

)) " CATALIZADORES BIMETALICOS Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:  
SINTESIS, CARACTERIZACION Y PROPIEDADES CATALITICAS " )

152524

TESIS QUE PRESENTA :

MIGUEL ANGEL VALENZUELA ZAPATA

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

MEXICO, D.F.

21 DE JUNIO DE 1994

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

**CATALIZADORES BIMETALICOS Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:  
SINTESIS, CARACTERIZACION Y PROPIEDADES  
CATALITICAS.**

**Miguel Angel Valenzuela Zapata**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente al Instituto Mexicano del Petróleo por las facilidades concedidas en el desarrollo del presente trabajo. En particular a Isaac Schifter por su perseverante interés en el campo de la Catálisis y su entusiasmo por incrementar el número de adeptos en esta materia.

En la realización de este trabajo han contribuido directa o indirectamente muchas personas, de las cuales quiero mencionar especialmente a:

El grupo de deshidrogenación de hidrocarburos del IMP, con el que mantuve una agradable relación durante muchos años y que me apoyaron con sus valiosos consejos y sugerencias, ellos son: Gabriel Aguilar, Hector Armendariz, Pedro Salas y Antonio Toledo.

A todos los compañeros que contribuyeron en la parte de caracterización y análisis: Rebeca Silva, Gloria del Toro, Regina Alvarez, Rogelio Orduñez, Juan Navarrete, Ascención Montoya, Armando Vázquez, Ricardo Ramirez y Emma García-Figueroa.

Una parte del estudio por difracción de rayos-X se realizó en el laboratorio de Catálisis de la UAM-I, especialmente agradezco el apoyo brindado por Victor Hugo Lara.

Doy las gracias a Beatriz Zapata, quién realizó la mayor parte de la actividad catalítica, con entusiasmo y entrega.

Los estudios de microscopía electrónica se realizaron en el Instituto de Física de la UNAM. Tengo una gratitud especial con Dwight Acosta por su aportación de las imágenes de alta resolución.

La revisión del manuscrito estuvo a cargo de Ricardo Gómez, Tessy López, Carlos Maldonado, Pedro Bosch y Dwight Acosta, a los que agradezco sus valiosos comentarios.

Mi más sincero agradecimiento para Pedro Bosch, mi director de tesis y amigo, que, sin su ayuda jamás se hubiera escrito este trabajo.

Finalmente, deseo agradecer a mi esposa, María Cristina por su paciencia y apoyo durante las etapas más difíciles del trayecto.

A mi padre  
A mi madre  
A mis hermanos  
A María Cristina  
A Luz Areli

A mis amigos, siempre

...y sin embargo estamos muy cerca  
aquí en la penumbra, la música arrojada  
al fuego, año tras año, como las páginas de un diario.

*Temas y Variaciones, Boris Pasternak*

# INDICE

## RESUMEN

CAPITULO	pág.
1. INTRODUCCION	1
1.1 Actividad catalítica de los metales	
1.2 Catalizadores bimetalicos soportados	
1.3 Catalizadores bimetalicos Pt-Sn	
1.4 Objetivos de este estudio	
Bibliografía	
2. SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL ALUMINATO DE ZINC	18
2.1 Introducción	
2.2 Parte experimental	
2.3 Resultados	
2.4 Discusión	
2.5 Conclusiones	
Bibliografía	
3. ADICION DE CALCIO AL ALUMINATO DE ZINC	41
3.1 Introducción	
3.2 Parte experimental	
3.3 Resultados y discusión	
3.4 Conclusiones	
Bibliografía	
4. EFECTOS METAL-SOPORTE Y PROPIEDADES CATALITICAS DEL SISTEMA Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	53
4.1 Introducción	
4.2 Parte experimental	
4.3 Resultados y discusión	
4.4 Conclusiones	
Bibliografía	

5. ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	66
5.1 Introducción	
5.2 Parte experimental	
5.3 Resultados y discusión	
5.4 Conclusiones	
Bibliografía	
6. EFECTO PROMOTOR DEL ESTAÑO EN EL SISTEMA BIMETALICO Pt-Sn/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	74
6.1 Introducción	
6.2 Parte experimental	
6.3 Resultados y discusión	
6.4 Conclusiones	
Bibliografía	
7. EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ESTAÑO EN CATALIZADORES Pt-Sn/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PREPARADOS POR IMPREGNACIONES SUCESIVAS	88
7.1 Introducción	
7.2 Parte experimental	
7.3 Resultados y discusión	
7.4 Conclusiones	
Bibliografía	
8. CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADOS SOBRE Sn-ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPRECIPITADO	100
8.1 Introducción	
8.2 Parte experimental	
8.3 Resultados y discusión	
8.4 Conclusiones	
Bibliografía	

9. EFECTO DEL TRATAMIENTO A ELEVADAS TEMPERATURAS CON H <sub>2</sub> SOBRE LOS SOPORTES ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> y Sn-ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Y LOS CATALIZADORES Pt/Sn-ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	114
9.1 Introducción	
9.2 Parte experimental	
9.3 Resultados y discusión	
9.4 Conclusiones	
Bibliografía	
10 CONCLUSIONES GENERALES	159

## RESUMEN

Se estudiaron los catalizadores bimetálicos platino-estaño soportados en aluminato de zinc ( $\text{Pt-Sn/ZnAl}_2\text{O}_4$ ) utilizando diferentes métodos de preparación, de caracterización y de reacción química de prueba.

