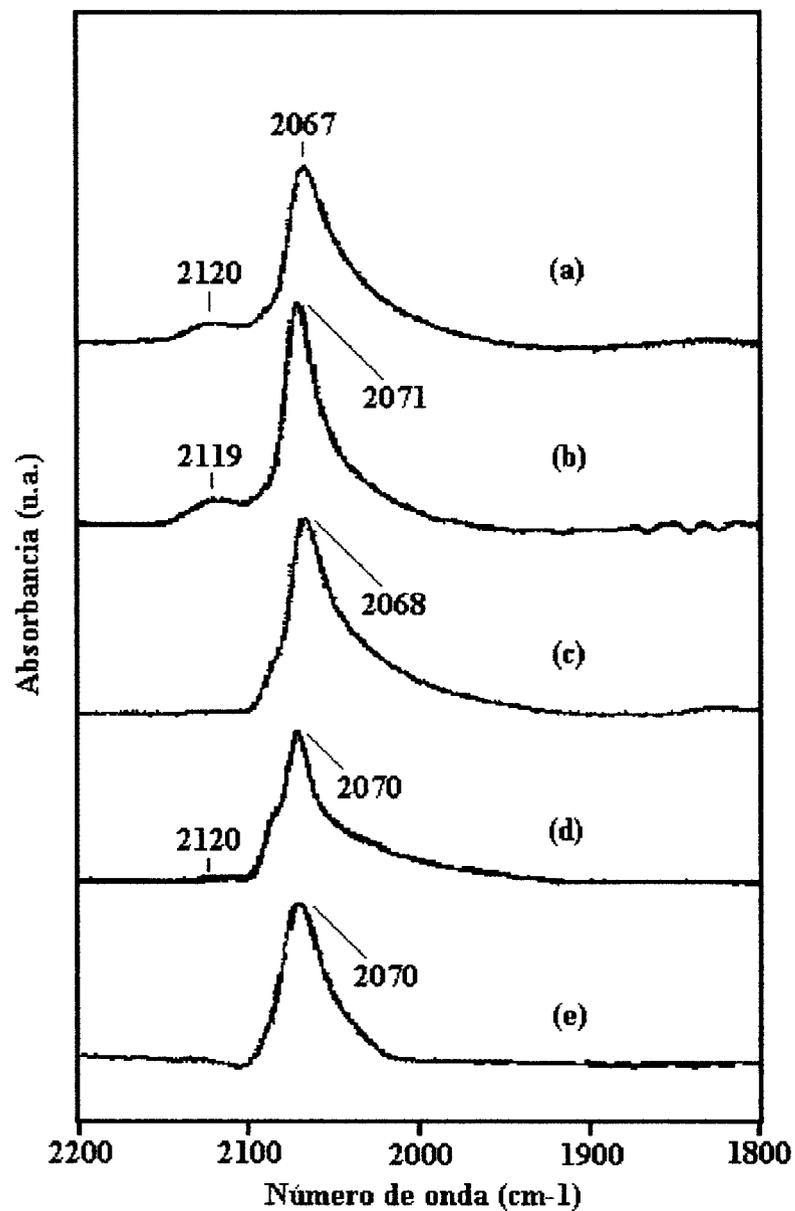


Fig. 3.8 FTIR de adsorción de CO en catalizadores monometálicos: a) Pt-A, b) Pt-ALa1, c) Pt-ALa10, d) Pt-ALa20 y e) Pt-ACe5.

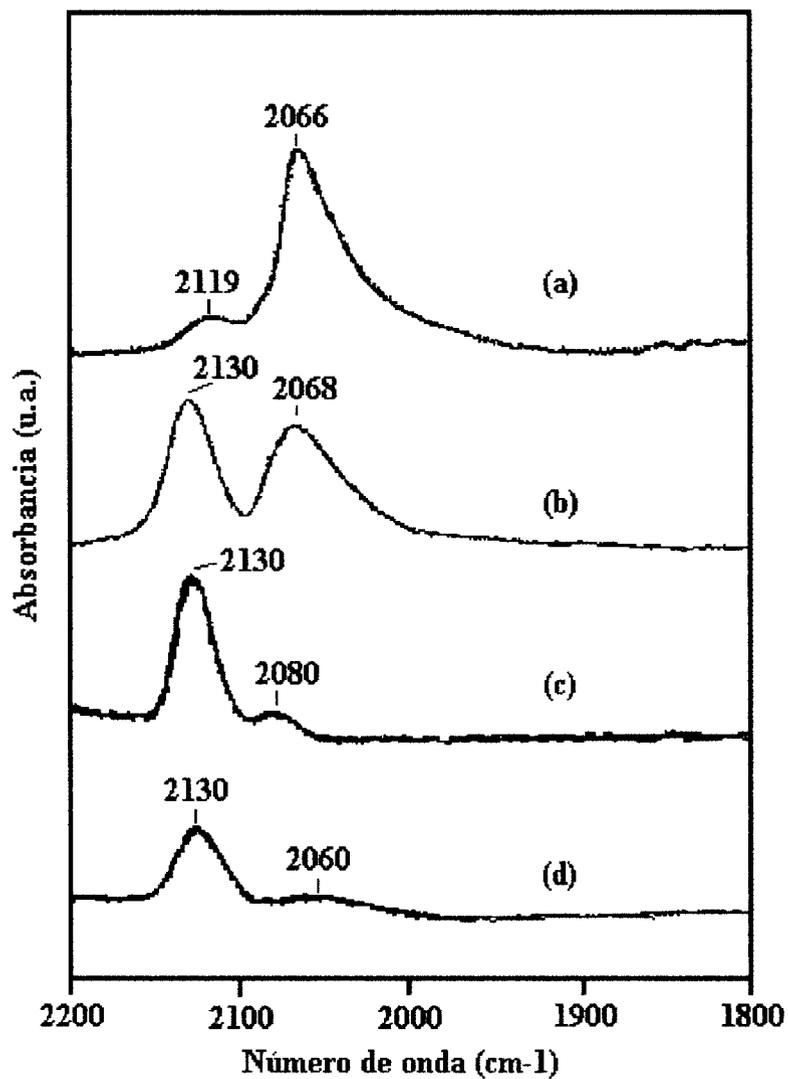


Fig. 3.9 FTIR de adsorción de CO en catalizadores bimetalicos preparados por impregnación sucesiva: a) PtSn-A-IS, b) PtSn-ALa1-IS, c) PtSn-ALa20-IS y d) PtSn-ACe5-IS.

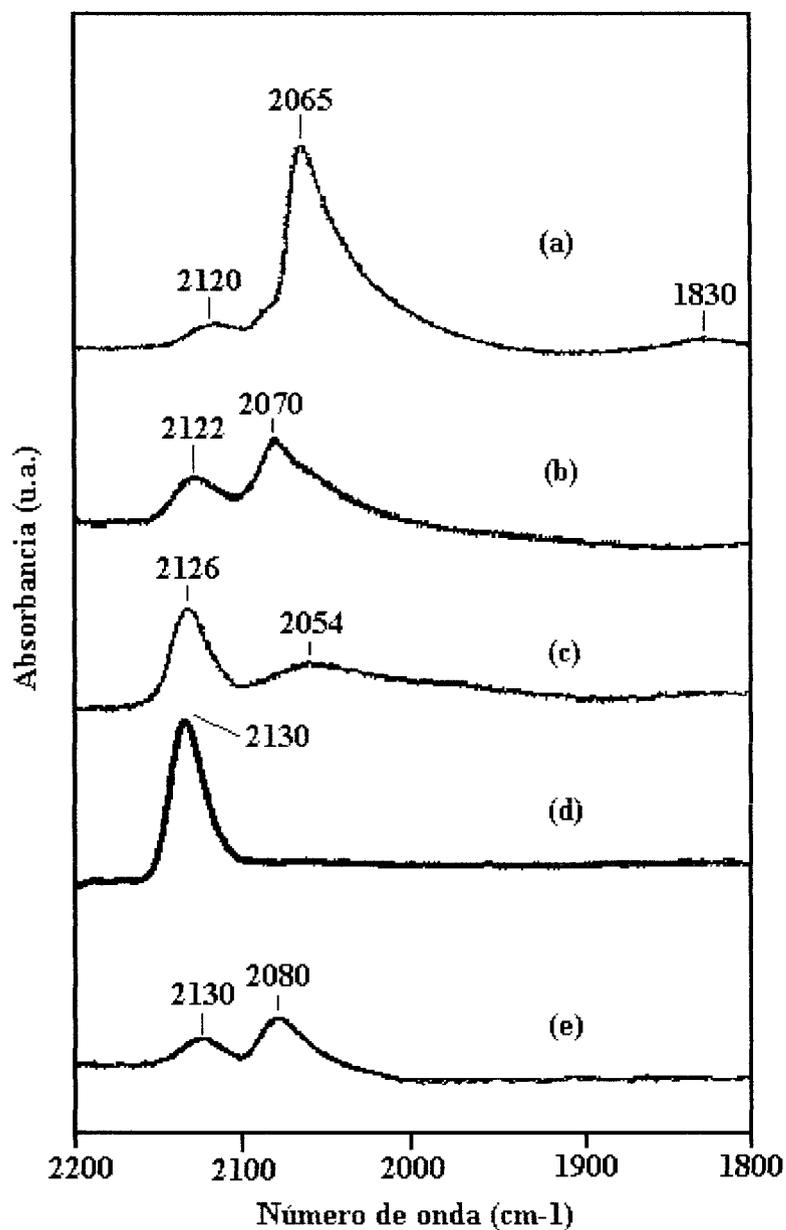


Fig. 3.10 FTIR de adsorción de CO en catalizadores bimetalicos preparados por coimpregnación: a) PtSn-A-C, b) PtSn-ALa1-C, c) PtSn-ALa10-C, d) PtSn-ALa20-C y e) PtSn-ACe5-C.

La asignación de la banda en 2120 cm^{-1} y 2130 cm^{-1} , como se mencionó anteriormente, difícilmente se puede atribuir a sitios de alta coordinación de platino y siguiendo la ruta para la interpretación de la banda como se hizo en el caso monometálico podría suponerse que esta señal corresponde al complejo $(\text{PtCl}_2(\text{CO}))_2$, si consideramos que durante el proceso de preparación, se utilizaron soluciones de ácido clorhídrico y del precursor de Pt ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Sin embargo, el hecho de que se incremente cuando se está en presencia de La, permite suponer que existe algún tipo de interacción entre las especies Pt-SnO_x-La₂O₃ e incluso con cloro, que da lugar a un efecto electroatractor generando la oxidación del platino. Para el cerio se puede proponer una interacción similar, sin embargo deben considerarse las propiedades óxido-reductoras de esta especie que inevitablemente pueden provocar la oxidación del metal y donde el estaño podría tener una participación importante.

3.2.3 Quimisorción de CO y titulación O₂-H₂

El estudio de quimisorción presentó algunos inconvenientes. Los catalizadores en cuya composición se encuentra el Ce mostraron un exceso de adsorción cuando se hizo titulación O₂-H₂, así como adsorción de CO, lo cual dio lugar a valores de dispersión por arriba del 100%. Es claro que tal comportamiento es originado por la capacidad que tiene el CeO₂ de adsorber grandes cantidades de H₂ y CO (13). Especies aniónicas residuales (como cloruros del precursor metálico) pueden afectar profundamente las propiedades reductoras del metal soportado, por formación de oxiclورو de cerio CeOCl, al sustituir Cl⁻ de la celda de oxígeno, o por estabilizar cerio en un estado de oxidación bajo. Así valores de H/M o CO/M son más bien dispersos y mayores que la unidad. Con la adición de lantano en alúmina también se ha observado que retiene altas cantidades de hidrógeno y posiblemente se deba a “spillover” de hidrógeno o a una reducción parcial del lantano, aunque también puede formarse una especie del tipo LaOCl (12).

En general, catalizadores bimetálicos Pt-Sn, presentaron un exceso de adsorción en estudios de quimisorción, por tanto, en la tabla 3.13 únicamente se presentan las dispersiones de catalizadores monometálicos Pt-alúmina que dieron respuesta con esta técnica.

Tabla 3.13 Dispersión y tamaño de partícula de catalizadores Pt/alúmina y Pt/alúmina-La

<i>Catalizador</i>	<i>Dispersión (%)</i>	<i>Tamaño de partícula (Å)</i>
<i>Pt-A</i>	52.00	22.89
<i>Pt-ALa1</i>	58.70	20.28
<i>Pt-ALa10</i>	40.58	29.33
<i>Pt-ALa20</i>	57.51	20.69

Como puede observarse el tamaño de la partícula metálica se encuentra en un promedio de 20 Å y la adición de La no ejerce algún tipo de influencia que modifique el tamaño, excepto para la muestra con 10% de La (Pt-ALa10) que presenta partículas de mayor tamaño (29.33 Å).

3.2.4 Deshidrogenación de Ciclohexano

3.2.4.1 Catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ con La y Ce

Como anteriormente se mencionó hubo ciertos inconvenientes con la mayor parte de los catalizadores al intentar medir dispersión por medio de quimisorción de CO y titulación O₂-H₂ por el método gravimétrico. Un intento más se hizo al utilizar el método volumétrico, desafortunadamente, se dio la misma situación.

Por tales motivos, la reacción de deshidrogenación de ciclohexano se realiza con el fin de determinar un parámetro (velocidad de reacción) que proporcione información sobre la accesibilidad metálica del platino en estos catalizadores, aunque sólo sea de manera indirecta. Con cada uno de las muestras se obtuvo benceno como único producto de la deshidrogenación de ciclohexano.

Los resultados de actividad que presentan los catalizadores monometálicos Pt-alúmina hacia deshidrogenación de ciclohexano se muestran en la tabla 3.14 y estos, indican que pequeños contenidos de lantano (1%) no generan cambios en la cantidad de sitios activos en catalizadores Pt-alúmina. Si el contenido de lantano se incrementa a 10 y 20 % se obser-

Tabla 3.14 Velocidades de reacción para deshidrogenación de ciclohexano con catalizadores monometálicos

<i>Catalizador</i>	<i>Velocidad x 10⁶</i> <i>(mol. s⁻¹.g⁻¹ cat)</i>
<i>Pt-A</i>	304
<i>Pt-ALa1</i>	306
<i>Pt-ALa10</i>	182
<i>Pt-ALa20</i>	42.9
<i>Pt-ACe5</i>	243

va una pérdida de sitios activos que dan como resultado una disminución de la velocidad de reacción y en la actividad hacia deshidrogenación de ciclohexano.

Con la adición del 5% de cerio se observa que la cantidad de sitios activos disminuye en pequeña proporción.

3.2.4.2 Catalizadores Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ con La y Ce preparados por impregnación sucesiva y coimpregnación.

En la tabla 3.15 se muestran los resultados de actividad para deshidrogenación de ciclohexano con catalizadores Pt-Sn preparados por impregnación sucesiva y coimpregnación. Como se puede observar, la adición del Sn al catalizador Pt-alúmina sin modificar genera una reducción en el número de sitios activos (tabla 3.15) cuando se compara con Pt-alúmina, (tabla 3.14) ya que las velocidades sufren una apreciable disminución, no importando si el catalizador fue preparado por impregnación sucesiva o coimpregnación (**PtSn-A-IS** y **PtSn-A-C**).

Cuando Pt-Sn se soporta en la alúmina modificada con lantano, observamos una gran pérdida de sitios activos, que se manifiesta conforme el contenido de lantano aumenta, hasta tener una completa pérdida de actividad metálica cuando se tiene un 20% de La en el soporte. Tal comportamiento lo presentan tanto catalizadores preparados por impregnación sucesiva como aquellos preparados por coimpregnación.

Tabla 3.15 Velocidades de reacción para deshidrogenación de ciclohexano con catalizadores bimetálicos preparados por impregnación sucesiva y coimpregnación.

<i>Catalizador Impregnación Sucesiva</i>	<i>Velocidad x 10⁶ (mol. s⁻¹.g⁻¹_{cat})</i>	<i>Catalizador Coimpregnación</i>	<i>Velocidad x 10⁶ (mol. s⁻¹.g⁻¹_{cat})</i>
<i>PtSn-A-IS</i>	185	<i>PtSn-A-C</i>	175
<i>PtSn-ALa1-IS</i>	84.9	<i>PtSn-ALa1-C</i>	12.8
<i>PtSn-ALa10-IS</i>	64.4	<i>PtSn-ALa10-C</i>	1.28
<i>PtSn-ALa20-IS</i>	sin actividad	<i>PtSn-ALa20-C</i>	0.04
<i>PtSn-ACe5-IS</i>	1.22	<i>PtSn-ACe5-C</i>	3.95

Esta pérdida de actividad fácilmente podríamos explicarla al considerar los resultados proporcionados por los estudios de espectroscopía FTIR de adsorción de CO en los cuales se encontró que en catalizadores Pt-Sn soportados en alúmina modificada con lantano es promovida la formación de una especie en la cual el Pt está oxidado, y por lo tanto el platino metálico quién hace la función de deshidrogenar, está en cantidades muy pequeñas.

El cerio en los catalizadores Pt-Sn/alúmina (tabla 3.15) tiene un efecto bastante similar al lantano, es decir, se observa una drástica disminución de sitios activos respecto al catalizador monometálico **Pt-ACe5** ($243 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$) que generan una baja actividad en la deshidrogenación de ciclohexano. La especie en la cual el platino se encuentra en estado de oxidación +2, observada en catalizadores que contienen el lantano, también se hace patente en el caso de catalizadores bimetálicos Pt-Sn con soporte modificado con cerio dando como resultado baja presencia de platino en estado metálico.

3.2.5 Microscopía electrónica de transmisión.

El tamaño de partícula fue determinado en algunos catalizadores por medio de microscopía electrónica de transmisión. Los resultados se presentan en la tabla 3.16 y, la distribución del tamaño de partícula que corresponde a estos catalizadores se muestra en las

figuras 5.1-5.4 del apéndice.

Tabla 3.16 Tamaño de partícula en catalizadores Pt-alúmina, Pt-alúmina-La (20%) y Pt-Sn soportados en alúmina, alúmina-La y alúmina-Ce preparados por coimpregnación.

<i>Catalizador</i>	<i>Tamaño Promedio de Partícula (Å)</i>
<i>Pt-A</i>	18.73
<i>Pt-ALa20</i>	13.21
<i>PtSn-A-C</i>	16.17
<i>PtSn-ALa1-C</i>	26.26
<i>PtSn-ALa10-C</i>	20.66
<i>PtSn-ALa20-C</i>	16.03
<i>PtSn-ACe5-C</i>	18.36

Los tamaños de partícula obtenidos por microscopía electrónica difieren de los que se determinaron por quimisorción para las muestras **Pt-A** y **Pt-ALa20** (tabla 3.16 y 3.13). En este punto debe considerarse que el análisis con microscopía tiene el inconveniente de realizarse sobre diminutas cantidades de muestra y por ello los resultados suelen ser poco representativos de la muestra en su totalidad, a pesar de esto se consideran las observaciones que se desprenden de este estudio.

Como podemos observar, la adición de 20% de La al soporte en el catalizador **Pt-A** da como resultado una pequeña disminución en el tamaño de partícula, lo cual no se observa en los resultados obtenidos por quimisorción (tabla 3.13).

En catalizadores bimetálicos Pt-Sn la partícula disminuye en tamaño cuando la cantidad de lantano se incrementa de 1 a 20% en peso. Con presencia de cerio la dimensión de la partícula no se ve modificada respecto a **Pt-A**.

En las figuras 5.5-5.9 del apéndice se muestran las fotografías que proporcionó el estudio de microscopía. En el catalizador **PtSn-ACe5-C** se aprecia la formación de grupos

de partículas de platino en algunas zonas del soporte (fig. 5.8); el mismo fenómeno ocurre cuando hay presencia de lantano como en el catalizador **PtSn-ALa1-C** (fig. 5.9).

3.2.6 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

En la tabla 3.17 se presentan los resultados del estudio de XPS que se realizó al catalizador Pt soportado en alúmina con 20% de lantano y a catalizadores Pt-Sn preparados por coimpregnación; en la tabla 3.18 se muestran las relaciones atómicas superficiales de los elementos presentes para cada uno de los catalizadores.

En los catalizadores con Sn el pico Sn3d presenta dos componentes, una de baja energía de ligadura que está en menor proporción a 483.9 eV en **PtSn-A-C** que podría asociarse a una fase aleada SnPt_x y de 484.7 eV en catalizadores Pt-Sn con 1 y 10% de La, asociada a una fase reducida como Sn⁰ (tabla 3.17 y fig. 3.11). La otra componente en mayor proporción es superior al 81% y próxima a 487 eV, la cual es característica de especies oxidadas de Sn (Sn²⁺).

Tabla 3.17 Energías de ligadura de electrones internos de Al, Sn, Pt, La y Ce en algunos catalizadores

<i>Catalizador</i>	<i>Al2p</i> (eV)	<i>Pt4d_{5/2}</i> (eV)	<i>Sn3d_{5/2}</i> (eV)	<i>La3d_{5/2}</i> (eV)	<i>Ce3d_{5/2}</i> (eV)
<i>Pt-ALa20</i>	74.5	316.0	-	835.0	-
<i>PtSn-A-C</i>	74.5	316.1	483.9 (19) ^a 487.3 (81)	-	-
<i>PtSn-ALa1-C</i>	74.5	315.4	484.7 (9) 487.2 (91)	Trazas	-
<i>PtSn-ALa10-C</i>	74.5	314.7 (58) 316.9 (42)	484.7 (11) 486.7 (89)	834.9	-
<i>PtSn-ALa20-C</i>	74.5	315.0 (53) 317.3 (47)	484.4 (16) 487.0 (84)	835.2	-
<i>PtSn-ACe5-C</i>	74.5	315.9 (60) 317.5 (40)	486.6 (67) 488.4 (33)	-	884.5 (96) 919.0 (4)

(a)El número entre paréntesis indica el porcentaje de cada pico.