El  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se preparó por coprecipitación, mezcla mecánica y sol-gel. Por este último método se obtuvo la mayor área superficial y una distribución porosa unimodal.

La adición de calcio o de estaño al aluminato de zinc por coprecipitación mejora sus propiedades texturales y de estabilidad, aún con tratamientos reductivos a alta temperatura. Lo anterior se explicó en función de la formación de una capa superficial de compuestos de calcio o de estaño.

Los catalizadores monometálicos  $\text{Pt/ZnAl}_2\text{O}_4$  presentaron una fuerte interacción con el soporte, sin embargo estos sólidos mostraron una elevada actividad y selectividad en la deshidrogenación de isobutano al utilizar hidrógeno como medio de reacción.

Los catalizadores bimetálicos  $\text{Pt-Sn/ZnAl}_2\text{O}_4$  se prepararon mediante impregnación del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y de un soporte mixto  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$  preparado por coprecipitación. La adición de estaño aumenta la dispersión del platino, solamente para relaciones atómicas  $\text{Sn/Pt}$  cercanas a la unidad. En los catalizadores en los que el estaño se adicionó por coprecipitación se detectaron aleaciones  $\text{Pt-Sn}$ .

Los catalizadores bimetálicos  $\text{Pt-Sn}$  fueron ligeramente más activos, selectivos y estables que los monometálicos de  $\text{Pt}$ , tanto en la deshidrogenación de isobutano como en la deshidrociclación del n-heptano. Estas reacciones mostraron una mayor dependencia por el contenido de platino que por la dispersión.

Finalmente, el efecto promotor del estaño, depende del método de preparación, del contenido metálico y de los tratamientos térmicos. Por consiguiente el estaño puede estar en la superficie del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  como especies iónicas  $\text{Sn}^{+2}$  y  $\text{Sn}^{+4}$ , formar soluciones sólidas con el platino y formar aleaciones  $\text{Pt-Sn}$ .

## CAPITULO 1

### INTRODUCCION

#### 1.1. Actividad catalítica de los metales.

Los catalizadores metálicos se utilizan ampliamente en la industria química y petroquímica<sup>1</sup>. Su eficacia se atribuye a que incrementan la rapidez de transformación de las moléculas reactantes por átomo superficial de la fase activa y por segundo.

Sin embargo, no es fácil definir con claridad la estructura y las propiedades de la fase activa, debido a que no se cuenta con una teoría unificada de los principios y de los postulados de la acción catalítica. La mayor parte de las reacciones catalíticas heterogéneas se han explicado según correlaciones encontradas experimentalmente entre las características del sólido y su actividad catalítica<sup>2</sup>.

La aplicación de la física del estado sólido a la catálisis heterogénea ha permitido, sin embargo, elucidar e interpretar algunos comportamientos. Por tal motivo se han introducido conceptos como "factor geométrico" o "factor electrónico".<sup>3</sup>

De esta manera se ha encontrado, por ejemplo, que la síntesis del amoniaco con catalizadores de hierro, así como la hidrogenólisis de hidrocarburos con varios tipos de catalizadores metálicos<sup>4</sup>, son reacciones sensibles a la estructura del catalizador<sup>5</sup>. Sin embargo hay otro tipo de reacciones en las cuales la actividad catalítica es independiente de la estructura superficial del catalizador, como ejemplo se pueden citar la hidrogenólisis de ciclopropano<sup>6</sup> y la deshidrogenación de ciclohexano con catalizadores de platino soportados<sup>7</sup>.

Estos resultados dependen, desde luego, del avance de las técnicas físicas y químicas, para estudiar tanto el sólido catalítico como la reacción. Por ejemplo, la quimisorción selectiva de gases ha sido una herramienta poderosa para obtener información sobre la composición superficial de los catalizadores metálicos, particularmente si se emplean promotores.<sup>4</sup>

Desde la década de los cincuentas se entiende mejor la naturaleza de los catalizadores metálicos soportados. En este tipo de sólidos, los pequeños agregados metálicos y/o cristalitas se encuentran dispersos sobre los granulos porosos de un óxido refractario, y se alojan en las paredes de los poros. La caracterización de estos cristalitas, que en algunos casos llegan a ser del orden de 10 Å, ha generado muchos trabajos de investigación<sup>8,9</sup>. A partir de la dispersión de estos cristalitas definida como la razón de átomos superficiales con respecto al total, se expresa la actividad intrínseca o específica del catalizador. La actividad específica de diferentes metales para varias reacciones resulta ser comparable<sup>10</sup>.