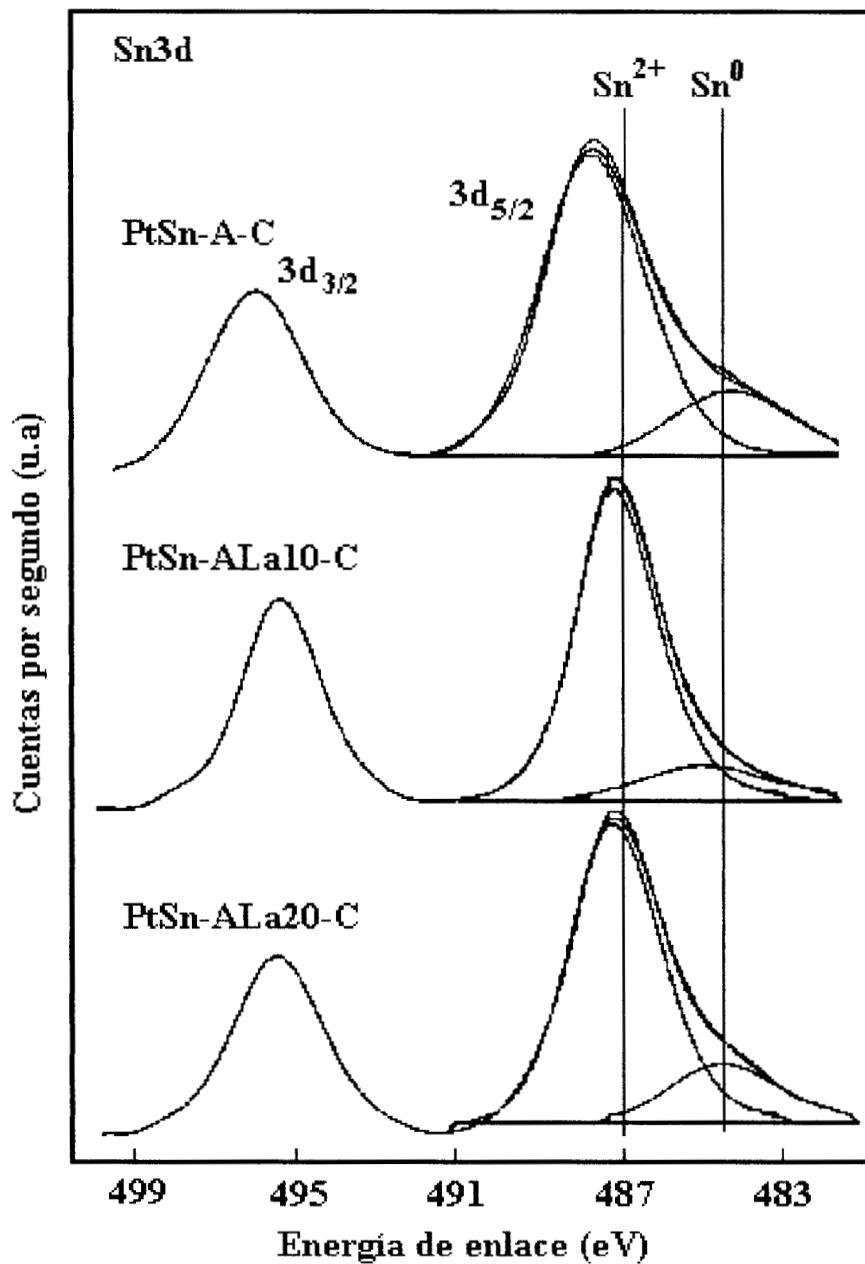


Fig. 3.11 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) en la región 3d del Sn de catalizadores Pt-Sn soportados en alúmina y alúmina con 10 y 20% de lantano preparados por coimpregnación.

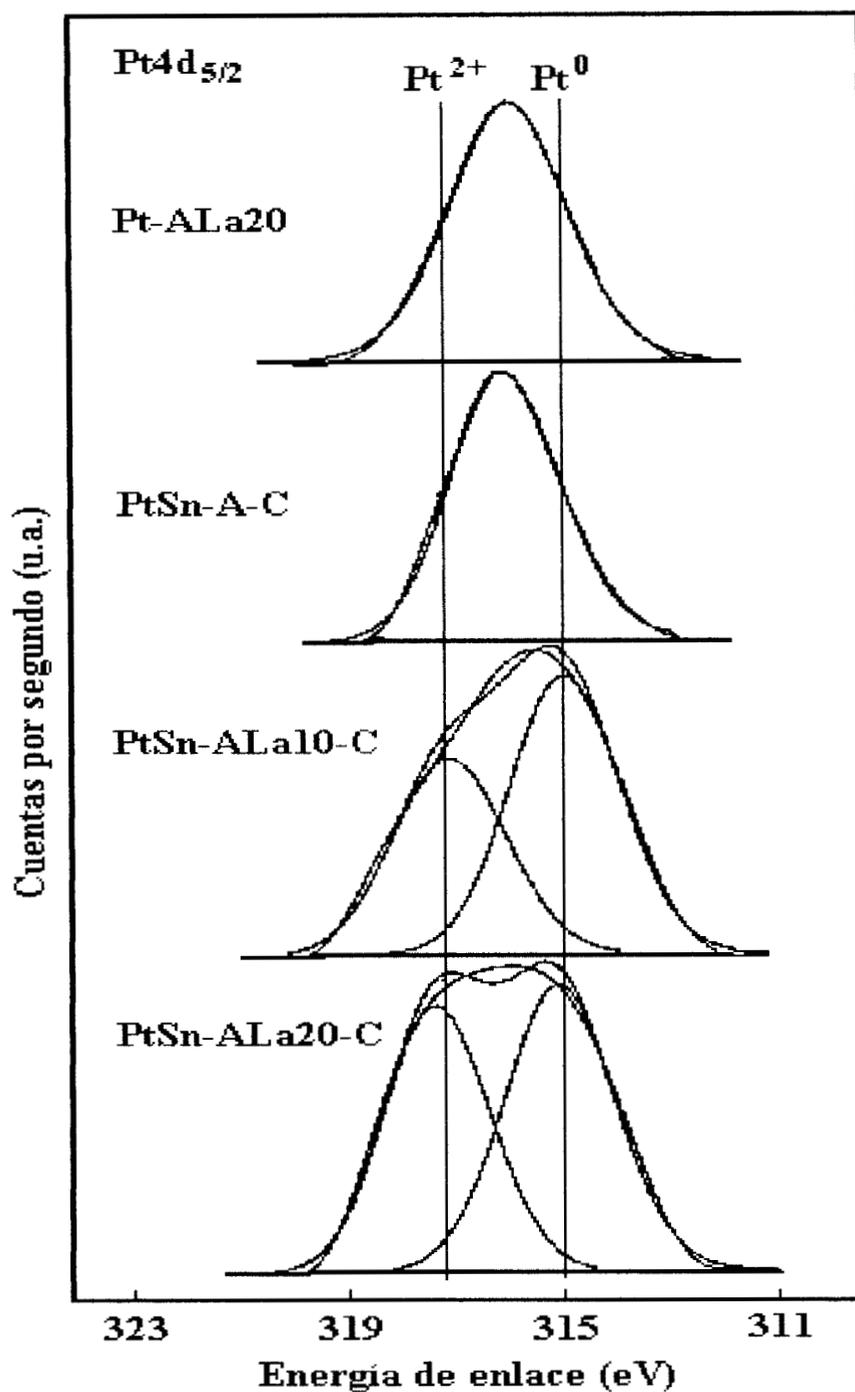


Fig. 3.12 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) en la región 4d del platino, del catalizador Pt-alúmina-La(20%) y de catalizadores Pt-Sn soportados en alúmina y alúmina con 10 y 20% de lantano preparados por coimpregnación.

El catalizador que contiene cerio tiene un comportamiento diferente con el Sn; en este caso aparecen también dos contribuciones, una en mayor cantidad (486.6 eV) asociada a SnO y la otra en 488.4 eV que es característica de SnO₂. Adicionalmente se encontró que el doblete Ce3d presentó una línea satélite a 919.0 eV típica de Ce⁴⁺ muy poco intensa, lo que indica mayor presencia de la especie reducida Ce³⁺ cuya señal aparece en 884.5 eV.

Por otro lado se encontró que en los catalizadores **Pt-ALa20** y **PtSn-A-C** la energía asociada a Pt4d_{5/2} no presentó variación alguna (316.0 y 316.1 eV respectivamente), de manera que al parecer en su gran mayoría el platino está en estado metálico y muy disperso (tabla 3.17 y fig. 3.12). En el caso de **Pt-ALa20** esto se ve apoyado por la elevada relación Pt/Al (tabla 3.18).

Cuando se incorpora lantano a las muestras con estaño, la energía de ligadura del pico Pt4d_{5/2} disminuye alrededor de 1 eV y el porcentaje de área disminuye a medida que aumenta el contenido de lantano (100% en **PtSn-ALa1-C**, 58% en **PtSn-ALa10-C** y 53% en **PtSn-ALa20-C**). Esta tendencia es la opuesta a la observada en el pico de Sn de la fase reducida, lo cual podría indicar la formación de una fase intermetálica PtSn que se ve favorecida por la presencia del lantano pero que se encuentra en muy pequeña cantidad.

Tabla 3.18 Relaciones atómicas superficiales de algunos catalizadores

<i>Catalizador</i>	<i>Sn/Al</i>	<i>Pt/Al</i>	<i>La/Al</i>	<i>Ce/Al</i>
<i>Pt-ALa20</i>	-	0.0038	0.063	
<i>PtSn-A-C</i>	0.012	0.0010	-	
<i>PtSn-ALa1-C</i>	0.016	0.0004	Trazas	
<i>PtSn-ALa10-C</i>	0.031	0.0011	0.004	
<i>PtSn-ALa20-C</i>	0.011	0.0011	0.049	
<i>PtSn-ACe5-C</i>	0.005	0.0004		0.051

En los dos catalizadores con mayor contenido de La se observa una segunda componente de Pt con energía de ligadura elevada debida a especies oxidadas de Pt (Pt²⁺).

El catalizador con Ce presenta la fase reducida de Pt que tiene una energía de

ligadura similar a **Pt-ALa20** y **PtSn-A-C**, y también se observa la fase oxidada de Pt. En este catalizador el Ce muestra la señal Ce3d (Ce^{3+} a 884.5 eV) que es muy intensa lo que sugiere un recubrimiento importante del Pt y del Sn y que se corrobora al disminuir las relaciones Sn/Al, Pt/Al y por la elevada concentración de Ce^{3+} en la superficie (tabla 3.18), que además indica que al recubrir las partículas los mantiene en un estado oxidado.

3.2.7 Reformación de n-heptano

3.2.7.1 Catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ con La y Ce

Con el análisis cromatográfico de los productos de reacción fue posible identificar una serie de compuestos que han sido englobados en las siguientes categorías:

1. **C1-C6**: productos de cracking que van desde metano hasta n-hexano.
2. **Benceno**
3. Isómeros de siete carbonos (**i-C7**) que incluyen los compuestos 2-metil-hexano, 3-metil-hexano, 1,3-dimetilciclopentano y etilciclopentano. Los dos últimos compuestos se detectaron en algunos casos.
4. Olefinas de siete carbonos (**C7=**) como producto de la deshidrogenación de n-heptano, es decir, heptenos como el 2-hepteno, trans-2-hepteno, 2-metil-2,4-hexadieno, 3-metil-2,4-hexadieno.

5. **Tolueno**

El porcentaje de selectividad fue determinado para cada una de estas categorías.

Se debe tener presente que la información que se reporta sobre conversión total y selectividad en las tablas siguientes es la correspondiente a la primera inyección, es decir, a los 10 min de iniciada la reacción.

Puesto que cada catalizador requirió diferentes masas y flujos para no exceder un 15% de conversión total, no sería posible hacer un análisis comparativo de ellas; por tanto la conversión total fue estandarizada a 20mg y 1ml/s.

Como resultado de la reformación de n-heptano con catalizadores monometálicos, se observa (tabla 3.19) que la adición de La y Ce genera una disminución de la conversión total. Esta disminución de la conversión se ve muy marcada cuando va en aumento la cantidad de lantano presente en el catalizador monometálico.

La actividad de los catalizadores de Pt soportados en alúmina y alúmina modificada

con lantano y cerio en la reacción de reformación de n-heptano se reporta en la Tabla 3.20.

Se observa que el catalizador soportado en alúmina, **Pt-A**, presenta la mayor velocidad

Tabla 3.19 Conversión total de productos, obtenidos en la reformación de n-heptano con catalizadores monometálicos.

<i>Catalizador</i>	<i>*C_T (%)</i>
Pt-A	55.04
Pt-ALa1	33.96
Pt-ALa10	9.83
Pt-ALa20	3.63
Pt-ACe5	22.32

**Conversión total estandarizada a 20mg y 1ml/s*

Tabla 3.20 Porcentaje de selectividad hacia productos de reformación de n-heptano, velocidades de reacción y constantes de desactivación de catalizadores monometálicos Pt-alúmina.

<i>Catalizador</i>	<i>%Selectividad</i>					<i>*Vel. x 10⁶ (mol. s⁻¹.g⁻¹.cat)</i>	<i>**Kd x 10⁴ (min⁻¹)</i>
	<i>CI-C6</i>	<i>Benceno</i>	<i>i-C7</i>	<i>C7=</i>	<i>Tolueno</i>		
<i>Pt-A</i>	28.00	1.58	8.83	31.62	29.97	24.6	16
<i>Pt-ALa1</i>	18.82	2.71	13.15	30.06	35.25	14.3	15
<i>Pt-ALa10</i>	21.85	2.08	12.19	32.52	31.37	3.79	9.0
<i>Pt-ALa20</i>	16.25	6.51	5.30	44.99	26.95	1.62	2.1
<i>Pt-ACe5</i>	13.20	3.01	0.0	56.43	23.37	8.01	6.0

**Velocidad de reacción*
***Constante de desactivación*

específica, $24.6 \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$, y que la adición de lantano y cerio al soporte alúmina produce una disminución en la actividad catalítica. Esta disminución está en función del contenido de lantano en el soporte, a contenidos de lantano de 1, 10 y 20 % la velocidad específica es de 14.3, 3.79 y $1.62 \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ respectivamente, esta última representa una caída de actividad de más de un orden de magnitud en el catalizador con mayor contenido de lantano (20%). La adición de 5 % de cerio al platino produce también una disminución de la actividad del platino de un factor 3 (de $24.6 \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ para **Pt-A** pasa a $8.01 \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ para **Pt-ACe5**, tabla 3.20).

La explicación de la pérdida de actividad de los catalizadores de platino con la presencia de lantano en el soporte está, en parte, relacionada con la pérdida de acidez del soporte por la adición de lantano. La acidez del soporte se ve disminuida conforme se incrementa el contenido de lantano, con excepción de alúmina-La(1%), esto de acuerdo con las determinaciones de acidez con espectroscopía FTIR de piridina donde la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (comparable a alúmina-La(1%)) presentó la mayor acidez.

La disminución de la acidez Lewis lleva a una disminución de la bifuncionalidad metal/soporte del catalizador en la reacción de reformación de n-heptano.

La adición de lantano y cerio al soporte modifica el patrón de selectividad del platino en la reacción de n-heptano. La selectividad que presenta el catalizador **Pt-A** muestra como productos principales, compuestos de hidrogenólisis C1-C6, olefinas y tolueno con 28, 31.6 y 29.9 % respectivamente y una formación de isómeros C7 de 8.8 % y de benceno de 1.5 %. Cuando se adiciona 1% de lantano al soporte se observa una disminución en los productos de hidrogenólisis a 18.8%, un incremento de tolueno a 35.2% y de isómeros C7 al 13.1 %. La hidrogenólisis y la deshidrociclización son reacciones que pueden llevarse a cabo en el metal aunque esta última es considerada también una reacción bifuncional es decir con la participación del metal y soporte (54), por lo que podría considerarse que el tamaño de partícula metálica pudo haber variado y el soporte modificarse por la presencia de lantano.

La incorporación de lantano (1%) a la boehmita fue hecha empleando nitrato de lantano $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por lo que no hubo en este caso incremento de la acidez por adición de lantano en forma clorada. En la bibliografía (7) se reporta que la adición de lantano a la alúmina produce un efecto estabilizador de la alúmina lo cual evita su

sinterización cuando se lleva a altas temperaturas y por consecuencia evita la sinterización de las partículas metálicas depositadas y lleva más bien a una redispersión del metal en superficie. En este caso se observa que la actividad para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano en el catalizador **Pt-ALa1** es igual que en el catalizador monometálico de platino sin dopar, **Pt-A** (tabla 3.14); como se había mencionado anteriormente esta reacción nos da de manera indirecta la accesibilidad del platino en los catalizadores dopados con La (y Ce). Por otro lado el lantano añadido a la boehmita a bajas concentraciones puede entrar a la red de la alúmina y provocar cambios estructurales lo que llevaría probablemente a la aparición de nuevos tipos de sitios. Los resultados de la espectroscopía FTIR de la adsorción de piridina en alúmina y alúmina-La(1%) muestran únicamente, sitios ácidos de tipo Lewis, los cuales después de la desorción a 400°C permanecen en un número importante, la cantidad remanente en alúmina-La(1%) es muy parecida a la que presenta la alúmina sin dopar, es decir, los sitios en ambos soportes serán iguales en número pero no en naturaleza y como consecuencia la actividad del platino se ve modificada.

El incremento en la deshidrociclización a tolueno así como el incremento en la formación de *i*-C7 y disminución de la hidrogenólisis puede entonces explicarse por una relación adecuada entre la acidez generada por la adición de 1% de La a la alúmina y la función metálica propiciando una relación óptima entre el equilibrio de la función metálica y la función ácida del soporte para la deshidrociclización del *n*-heptano.

Con la adición de contenidos de lantano de 10 y 20 % se observa una disminución de la bifuncionalidad, esta es más pronunciada en el catalizador con mayor contenido de lantano (20%). Es en este catalizador en el que se observa una disminución de la deshidrociclización del *n*-heptano y de la isomerización para la formación de los isómeros C7. Las determinaciones de acidez con FTIR de piridina muestran una disminución de la función ácida del soporte con el contenido de lantano, esta pérdida es total en el catalizador con contenido de lantano de 20% a partir de 200°C. Esta pérdida en la acidez lleva a que la función metálica sea la única que trabaje obteniendo productos de desalquilación como es la obtención de benceno y la deshidrogenación dando olefinas (C7⁻).

La constante de desactivación de estos catalizadores (Tabla 3.20) presenta valores más bajos cuando se le adiciona lantano al soporte, esto indica que a los catalizadores que se les ha adicionado lantano presentan una mayor resistencia a la desactivación, lo mismo

se observa en el catalizador de Pt al cual se le adicionó cerio. La disminución de la acidez provoca una disminución en los productos de hidrógenólisis los cuales son los responsables de este comportamiento.

En la fig. 5.10 del apéndice se presentan los comportamientos de selectividad que mostraron los catalizadores monometálicos, en la reformación de n-heptano, a lo largo del tiempo que fue monitoreada la reacción (6h).

3.2.7.2 Catalizadores Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ con La y Ce preparados por impregnación sucesiva y coimpregnación.

En la Tabla 3.21 se reportan los resultados de actividad y selectividad para la reacción de n-heptano en catalizadores de Pt-Sn soportados en alúmina y alúmina impregnada con lantano y cerio preparados por impregnación sucesiva.

Tabla 3.21 Porcentaje de selectividad hacia productos de reformación de n-heptano, velocidades de reacción y constantes de desactivación de catalizadores Pt-Sn preparados por impregnación sucesiva.

<i>Catalizador</i>	%Selectividad					<i>*Vel. x 10⁶</i> <i>(mol. s⁻¹.g⁻¹.at)</i>	<i>**Kd x 10⁴</i> <i>(min⁻¹)</i>
	<i>C1-C6</i>	<i>Benceno</i>	<i>i-C7</i>	<i>C7=</i>	<i>Tolueno</i>		
<i>PtSn-A-IS</i>	21.73	3.59	10.95	21.69	42.03	9.96	15.0
<i>PtSn-ALa1-IS</i>	34.77	2.10	10.08	21.00	32.05	6.63	5.94
<i>PtSn-ALa10-IS</i>	15.37	4.71	2.07	47.83	30.01	3.36	10.0
<i>PtSn-ALa20-IS</i>	14.65	0.0	0.0	59.45	25.90	0.039	n.d. ^(a)
<i>PtSn-ACe5-IS</i>	13.17	0.0	2.88	58.89	25.06	4.62	6.0

**Velocidad de reacción*
***Constante de desactivación*
(a) no determinado

La impregnación del Sn al catalizador de platino soportado en alúmina sin dopar lleva a una disminución de la actividad de un factor de 2.5 (24.6 mol s⁻¹ g⁻¹ para **Pt-A** y

9.96 mol s⁻¹ g⁻¹ para **PtSn-A-IS**, tabla 3.21).

Al incrementar la cantidad de lantano con 1, 10 y 20 % en los catalizadores Pt-Sn, se observa una disminución de la velocidad específica de 6.63, 3.36 y 0.039 mol s⁻¹ g⁻¹ respectivamente. Sin embargo en el catalizador con 1% de La, la actividad cae únicamente un tercio mientras que con el contenido de 20 % de La se produce una caída importante en la actividad del Pt de mas de dos órdenes de magnitud. Un comportamiento muy similar de disminución de actividad se observa en la deshidrogenación de ciclohexano (Tabla 3.15) reacción que nos da información acerca de la superficie activa del metal. Como se puede apreciar la presencia de La y Sn tienen efectos importantes en las propiedades catalíticas del Pt. El catalizador de Pt-Sn soportado en Al₂O₃-Ce al 5% también presenta disminución de la actividad para las reacciones de n-heptano y deshidrogenación de ciclohexano.

El patrón de selectividad de estos catalizadores se ve también modificado. Comparando la selectividad del catalizador **Pt-A** (tabla 3.20) con el de **PtSn-A-IS** (tabla 3.21) se observa que el Sn produce un incremento en la deshidrociclización hacia tolueno y disminución de los productos de la hidrogenólisis C1-C6 y de la olefina, el benceno se incrementa ligeramente. La adición de Sn produce un incremento en la acidez, con la adición de SnCl₂, el Sn puede tener 2 efectos: sobre el metal o sobre la acidez del soporte, sin embargo es de esperarse que el efecto sea más hacia el soporte logrando una relación óptima entre la función metálica y la función ácida favoreciendo la deshidrociclización.

En el catalizador de PtSn con 1% de La (**PtSn-ALa1-IS**), la formación de tolueno disminuye y la hidrogenólisis aumenta. Cuando el Sn y el La coexisten a bajos contenidos de este último, la deshidrociclización se ve disminuida y la hidrogenólisis fuertemente incrementada sugiriendo que a estas relaciones de SnO_x/LaO_x el equilibrio función ácida/función metálica para la deshidrociclización se ve desplazada generando un incremento en la hidrogenólisis; esto es todavía motivo de estudio en el laboratorio.

Con el incremento de lantano de 10 a 20% la relación de los contenidos de SnO_x/LaO_x tiene un efecto que se refleja más bien en el estado de oxidación del metal que en el soporte. El incremento en la formación de olefinas es una evidencia de que la función ácida se ve fuertemente disminuida y la función metálica notablemente modificada.

El efecto en este caso es evidenciado por los espectros de IR de adsorción de CO, los cuales muestran que el platino estabiliza carga positiva llegando a tener en el caso

extremo una carga formal de Pt^{+2} que corresponde a la forma oxidada del Pt. La función metálica residual es la responsable del incremento en las olefinas de un 59%.

La constante de desactivación que presentan los catalizadores de PtSn con la presencia de lantano es menor que la observada en el catalizador PtSn sin el dopante lantano. Esto mismo sucede en el catalizador de PtSn donde se encuentra presente el Ce.

En las figuras 5.11-5.12 del apéndice se muestran las tendencias en selectividad de los catalizadores bimetalicos preparados por impregnación sucesiva a lo largo de 6h.

Los resultados de la deshidrociclización del n-heptano en catalizadores de PtSn soportados en alúmina y alúmina modificada con La preparados por coimpregnación están reportados en la tabla 3.22. La actividad del catalizador **PtSn-A-C** ($17 \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$) preparado por coimpregnación presenta una menor actividad la cual representa una disminución de un 30% de la del catalizador monometálico **Pt-A** ($24.6 \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$); con el contenido de lantano de 1, 10, y 20 %, se obtienen actividades de 6.8, 0.96 y $0.2 \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ respectivamente y de $4.75 \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ para el catalizador con 5% de Ce. En la selectividad también se observan

Tabla 3.22 Porcentaje de selectividad hacia productos de reformación de n-heptano, velocidades de reacción y constantes de desactivación de catalizadores Pt-Sn preparados por coimpregnación.