En los últimos diez años, la aplicación de una gran variedad de métodos físicos, como la microscopía electrónica de alta resolución, la espectroscopía Mössbauer, y la espectroscopía de absorción de rayos-X, ha contribuido de manera relevante en la caracterización de los catalizadores metálicos soportados<sup>11</sup>. El uso de la espectroscopía infrarroja en el estudio de moléculas adsorbidas sobre estos catalizadores, ha sido un factor importante de progreso<sup>12</sup>. Recientemente, la resonancia magnética nuclear ha provisto información sobre la estructura de las moléculas quimisorbidas en la superficie de los catalizadores<sup>13</sup>.

El aspecto más relevante de la catálisis heterogénea, es sin lugar a dudas, su especificidad, es decir, la habilidad de un elemento o grupo de elementos para catalizar una determinada reacción química, de tal forma que existe una íntima relación entre la actividad catalítica y la ubicación del metal en la tabla periódica<sup>14</sup>.

Puesto que el calor de adsorción de un gas sobre una superficie metálica está relacionado con la posición del metal en la tabla periódica, se ha podido inferir una relación entre actividad catalítica y el grado de quimisorción<sup>15</sup>.

El empleo de monocristales puros y su caracterización por técnicas que operan en condiciones de ultra alto vacío, ha resultado útil para conocer la estructura y propiedades de varias superficies metálicas<sup>16</sup>. El avance más significativo con el empleo

de estas técnicas, se ha dado al estudiar in situ -o sea en las condiciones en las que se lleva a cabo una reacción química- la estructura y propiedades de los catalizadores metálicos soportados<sup>11</sup>.

Otro aspecto importante de la catálisis por metales, es la influencia que tiene la estructura superficial sobre la actividad catalítica<sup>6</sup>. Se ha estudiado, por ejemplo, el efecto que tiene la orientación de los monocristales, así como la influencia de la cantidad y el tipo de imperfecciones de éstos en la capacidad adsorptiva de los gases y en la actividad catalítica<sup>16</sup>.

### 1.2 Catalizadores bimetálicos soportados.

Los catalizadores bimetálicos se han utilizado en la reformación catalítica de naftas desde hace más de veinte años<sup>17</sup>. La fase activa está constituida por platino y por un segundo metal (Re<sup>18</sup> o Ir<sup>19</sup> o Sn<sup>20</sup>). La adición de un segundo metal a un catalizador monometálico es un método bien conocido para modificar su selectividad, además de incrementar la actividad y estabilidad. En la práctica, los catalizadores bimetálicos han desplazado al catalizador convencional Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, preguntas tan fundamentales como las siguientes no tienen una respuesta clara: i) ¿dónde se localiza el segundo metal? ii) ¿están los dos metales juntos formando un solo cúmulo de átomos?, y, si es así, iii) ¿cuál es la composición de la superficie?.

Es necesario responder a estas preguntas para poder interpretar los resultados de actividad catalítica en función de la estructura y de la composición superficial. La variación en la fuerza del enlace de las especies quimisorbidas, se puede, quizás, explicar por la formación de aleaciones, o sea por la alteración de las propiedades electrónicas de un metal por la presencia del otro (efecto electrónico), o por la dilución del metal activo, es decir por una modificación de la estructura superficial (factor geométrico)<sup>21</sup>.

Los factores electrónicos se refieren a la participación e influencia de los electrones del metal en la reacción superficial. La teoría del enlace-valencia (Pauling), es la más apropiada para

explicar dicha influencia. En esta teoría se considera que en los enlaces de los átomos metálicos toman parte la mayoría de los electrones externos, sin embargo existen orbitales libres (tipo d), que dan lugar a enlaces no localizados debido al efecto de resonancia. Los electrones de los orbitales d (no enlazantes y no apareados), estarían disponibles para formar uniones con adsorbatos. El grado de participación de tales electrones se expresa por le "caracter d" del enlace metálico.\*

Los factores geométricos en los metales comprenden los defectos puntuales, las dislocaciones y las distancias entre átomos de la malla cristalina. La cantidad de defectos aumenta con la temperatura, alterando el orden de ubicación de las partículas en el conjunto cristalino. Por tal motivo, en la superficie metálica, los átomos ubicados en un vértice, en la línea de intersección de 2 caras o en el centro de alguna cara plana, tienen distinto número de vecinos con los cuales establecer enlaces o coordinaciones. En consecuencia, tales átomos dispondrán de distinto número de enlaces para interaccionar con agentes externos; por lo que la actividad superficial del átomo dependerá de su posición geométrica en el cristal.\*

Experimentalmente la naturaleza y la composición de los catalizadores bimetálicos soportados, depende fundamentalmente, del método de preparación y del soporte utilizado. Existen varios métodos de preparación de catalizadores metálicos<sup>22</sup>, los más comunes son el de impregnación, el de coprecipitación y el de intercambio iónico. Para que se formen partículas bimetálicas empleando estos procesos, cuando menos uno de los metales depositados debe migrar sobre la superficie del soporte. La variable principal en este proceso, es el tratamiento térmico al que se somete el sólido. El comportamiento final del catalizador está determinado por la composición promedio de las partículas<sup>23</sup>.