Catalizador	%Selectividad					*Vel. $\times 10^6$ ($\text{mol. s}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ cat}$)	**Kd $\times 10^4$ (min^{-1})
	Cl-C6	Benceno	i-C7	C7=	Tolueno		
PtSn-A-C	22.20	2.90	16.78	30.30	27.82	17.0	8.0
PtSn-ALa1-C	24.04	0.0	10.56	25.06	40.33	6.80	27.0
PtSn-ALa10-C	22.57	0.0	0.0	63.19	14.24	0.96	28.0
PtSn-ALa20-C	21.75	0.0	0.0	62.67	15.58	0.20	n.d. ^(a)
PtSn-ACe5-C	6.36	0.0	13.45	44.22	35.98	4.75	16.0

*Velocidad de reacción
 **Constante de desactivación
 (a) no determinado

cambios en los catalizadores de PtSn con el incremento de lantano, el poder deshidrociclizante del catalizador disminuye mientras que la producción de olefinas se ve incrementada de manera importante en los catalizadores de 10 y 20 % de La, duplicando la cantidad que se obtiene en los catalizadores sin La y con 1% de La. Sin embargo la hidrogenólisis no se ve modificada. Un resultado interesante es la eliminación total del benceno desde contenidos de 1% hasta 20%.

La disminución en la actividad está relacionada con la pérdida de acidez del soporte. En cambio, la pérdida de actividad y las tendencias de selectividad pueden no solo estar relacionadas con la acidez del soporte. Como ha sido observado en los espectros de IR de adsorción de CO, con la coexistencia de los 3 compuestos Sn, La y Pt en el catalizador se observa una disminución progresiva de la banda asociada al platino ($2067-2070\text{ cm}^{-1}$) hasta su desaparición y la aparición de la banda a 2120 cm^{-1} asociada a la adsorción en un platino oxidado a contenidos de La del 20%.

Estos resultados son corroborados con las determinaciones de XPS, donde se observa que el grado de oxidación del Pt se incrementa con el contenido de lantano en la presencia de Sn, y por tanto se propone una fase múltiple Pt-SnO₂-LaO₃. La pérdida de la capacidad metálica del Pt explica la disminución de la deshidrociclización y la desalquilación para la obtención de benceno y la alta formación de olefinas.

En el catalizador **PtSn-ACe5-C**, en lo que concierne a la selectividad, se observa una conversión a tolueno importante (35.9%), una hidrogenólisis de compuestos C1-C6 bastante baja de un 6.3%, cero formación de benceno y alta formación de olefinas 44.2%, igual que en el caso de lantano se observa una oxidación parcial del Pt, sin embargo, la cantidad de Pt metálico es capaz de deshidrociclizar al n-heptano manteniendo bajos los productos de hidrogenólisis.

Los patrones de selectividad que presentaron los catalizadores bimetalicos preparados por coimpregnación, observados durante 6h de reacción, se muestran en las figuras 5.11-5.12 del apéndice.

IV. CONCLUSIONES

1. En catalizadores Pt/alúmina con lantano (1, 10 y 20 % en peso) y cerio (5 %) no se observó cambio importante en la selectividad, hacia productos de alto octanaje en la reformación de n-heptano. Sus comportamientos fueron similares a la del catalizador Pt/alúmina, con la diferencia de que hay un pequeño aumento en la producción de benceno y olefinas, debido a la disminución de la acidez del soporte con aditivo.
2. El lantano y el cerio en catalizadores Pt-Sn generaron la disminución del carácter metálico del platino, por lo que se observó una inhibición total hacia la formación del benceno en la deshidrociclización de n-heptano en los catalizadores PtSn/A-La y PtSn/A-Ce.
3. En catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ no se ve afectada la interacción metal-soporte por la presencia de lantano o cerio, como muestran los estudios de espectroscopía FTIR de adsorción de CO al mantenerse las frecuencias de vibración Pt-CO alrededor de 2067-2070 cm⁻¹.
4. La banda de adsorción de CO a 2067 cm⁻¹ del platino soportado en alúmina sin dopar (FTIR), Pt/A, es desplazada a 2120-2130 cm⁻¹ en los catalizadores PtSn/A-La y PtSn/A-Ce, sugiriendo que el platino es estabilizado en su forma de óxido cuando Sn y La o Ce se encuentran en el catalizador.
5. Los estudios de XPS confirmaron los resultados de IR con adsorción de CO acerca de la formación de especies de Pt⁺² en catalizadores Pt-Sn con lantano y cerio.
6. En los catalizadores bimetálicos PtSn soportados en alúmina e impregnados con lantano, se observó que existe una interacción del Pt en la multifase Pt-SnO₂-La₂O₃ de acuerdo a los estudios de adsorción de CO (FTIR).

7. El cerio y el lantano reducen el número de sitios metálicos de platino en catalizadores con Pt y Pt-Sn como se desprende de la disminución en la actividad hacia la deshidrogenación de ciclohexano.
8. La adición de lantano y cerio al soporte Al_2O_3 conduce a una disminución de la acidez del soporte favoreciendo principalmente la formación de olefinas y una disminución de las propiedades deshidrociclizantes del Pt en catalizadores Pt-Sn.
9. En el catalizador Pt-Sn preparado por coimpregnación y con contenido de La del 1% se obtiene una mayor selectividad hacia tolueno (compuesto de alto número de octano) y una producción de benceno igual a cero. El catalizador Pt-Sn preparado por coimpregnación y con 5% de cerio presentó la misma tendencia.

V. APENDICE

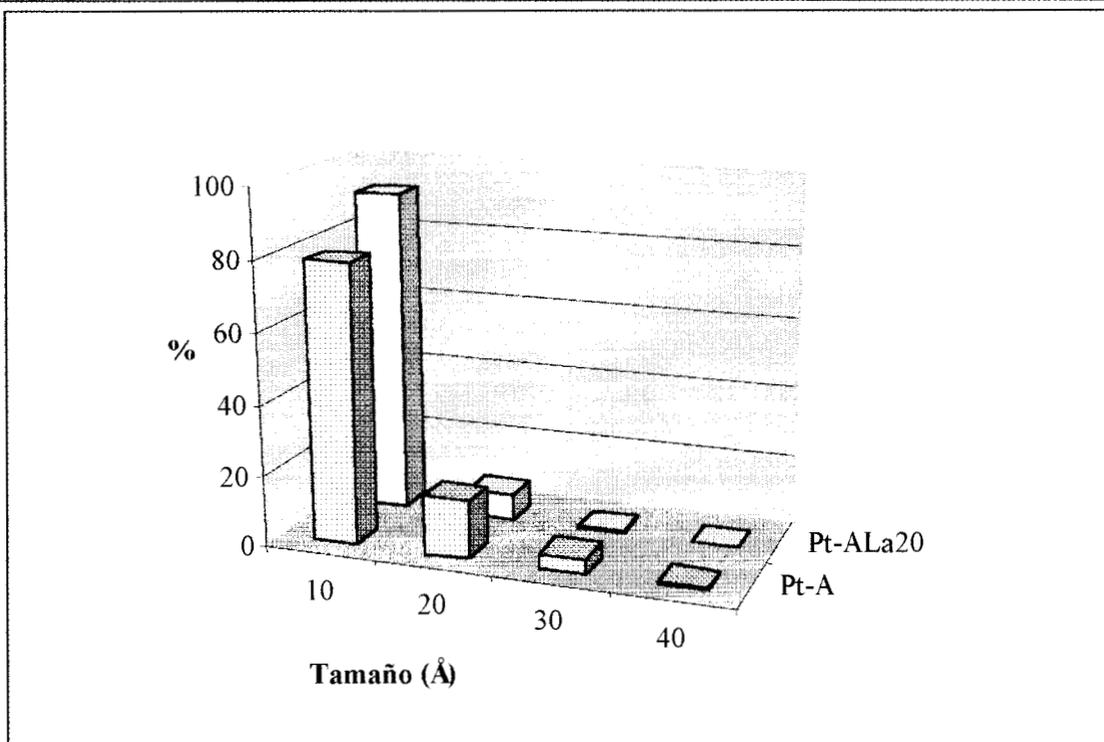


Fig. 5.1 Distribución de tamaño de partícula en catalizadores Pt-alúmina y Pt-alúmina-La(20%)

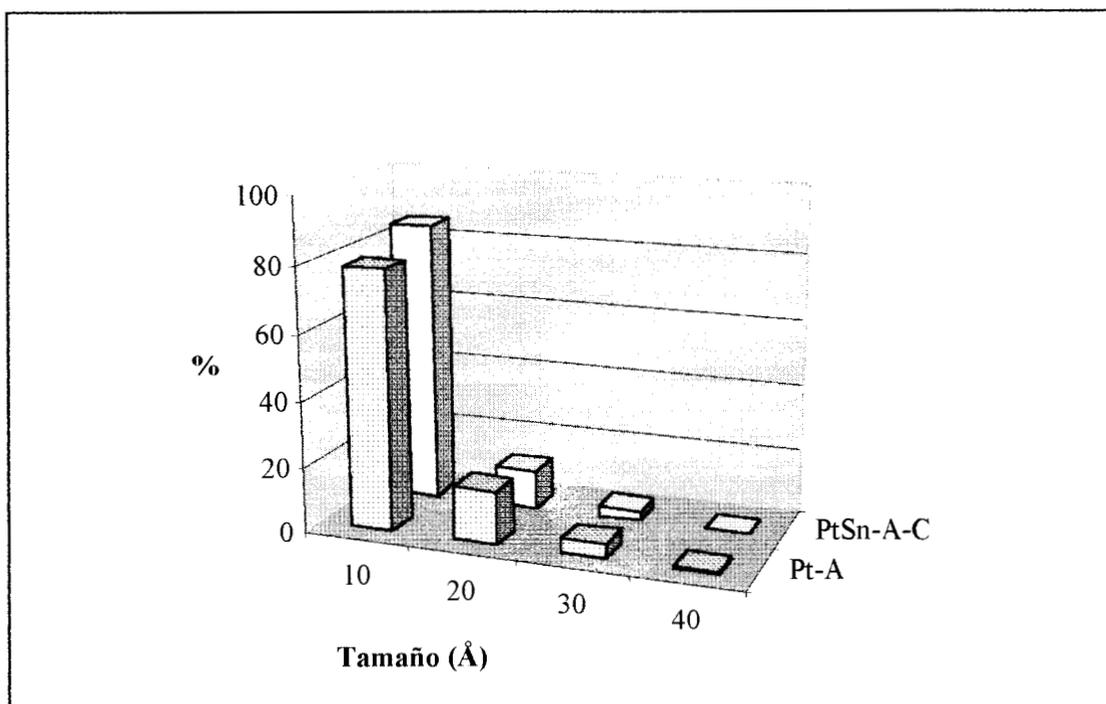


Fig. 5.2 Distribución de tamaño de partícula del catalizador Pt-alúmina y PtSn-alúmina preparado por coimpregnación.

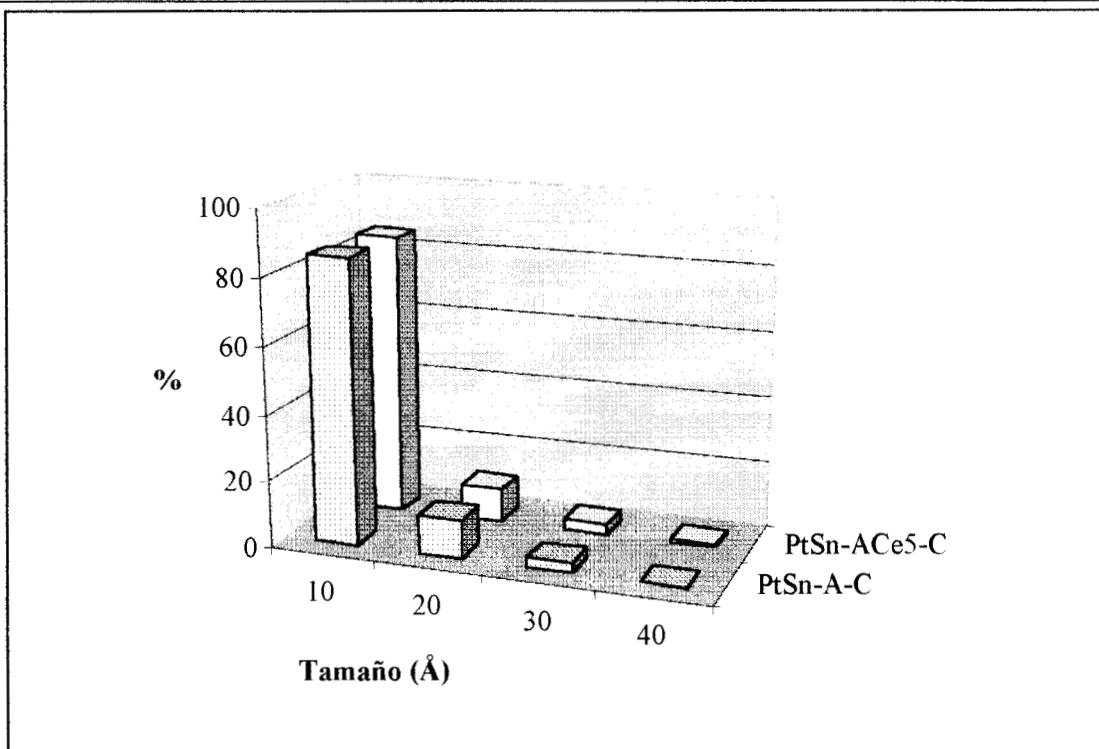


Fig. 5.3 Distribución de tamaño de partícula en catalizadores PtSn-alúmina y PtSn-alúmina-Ce(5%) preparados por coimpregnación.

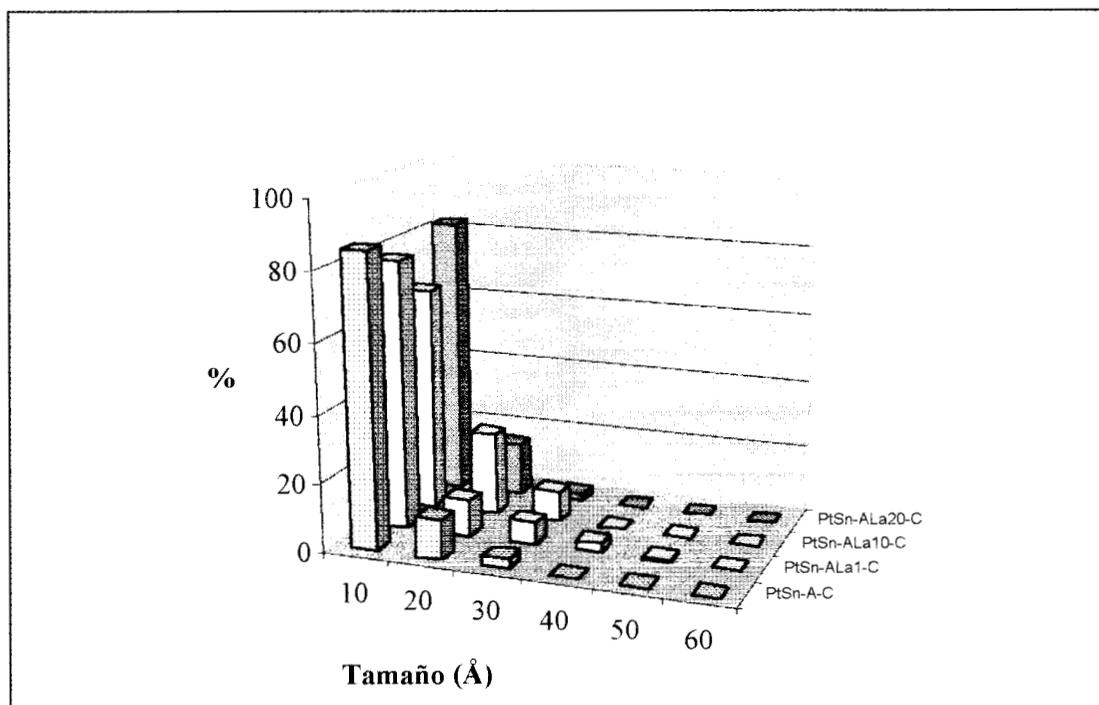


Fig. 5.3 Distribución de tamaño de partícula en catalizadores PtSn-alúmina y PtSn-alúmina con 1, 10 y 20% de La preparados por coimpregnación.