\* S.E. Droguett, "Elementos de Catálisis Heterogénea", SGOEA, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D.C., (1983).

Otro método de preparación es el de deposición molecular de cúmulos metálicos (clusters). El uso de este método está limitado a la disponibilidad de clusters de alta nuclearidad y a la existencia de pares bimetalicos<sup>24</sup>.

Un procedimiento novedoso, y que puede ser adecuado en la síntesis de catalizadores bimetalicos, es el de la adición del segundo metal mediante compuestos organometálicos, al catalizador monometálico previamente reducido<sup>23-25</sup>. La característica principal de este método es que la interacción del primer metal con el compuesto organometálico es muy selectiva, minimizándose la presencia aislada del segundo metal sobre el soporte.

La técnica más reciente para preparación de catalizadores bimetalicos es conocida como "sol-gel", con la cual se consiguen una mayor pureza y homogeneidad del sistema catalítico. Es probable que con este método se genere una interacción metal-soporte, diferente a la conocida, lo cual, desde luego, facilita el diseño de catalizadores<sup>26,27</sup>. En la Tabla 1.1 se muestran algunos ejemplos de métodos de preparación de catalizadores metálicos.

### 1.3 Catalizadores bimetalicos platino-estaño.

Aunque los catalizadores de platino-estaño en alúmina, no han alcanzado el éxito de los de Pt-Re, han sido objeto de numerosos estudios de investigación básica<sup>28-30</sup>.

En la actualidad, los procesos de reformación de naftas se han modificado de muchas maneras, una de ellas, consiste en efectuar la regeneración continua del catalizador. En la práctica, los catalizadores de Pt-Sn tienen la enorme ventaja de que el procedimiento de regeneración-activación no es complejo, como sucede con los catalizadores de Pt-Re<sup>31</sup>.

Para la deshidrogenación catalítica de parafinas ligeras (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>) se han probado catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>32</sup> y de Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>33</sup>, y han resultado más activos y selectivos que los convencionales de cromo soportados en alúmina. En la Tabla 1.2 se presentan el método de preparación, las técnicas de caracterización y el efecto dominante obtenidos en algunos estudios recientes con catalizadores platino-estaño.

Tabla 1.1 Diferentes métodos de preparación de catalizadores metálicos soportados (\*).

solvente	metal precursor	otras especies	ejemplo	Etapas de activación				método
				***	secado	calcinación	reducción	
inorgánico	sal	precursor del soporte y agente precipitante	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NaSiO <sub>3</sub>	+	+	+ (-)	+	coprecipitación
inorgánico	catión solvatado	contraanión	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	-	+	+ (-)	+	impregnación
inorgánico	anión complejo	contracatión	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> /SiO <sub>2</sub>	-	+	+ (-)	+	impregnación
inorgánico	catión complejo	contraanión	TMI/Zeolitas	+	+	+ (-)	+	intercambio iónico simple
inorgánico	catión complejo	contraanión catión competitivo	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	+	+	+ (-)	+	intercambio competitivo de iones
inorgánico	catión complejo	contracatión anión competitivo	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cl	+	+	+ (-)	+	intercambio competitivo de iones
orgánico	cluster metálico	-----	Mo(CO) <sub>6</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	+	+ (-)	+	descomposición de clusters metálicos
orgánico	coluido metálico	-----	Pd coloidal/SiO <sub>2</sub>	-	+	-	-	deposición química
-----	iones	-----	195+PT/AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	implante iónico
-----	átomos vapor metálico	-----	Pt/SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	deposición en fase vapor
orgánico	sal orgánica o inorgánica	precursor del soporte y agua	Pt/SiO <sub>2</sub>	+	+	+ (-)	+	sol-gel**

(\*) adaptado de M. Che y C.O. Bennet, Adv. Catal., 36, 55 (1989)

(\*\*) T. López, P. Bosch, M. Moran y R. Gómez, J.Phys.Chem., 97, 1671 (1993).

(\*\*\*)operaciones de lavado, hidrólisis y evacuación

(+) operación requerida

(-) operación no requerida

En los catalizadores Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el papel del estaño aún no está claro, y su comportamiento se ha explicado vía la formación de aleaciones Pt-Sn y por la modificación del soporte al interactuar con especies iónicas de estaño. El grado de reducción del estaño depende del contenido metálico, del tipo de soporte, de la temperatura de pretratamiento y de la presencia de aditivos superficiales como el cloro. El mecanismo de formación de aleaciones se favorece a temperaturas elevadas y se requiere una proximidad entre los dos metales, para que el óxido de estaño se reduzca mediante "spillover" de H<sub>2</sub> (derrame de H<sub>2</sub>) del platino reducido<sup>34</sup>.

Se han empleado múltiples técnicas de caracterización para identificar las especies presentes en el volumen y en la superficie de los catalizadores Pt-Sn. Así, con la termorreducción programada (TPR, "Temperature Programmed Reduction"), algunos autores<sup>35-38</sup> han concluido que el estaño no se reduce totalmente a su estado metálico, y que por lo tanto no se pueden formar aleaciones Pt-Sn<sup>39-41</sup>.

Los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS "X-ray photo-electron spectroscopy"), mostraron que el estaño sólo se encuentra en forma de óxidos<sup>42-44</sup>, sin embargo, últimamente se ha reportado la presencia de estaño metálico<sup>45-46</sup> por la misma técnica.

El empleo de XPS, de la espectroscopía de la dispersión de iones (ISS, "Ion Scattering Spectroscopy") y de la espectroscopía electrónica Auger (AES, "Auger Electron Spectroscopy"), ha permitido detectar Sn<sup>0</sup> y aleaciones Pt-Sn en catalizadores de platino soportados en SnO<sub>2</sub><sup>47-49</sup>.

Experimentos de la estructura fina del borde de absorción de rayos-X (EXAFS, "Extended X-ray Absorption Fine Structure") realizados en catalizadores de Pt-Sn/SiO<sub>2</sub> preparados por impregnación y de Pt impregnado sobre un soporte coprecipitado Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostraron que estos catalizadores están formados por agregados de partículas de Pt sobre una alúmina que contiene iones Sn<sup>2+</sup> en la superficie<sup>39</sup>.

En la caracterización, mediante difracción de rayos-X (XRD,

"X-ray Diffraction") realizada in situ, de catalizadores Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados con complejos del tipo [Pt<sub>3</sub>Sn<sub>8</sub>Cl<sub>20</sub>]<sup>2-</sup>, sólo se detectaron aleaciones Pt-Sn<sup>40</sup>. En otro estudio por XRD, variando la relación Pt/Sn desde 1/1 hasta 1/10, los únicos compuestos registrados fueron aleaciones Pt-Sn<sup>41</sup>.

Con los estudios de espectroscopía Mössbauer se han encontrado una gran variedad de aleaciones Pt-Sn<sup>29,50-52</sup>, además de especies iónicas de Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup> y Sn<sup>0</sup> en interacción química tanto con el soporte como con el platino<sup>51</sup>. Resultados recientes de espectroscopía Mössbauer demostraron que la cantidad de aleación Pt-Sn aumenta con el contenido de estaño para un contenido fijo de platino, además de que el estaño metálico se forma más fácilmente sobre sílice que sobre alúmina<sup>50</sup>. Al parecer en soportes no-acidos se facilita la reducción del estaño, como lo han observado algunos autores<sup>39,53-54</sup>.

El empleo de la microscopía electrónica de transmisión (TEM "Transmission Electron Microscopy") y de alta resolución (HREM "High Resolution Electron Microscopy") en catalizadores comerciales de reformación de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha permitido identificar la morfología de las partículas de platino, de estaño y de soluciones sólidas de platino-estaño<sup>55</sup>. Un estudio reciente mediante TEM con catalizadores de Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró la formación de aleaciones Pt-Sn en muestras reducidas. Después de un tratamiento oxidativo las aleaciones se eliminan, el estaño se transforma en SnO<sub>2</sub> y el platino pasa a su forma metálica. Si se efectúa un tratamiento reductivo adicional, una fracción del SnO<sub>2</sub> no se reduce debido a una fuerte interacción con la alúmina<sup>34</sup>.

En cuanto a la actividad catalítica del sistema Pt-Sn, Coq et al.<sup>56</sup>, estudiando reacciones sensibles a la composición superficial con catalizadores preparados por el método de reacción superficial entre el tetrabutyl-estaño e hidrógeno adsorbido en la superficie del platino (complejos superficiales de platino-estaño), han concluido que el estaño ocupa preferentemente sitios de baja coordinación, es decir, los vértices y las esquinas, de la partícula de platino, para bajos contenidos de estaño. Así se deben formar partículas metálicas con propiedades similares a las de las

partículas grandes. A elevados contenidos de estaño, la dilución del platino superficial por el estaño es el principal factor para obtener partículas pequeñas. La mayor pérdida de actividad catalítica sucede, en efecto, si se incrementa la concentración de estaño (deshidrogenación de ciclohexano)<sup>56</sup>. Sin embargo, en la deshidrociclación del n-hexano, la mayor estabilidad se logra con contenidos elevados de estaño, manteniéndose constante la selectividad a benceno<sup>57</sup>.