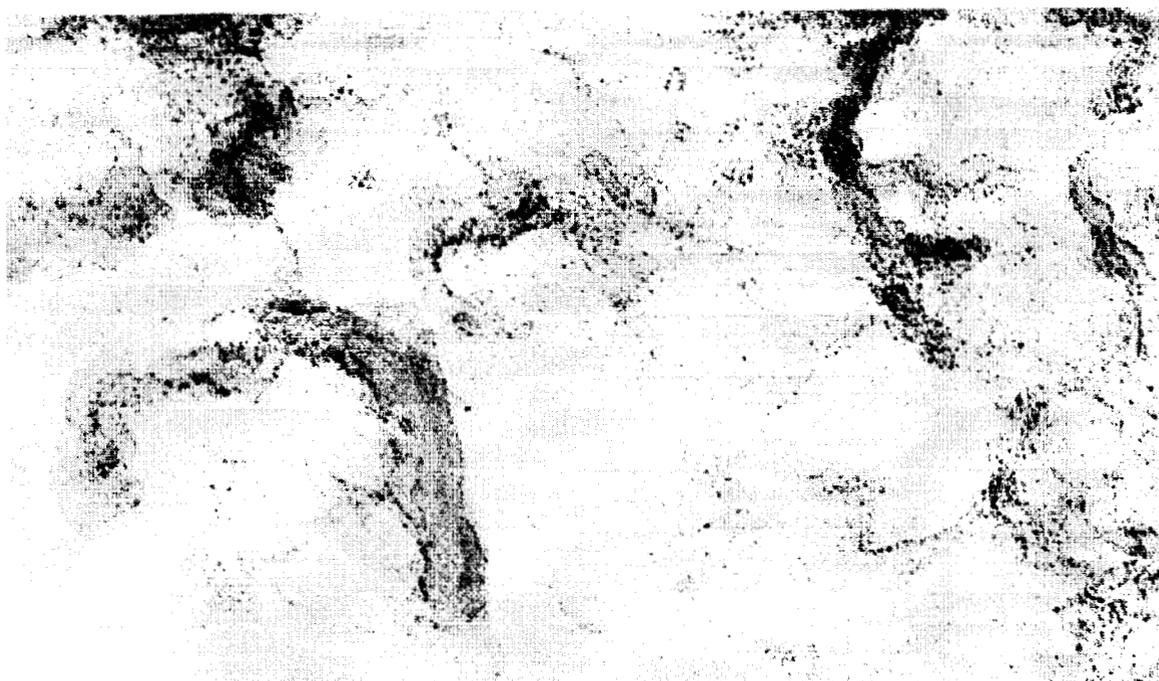


Fig. 5.5 Microfotografía del catalizador Pt-A. Amplificación 400,000X

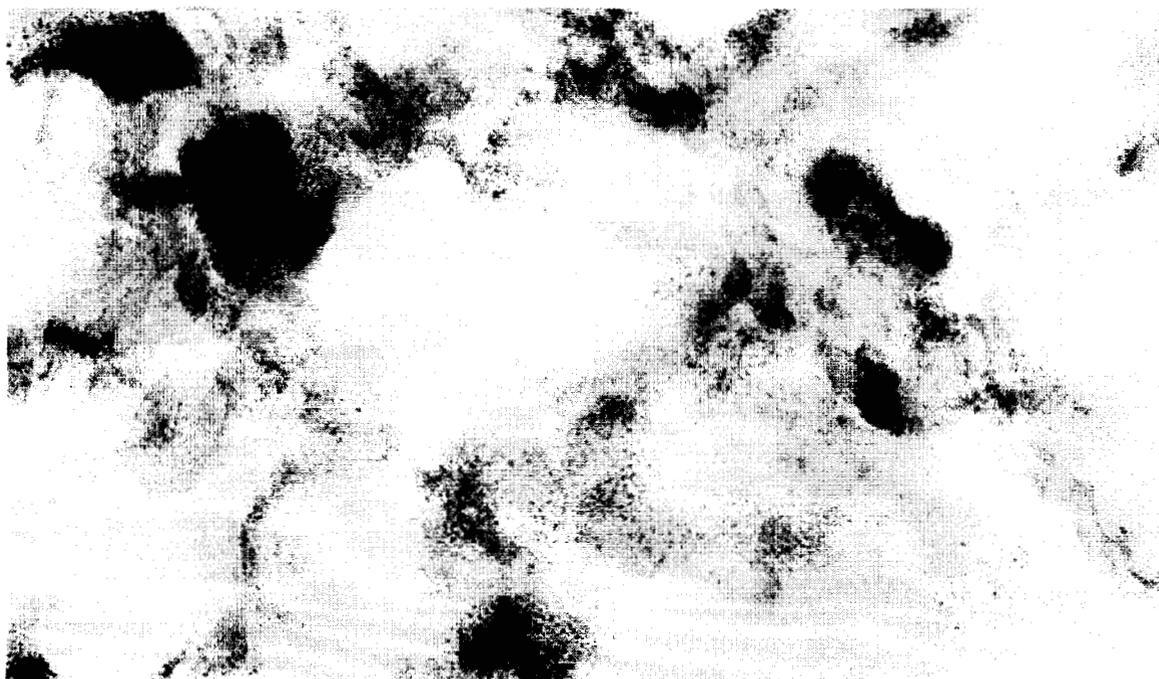


Fig. 5.6 Microfotografía del catalizador Pt-ALa20. Amplificación 400,000X



Fig. 5.7 Microfotografía del catalizador PtSn-A-C. Amplificación 400,000X

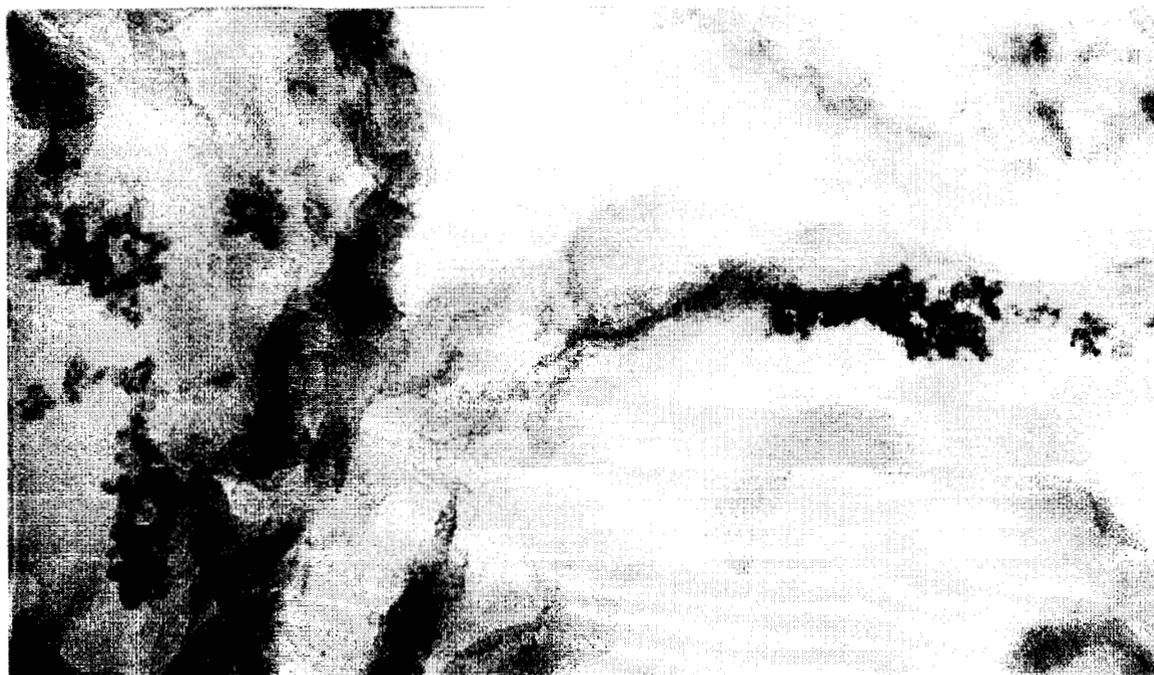
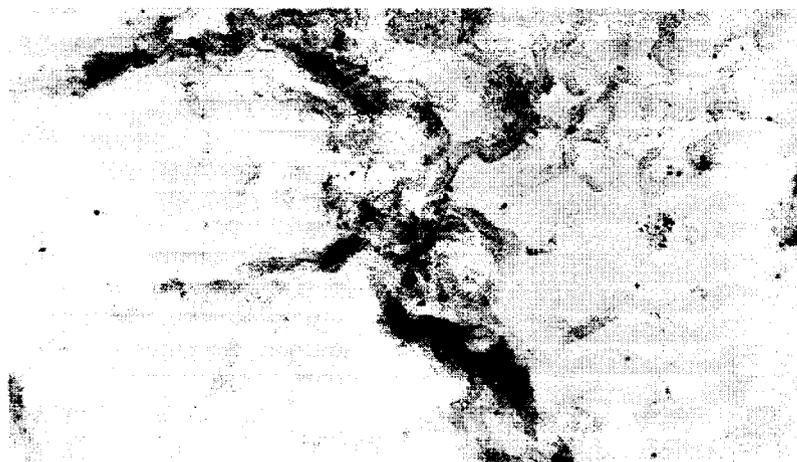


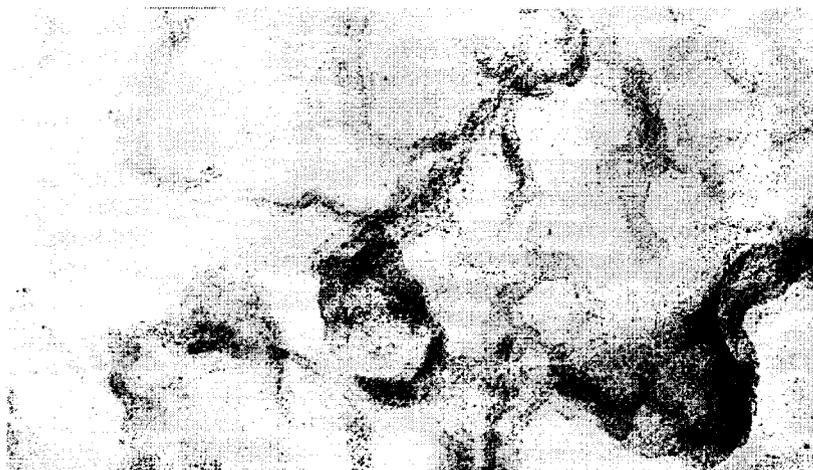
Fig. 5.8 Microfotografía del catalizador PtSn-ACe5-C. Amplificación 400,000X



(a)



(b)



(c)

Fig. 5.9 Microfotografías de los catalizadores (a) PtSn-ALa1-C, (b) PtSn-ALa10-C y (c) PtSn-ALa20-C. Amplificación 400,000X

Fig. 5.10 Gráficas de selectividad en reformación de n-heptano para catalizadores monometálicos Pt-Alúmina

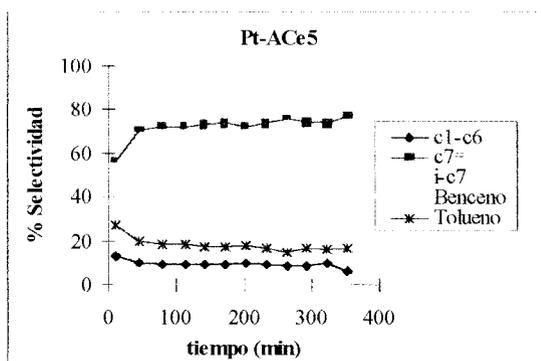
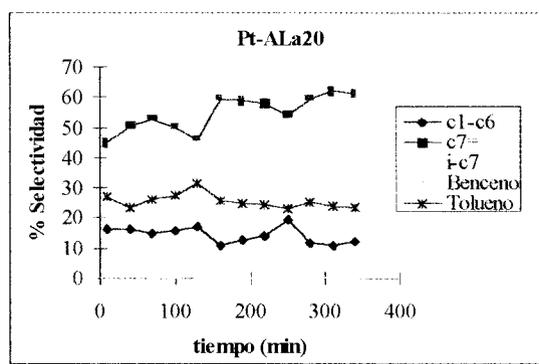
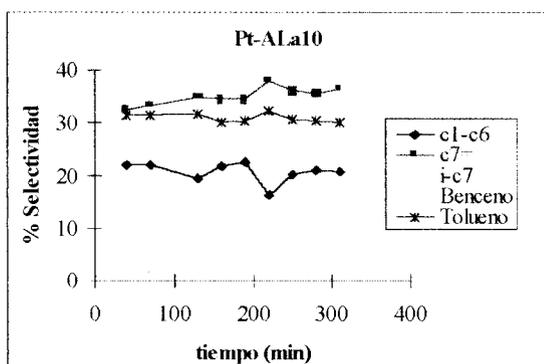
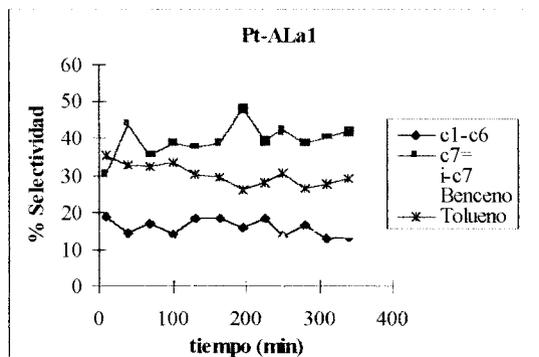
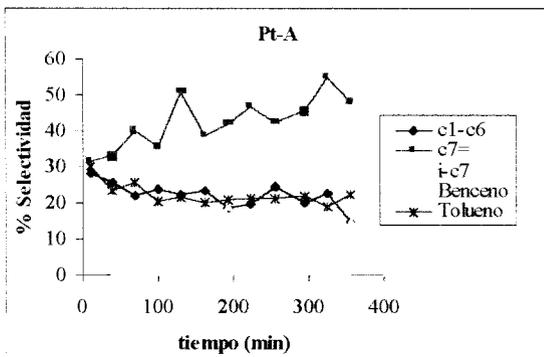


Fig. 5.11 Gráficas de selectividad en reformación de n-heptano para catalizadores bimetalicos PtSn/Alúmina-modificada con La y Ce.

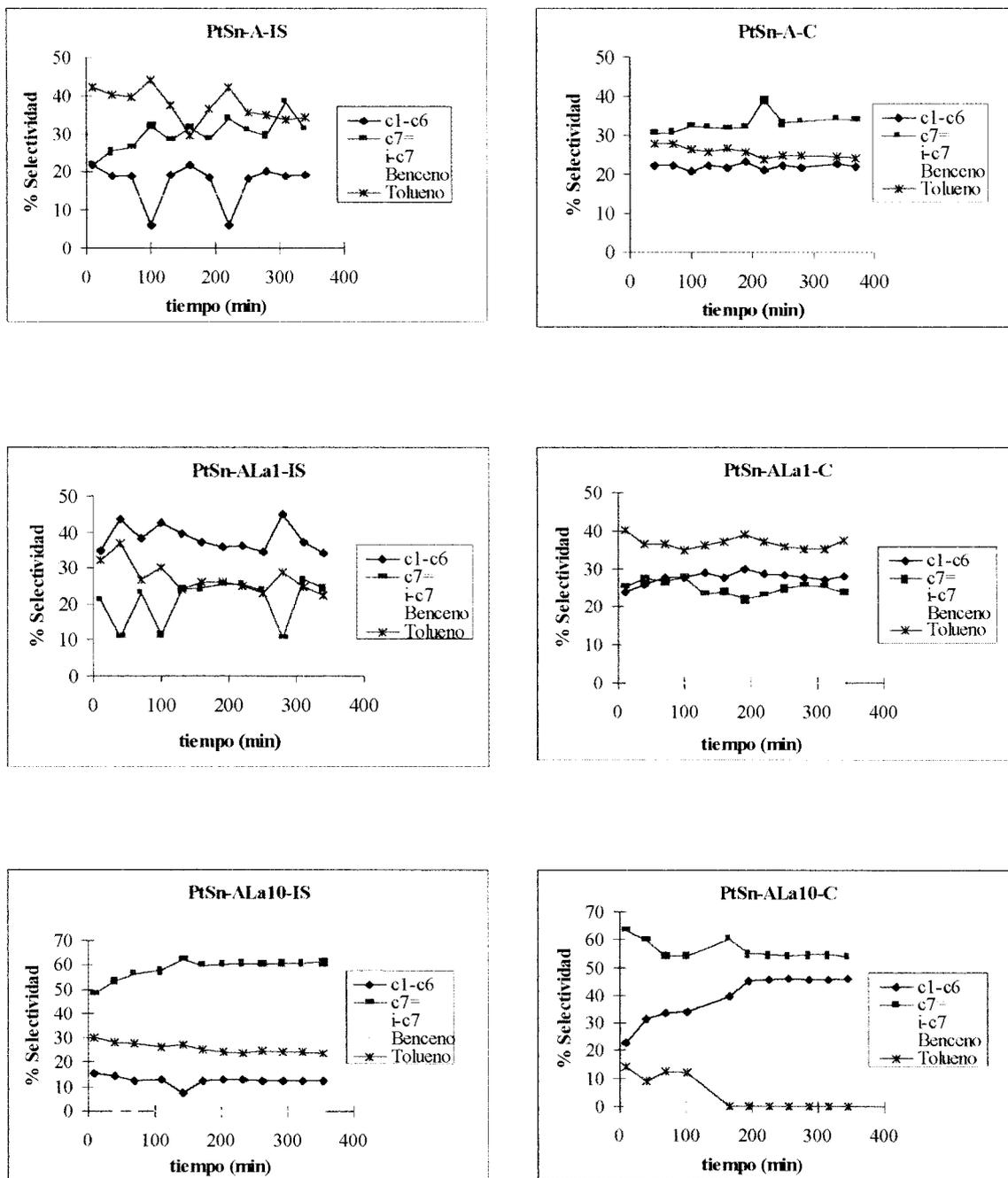
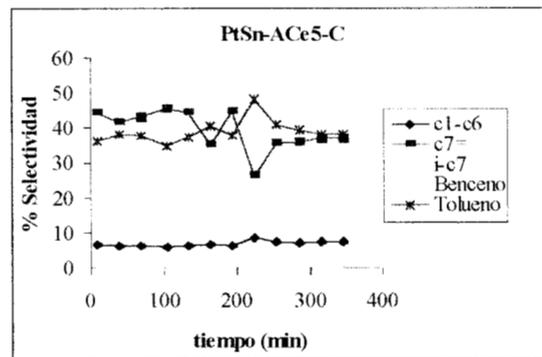
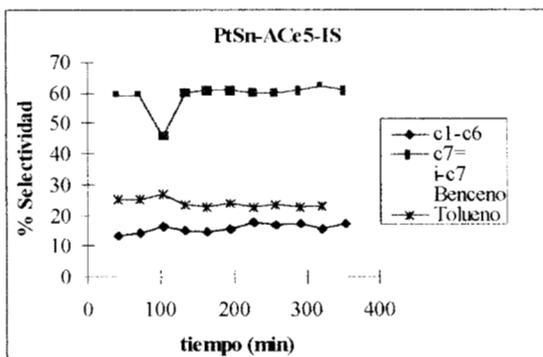
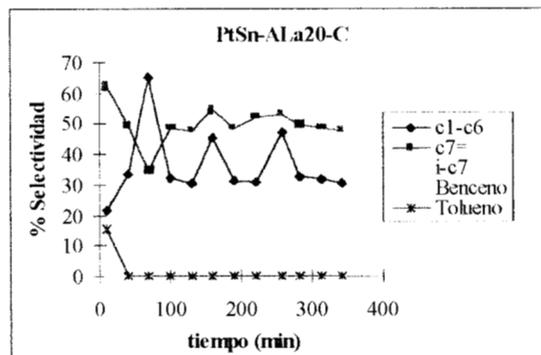
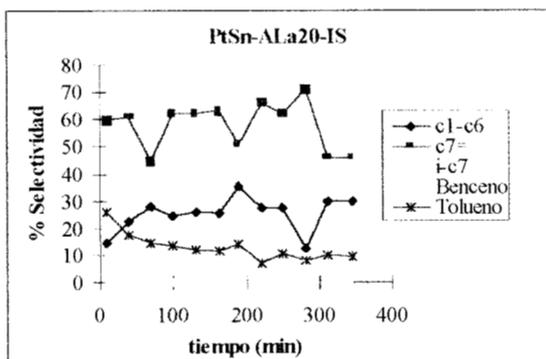