En lo que respecta a los catalizadores de Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, se puede decir que estos aún no se utilizan industrialmente, sin embargo, es prometedor su uso en reacciones de deshidrogenación de alcanos<sup>58</sup>. Debido a su elevada estabilidad térmica, baja acidez e hidrofobicidad, las espinelas como los aluminatos de zinc o de magnesio, retardan la sinterización del metal soportado, además de inhibir la formación de carbón<sup>59-60</sup>.

Los estudios de investigación del sistema Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> son escasos. Pakhomov et al.<sup>61</sup> mostraron la formación de aleaciones Pt-Zn mediante difracción de rayos-X en catalizadores Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, preparados por el método de impregnación. Por la misma técnica Moroz et al.<sup>62</sup> sugirieron la formación de soluciones sólidas de Pt-Sn en catalizadores gastados en la deshidrogenación de n-butano. Los mismos autores reportaron la composición de fases durante las etapas de pretratamiento y de reacción del catalizador Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> usando espectroscopía Mössbauer, y concluyeron que se forman diferentes aleaciones Pt-Sn durante la reacción, pero que se eliminan durante la regeneración oxidativa<sup>63</sup>.

Del análisis de la bibliografía de los catalizadores Pt-Sn destacan varias interrogantes debido a la controversia e inconsistencia de los resultados obtenidos, que conducen a responder específicamente a lo siguiente:

i). ¿Cómo influye el estaño en las propiedades catalíticas del platino?, ii). ¿Cuál es la naturaleza de las especies de estaño generadas durante los tratamientos térmicos?, iii). ¿Se podría predecir el efecto promotor del estaño?

Tabla 1.2 Métodos de preparación, caracterización y efecto dominante en catalizadores bimetalicos Pt-Sn.

Catalizador	Método de preparación	Caracterización	Efecto dominante	Ref.
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	intercambio iónico con [PtCl <sub>2</sub> (SnCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] e impregnación con H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	quimisorción de H <sub>2</sub> e hidrogenación de benceno	formación de agregados metálicos	69
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	impregnaciones sucesivas	conversión de n-hexano hidrogenólisis de metilciclopentano TPR, conversión de n-hexano	aumento en la dispersión del Pt	80
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt-Sn/SiO <sub>2</sub>	impregnaciones sucesivas	IR (adsorción de CO) deshidrogenación de n-dodecano	efecto de ensamble de partículas bimetalicas	74
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	impregnaciones sucesivas	IR (adsorción de CO) deshidrogenación de n-dodecano	disminución en la quimisorción de gases del cat. de Pt-Sn comparada con el de Pt	73
Pt-Pb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	coimpregnación con H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	QH <sub>2</sub> , conversión de ciclohexano y de n-heptano	formación de agregados metálicos de Pt-Sn	71
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	reacción superficial entre tetrabutilestano e H <sub>2</sub> adsorbido sobre platino	cromatografía de gases y TPR	hidrogenólisis de metilciclopentano partículas bimetalicas homogéneas	66
Pt-M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> M=Sn,Pb,Ge,Al o	reacción superficial entre un hidruro de platino con compuestos organometálicos	QH <sub>2</sub> , TEM, conversión de n-hexano, de metilciclopentano y de 2,2,3,3, tetrametilbutano	segregación topológica selectiva	56
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	deposición molecular de SnCH sobre un catalizador de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	IR, hidrogenación de benceno, deshidrogenación de ciclohexano, deshidrociclación de n-hexano	formación de una capa de SnO <sub>2</sub> sobre la alúmina	67
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	impregnación con H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> (sof n en acetona)	XRD, XPS, deshidrociclación de n-octano	formación de aleaciones Pt-Sn	68
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (comercial)	no se conoce	microscopía electrónica de alta resolución	formación de soluciones sólidas Pt-Sn	55
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt-Sn/SiO <sub>2</sub> Pt/SnO <sub>2</sub>	impregnación con H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> y SnCl <sub>2</sub>	XPS, conversión de n-hexano	formación de estaño metálico	70
Pt-Pb/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	coimpregnación con H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	QH <sub>2</sub> , conversión de ciclohexano y de n-heptano	formación de agregados metálicos de Pt-Sn	71
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	impregnaciones sucesivas	TPR, adsorción de H <sub>2</sub> y de O <sub>2</sub>	formación de aleaciones, reducción del estaño catalizada por el platino	42
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt-Au/SiO <sub>2</sub>	coimpregnación	TPR, quimisorción de H <sub>2</sub> , CO y O <sub>2</sub> , XPS	fuerte interacción del estaño con la alúmina	72
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	impregnaciones sucesivas	IR (adsorción de CO) deshidrogenación de n-dodecano	disminución en la quimisorción de gases del cat. de Pt-Sn comparada con el de Pt	73
Pt-Sn/SiO <sub>2</sub>	coimpregnación	XRD, TEM, EDS, microdifracción electrónica	el estaño promueve la dispersión del Pt, aleaciones Pt-Sn, Sn(0)	54
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	reacción superficial del tetrabutil estaño con un hidruro de platino	espectroscopía Moesbauer	formación de aleaciones Pt-Sn	52

Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	impregnación con complejos de [PtCl <sub>3</sub> (SnCl <sub>3</sub> )]	espectroscopía Mossbauer	composición superficial multicomponente Sn(4), Sn(2), Sn(0)	51
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	evaporación a vacío de películas de Pt-Sn	TEM, STEM, EDX	formación de aleaciones Pt-Sn y fuerte interacción del estaño con la alúmina	34
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt-Sn/SiO <sub>2</sub>	coimpregnación	espectroscopía Mossbauer	formación de aleaciones Pt-Sn	50
Pt-Sn/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	impregnación de complejos metálicos Pt-Sn	XRD, espectroscopía Mossbauer	formación de aleaciones Pt-Sn	63
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	coimpregnación	XPS	formación de SnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	44
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt-Sn/SiO <sub>2</sub>	impregnaciones sucesivas	TPR conversión de n-hexano	efecto de ensamble de partículas bimetalicas	74
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	impregnaciones sucesivas	TPR quimisorción de H <sub>2</sub> , conversión de n-hexano y de metilciclopentano	no se forman aleaciones fuerte interacción estaño-alúmina	35
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	coimpregnación, coprecipitación	XRD, microdifracción electrónica	formación de aleaciones Pt-Sn	75
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pt-Sn/SiO <sub>2</sub>	impregnaciones sucesivas, coprecipitación	XPS, TPR, conversión de ciclohexano y de metilciclopentano	Sn(2) en el cat. Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sn(0) en el cat. Pt-Sn/SiO <sub>2</sub>	43
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	impregnaciones sucesivas	GH <sub>2</sub> , TPO, TPR, deshidrogenación de n-butano	el estaño reduce la fuerza del enlace con el hidrocarburo	76
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	coimpregnación e impregnaciones sucesivas	TPR, deshidrogenación de ciclohexano hidrogenólisis de metilciclopentano	formación de aleaciones durante el tratamiento regenerativo	77
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	sol-gel, coimpregnación	XRD, quimisorción de CO, titulación H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> conversión de n-heptano	mayor actividad y selectividad con los cat. sol-gel, fuerte interacción Sn-alúmina	27
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	impregnaciones sucesivas	TPR, espectroscopía Mossbauer	formación de aleaciones Pt-Sn	29
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	coimpregnación	titulación H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> , hidrogenación del o-xileno	formación de clusters bimetalicos interacción Sn-alúmina	78
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	reacción superficial controlada	conversión de n-hexano	formación de aleaciones Pt-Sn, estaño lónico en interacción con la alúmina	79
Pt-Sn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	impregnaciones sucesivas	conversión de n-hexano hidrogenólisis de metilciclopentano	aumento en la dispersión del Pt	80
aleación PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	precipitación homogénea con urea	IR (adsorción de CO)	la actividad y la estabilidad se explican en función del tipo de aleación Pt-Sn	21
Pt-M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> M= Se, Pb, Cu, Ge, In, Sn	coimpregnación	deshidrogenación de isobutano	la etapa limitante es la quimisorción de isobutano	81

#### 1.4 Objetivos de este estudio

El presente trabajo tiene como antecedente el estudio publicado en 1990<sup>64</sup> sobre el sistema Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, en el que se recomienda la adición de estaño como promotor.

Los objetivos específicos son los siguientes:

1. Probar diversos procedimientos de síntesis del aluminato de zinc, así como de los catalizadores bimetálicos de platino-estaño.
2. Efectuar la caracterización fisicoquímica de los soportes y de los catalizadores del punto anterior.
3. Evaluar las propiedades catalíticas de los sólidos sintetizados en la reacción de deshidrogenación de isobutano y en la conversión del n-heptano.
4. Establecer una correlación entre las propiedades catalíticas y las características físicas y químicas de los catalizadores.
5. Comparar y discutir los resultados de la bibliografía con nuestros resultados.

A continuación se describe brevemente el contenido de cada uno de los capítulos.

El capítulo uno se refiere a la investigación bibliográfica.

En el capítulo dos se comparan los diferentes métodos de preparación del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (coprecipitación, mezcla mecánica y sol-gel).

En el capítulo tres se estudia el efecto que tiene la adición de calcio al ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, al prepararlo por coprecipitación. El contenido de este capítulo se publicó en *Catalysis Letters*, Vol. 15, pag. 179-188 en 1992.

En el capítulo cuatro se presentan el efecto metal-soporte y las propiedades catalíticas del sistema Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Estos resultados se publicaron en *Applied Catalysis A:General*, Vol. 90,

pag. 25-34 en 1992 y en el 10th International Congress on Catalysis, Budapest, Hungría (1992) pp 1831.

El capítulo cinco se refiere al estudio comparativo de los catalizadores Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Se utilizó aluminato de zinc preparado por coprecipitación y por sol-gel. El contenido de este capítulo se publicó en Reaction Kinetics and Catalysis Letters, Vol. 48, pag. 121-126 en 1992.