Fig. 5.12 Gráficas de selectividad en reformación de n-heptano para catalizadores bimetalicos PtSn/Alúmina-modificada con La y Ce.



BIBLIOGRAFIA

1. Marvin F. L. Johnson, *Journal of Catalysis*, **123**, 245-259 (1990)
2. H. Schaper, E.B.M. Doesburg and L.L. Van Reijen, *Applied Catalysis*, **7**, 211-220 (1983)
3. H. Schaper, D. J. Amesz, E.B.M. Doesburg and L.L. Van Reijen, *Applied Catalysis*, **9**, 129-132 (1984)
4. S. Blonski and S. H. Garofalini, *Catalysis Letters*, **25**, 325-336 (1994)
5. F. Oudet, P. Courtine, and A. Vejux, *Journal of Catalysis*, **50**, 79-86 (1989)
6. Jeffrey S. Church, Noel W. Cant and David L. Trimm, *Applied Catalysis A: General*, **107**, 267-276 (1994)
7. Francois Oudet, Pierre Courtine, and Alain Vejux, *Journal of Catalysis*, **114**, 112-120 (1988)
8. Bernard Beguin, Edouard Garbowski, and Michel Primet, *Journal of Catalysis*, **127**, 595-604 (1991)
9. N.J. Clayden, S. Esposito, A. Aronne, P. Pernice, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **258**, 11-19 (1999)
10. M. Scheithauer, H. Knözinger, and M.A. Vannice, *Journal of Catalysis*, **178**, 701-705 (1998)
11. A. Vázquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, and O. Novaro, *Journal of Solid State Chemistry*, **128**, 161-168 (1997)
12. N.E. Bogdanchikova, S. Fuentes, M. Avalos-Borja, M.H. Farias, A. Boroni, G. Diaz, *Applied Catalysis B: Environmental*, **17**, 221-231 (1998)
13. Alessandro Trovarelli, *Catalysis Reviews*, **38**, 439-520 (1996)
14. J. Barbier, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ed. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, FRG, 1997.
15. J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J.M. Domínguez, I. Schifter, G. Espinosa, *Applied Catalysis A: General*, **173**, 273 (1998)
16. Z. Huang, J. R. Fryer, C. Park, D. Stirling, and G. Webb, *Journal of Catalysis*, **159**, 340-352 (1996)
17. J. Beltramini and D. L. Trimm, *Applied Catalysis*, **31**, 113 (1987)

18. Fabio B. Passos, Donato A. G. Aranda, and Martin Schmal, *Journal of Catalysis*, **178**, 478-488 (1998)
19. R. Bacaud and P. Bussière, *Journal of Catalysis*, **69**, 399-409 (1981)
20. Z. Paál, A. Gyóry, I. Uszkurat, S. Olivier, M. Guérin, and C. Kappenstein, *Journal of Catalysis*, **168**, 164-175 (1997)
21. H. Lieske and J. Völter, *Journal of Catalysis*, **90**, 96-105 (1984)
22. Krishnan Balakrishnan and Johannes Schwank, *Journal of Catalysis*, **127**, 287-306 (1991)
23. E. Merlen, P. Beccat, J. C. Bertolini, P. Delichère, N. Zanier, and B. Didillon, *Journal of Catalysis*, **159**, 178-188 (1996)
24. Odd A. Barias, Anders Holmen, and Edd A. Blekkan, *Journal of Catalysis*, **158**, 1-12 (1996)
25. S. M. Augustine, G. N. Alameddin, and W. M. H. Sachtler, *Journal of Catalysis*, **115**, 217-232 (1989)
26. J. Barbier, D. Bahloul, and P. Marecot, *Journal of Catalysis*, **137**, 377-384 (1992)
27. A. Borgna, T. F. Garetto, C. R. Apesteguía, F. Le Normand, and B. Moraweck, *Journal of Catalysis*, **186**, 433-441 (1999)
28. Laila I. Ali, Abdel-Ghaffar A. Ali, S. M. Aboul-Fotouh, Ahmed K. Aboul-Gheit, *Applied Catalysis A: General*, **177**, 99-110 (1999)
29. C. A. Querini, N. S. Figoli and J. M. Parera, *Applied Catalysis*, **53**, 53-61 (1989)
30. Lin Liwu, Zhang Tao, Zang Jingling and Xu Zhusheng, *Applied Catalysis*, **67** 11-23 (1990)
31. J. T. Miller, B. L. Meyers, F. S. Modica, G. S. Lane, M. Vaarkamp, and D. C. Koningsberger, *Journal of Catalysis*, **143**, 395-408 (1993)
32. J. T. Miller, B. L. Meyers, M. K. Barr, F. S. Modica, and D. C. Koningsberger, *Journal of Catalysis*, **159**, 41-49 (1996)
33. Marius Vaarkamp, Jeffrey T. Miller, Frank S. Modica, and Diek C. Koningsberger, *Journal of Catalysis*, **163**, 294-305 (1996)
34. Roger Barth, Rangasamy Pitchai, Russell L. Anderson, and Xenophon E. Verykios, *Journal of Catalysis*, **116**, 61-70 (1989)

35. Roger Barth and Anita Ramachandran, *Journal of Catalysis*, **125**, 467-471 (1990)
36. F. J.C.M. Toolenaar, F. Stoop, and V. Ponec, *Journal of Catalysis*, **82**, 1-12 (1983)
37. Paul V. Menacherry and Gary L. Haller, *Journal of Catalysis*, **177**, 175-188 (1998)
38. R. Queau, D. Labroue, and R. Poilblanc, *Journal of Catalysis*, **69**, 249-253 (1981)
39. Fabio B. Passos, Martin Schmal, and M. A. Vannice, *Journal of Catalysis*, **160**, 106-117 (1996)
40. Krishnan Balakrishnan and Johannes Schwank, *Journal of Catalysis*, **138**, 491-499 (1992)
41. Geomar J. Arteaga, James A. Anderson, and Colin H. Rochester, *Journal of Catalysis*, **184**, 268-279 (1999)
42. Leszek Kepinski, Marek Wolcyrz and Janina Okal, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**(3), 507-515 (1995)
43. Franck Fajardie, Jean-Francois Tempere, Jean-Marie Manoli, Gerald Djega-Mariadassou and Gilbert Blanchard, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 3727-3735 (1998)
44. Leszek Kepinski and Janina Okal, *Journal of Catalysis*, **192**, 48-53 (2000)
45. J. M. Schwartz and L. D. Schmidt, *Journal of Catalysis*, **138**, 283-293 (1992)
46. S. Bernal, J.J. Calvino, J. M. Gatica, C. Larese, C. López-Cartes, and J. A. Pérez-Omil, *Journal of Catalysis*, **169**, 510-515 (1997)
47. J. Z. Shyu and K. Otto, *Journal of Catalysis*, **115**, 16-23 (1989)
48. C. Serre, F. Garin, G. Belot, and G. Maire, *Journal of Catalysis*, **141**, 1-8 (1993)
49. C. Serre, F. Garin, G. Belot, and G. Maire, *Journal of Catalysis*, **141**, 9-20 (1993)
50. Anna Holmgren and Bengt Andersson, *Journal of Catalysis*, **178**, 14-25 (1998)
51. Joseph H. Holles, Matthew A. Switzer, and Robert J. Davis, *Journal of Catalysis*, **190**, 247-260 (2000)
52. NOTE, *Journal of Catalysis*, **150**, 217-220 (1994)
53. B.G., LINSEN, *Physical and Chemical aspects of adsorbents and catalysis*, Great Britain, Ed. Academic Press, 1970, 650p.

54. Bruce C. Gates et.al, *Chemistry of Catalytic Processes*, USA, Ed. McGraw-Hill, 1979, 464p.
55. Robert. B. Anderson, *Experimental Methods in Catalytic Research*, vol. III, USA, Ed. Academic Press, 1976.
56. G. Poncelet et.al, *Preparation of Catalysts III*, The Netherlands, Ed. Elsevier, 1983, p. 854.
57. Charles N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*. USA, Ed. McGraw-Hill, 1980, 416p.
58. Israel E. Wachs y Lee E. Fitzpatrick, *Characterization of Catalytic Materials*, USA, Ed. Manning, 1992, 202 p.
59. A. Vázquez, et.al. , *Journal of Solid State Chemistry*, **128**,161-168(1997)
60. M. May, M. Asomoza, T.Lopez and R. Gómez, *Chem. Mater.* **9**, 2395-2399(1997)
61. J.A.Wang, X. Bokimi, O. Novaro, T. López, F. Tzompantzi, R. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos, E. López-Salinas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*,**137**, 239-252 (1999)
62. J.A.Wang, X. Bokimi, A. Morales, O. Novaro, T. López y R. Gómez, *J.Phys. Chem.B*, **103**,299-303(1999)
63. J.W.,Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*. Germany, Ed. VCH, 1993, 288p.
64. F. Stoop, F. J. C. M. Toolenaar, and V. Ponec, *Journal of Catalysis*, **73**, 50-56 (1982)
65. Richard D. Beaty, *Conceptos, Instrumentación y Técnicas de espectrofotometria por absorción atómica*, Ed. Perkin Elmer.
66. Francis Delannay, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, USA, Ed. Marcel Dekker, 1984, 409p.
67. Eric Rogemond, Nadine Essayem, Roger Frety, Vincent Perrichon, Michel Primet, and F. Mathis, *Journal of Catalysis*, **166**, 229-235 (1997)
68. Jesús Blanco y Ricardo Linarte, *Diseño de Reactores Químicos*. México, Ed. Trillas, 1978, p. 19-21
69. L.C De Ménorval, A.Chaqroune, B.Coq and F. Figueras, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.* **93**(20), 3715-3720 (1997).