El capítulo seis trata del efecto promotor del estaño, específicamente por la forma de adicionar el estaño (coimpregnación o impregnaciones sucesivas). Una sección de este capítulo se publicó en Materials Research Society (Extended Abstracts, EA-24) pag. 245-248 de 1990 y en el XII Simposio Iberoamericano de Catálisis, (1990) pp. 455.

El capítulo siete se refiere a los catalizadores bimetálicos Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, preparados por impregnaciones sucesivas (primero platino, después estaño), en los que se mantuvo fijo el contenido de platino y se varió el estaño.

En el capítulo ocho se discute el efecto que tiene la adición de estaño por coprecipitación al ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y la posterior adición de platino por impregnación. Una parte de este capítulo se publicó en el Journal of Molecular Catalysis, 84, 177-186 (1993).

En el capítulo nueve se estudian los efectos que se producen en los soportes ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y catalizadores Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por tratamiento térmico (800°C en H<sub>2</sub>). El contenido de esta sección se publicará, una parte en el Journal of Thermal Analysis y la otra en el Journal of Molecular Catalysis.

Finalmente, el capítulo diez trata de las conclusiones generales.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 J.N. Armor, *Appl. Catal.*, 78, 141 (1991).
- 2 J.C. Bond, *Chem. Soc. Rev.*, 20, 441 (1991).
- 3 C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill, New York (1980).
- 4 J.A. Dumesic, H. Topsoe, S. Khammouma y M. Boudart, *J. Catal.*, 37, 503 (1975).
- 5 Y.L. Lam y J.H. Sinfelt, *J. Catal.*, 42, 319 (1976).
- 6 M. Boudart, *Adv. Catal.*, 20, 153 (1969).
- 7 J.A. Cusumano, G.W. Dembinski y J.H. Sinfelt, *J. Catal.*, 5, 471 (1966).
- 8 A.D.O. Cinneide y J.J.A. Clarke, *Cat. Rev.*, 7, 213 (1972).
- 9 H. Spindler, *Int. Chem. Eng.*, 14, 725 (1974).
- 10 L.L. Hegedus (editor) *Catalyst Design: progress and perspectives*, John Wiley, New York (1987).
- 11 J.M. Thomas y R.M. Lambert, *Characterization of Catalysts*, John Wiley, New York (1980).
- 12 R.P. Eischens y W.A. Plinskin, *Adv. Catal.*, 10, 1 (1958).
- 13 P.K. Wang, J.P. Ansermet, S.L. Rudaz, Z. Wang, S. Shore, P. Slichter y J.H. Sinfelt, *Science*, 234, 35 (1986).
- 14 J.H. Sinfelt, *AICHE J.*, 19, 673 (1973).
- 15 J.H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.*, 90, 4711 (1986).
- 16 G.A. Somorjai, *Adv. Catal.*, 26, 1 (1977).
- 17 B.C. Gates, G.R. Katzer y G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Process*, McGraw Hill, New York (1979).
- 18 H.E. Kluksdahl, U.S.A. Patent 3,415, 737 (1968).
- 19 J.H. Sinfelt, U.S.A. Patent 3,953,368 (1976).
- 20 B.H. Davis, U.S.A. Patent 3,840,475 (1974).
- 21 A.G.T.M. Bastein, F.J.C.M. Toolenaar y V. Ponec, *J. Catal.*, 90, 88 (1984).
- 22 E.G. Derouane, *J. Mol. Catal.*, 25, 51 (1984).
- 23 H.R. Aduriz, P. Bodnariuk, B. Coq y F. Figueras, *J. Catal.*, 119, 97 (1989).
- 24 B.C. Gates, L. Gucci y H. Knözinger (eds.) "Metal Clusters in Catalysis", Elsevier Science Publishers (1986).
- 25 M. Agnelli, J.P. Candy, J.M. Basset, J.P. Bournonville y O.A.

- Ferreti, J. Catal., 121, 236 (1990).
- 26 T. López, P. Bosch, M. Asomoza y R. Gómez, J. Catal., 133, 247 (1992).
- 27 R. Gómez, V. Bertin, M.A. Ramirez, T. Zamudio, P. Bosch, I. Schifter y T. López, J. non-Cryst. Sol., 147, 748 (1992).
- 28 R.L. Jacobson, H.E. Klusdhal, C.S. McCoy y R.W. Davis, Proc. Amer. Petrol. Inst. Div. Ref., 49, 504 (1969).
- 29 R. Bacaud, P. Bussiére y F. Figueras, J. Catal., 69, 399 (1981).
- 30 H. Verbeek y W.M.H. Sachtler, J. Catal., 42, 257 (1976).
- 31 R. Srinivasan y B.H. Davis, Plat. Met. Rev., 36, 151 (1992).
- 32 B.V. Vora y T. Imai, Hydroc. Procces., 171, April (1982).
- 33 M.E. Olbrich y J.H. Kolts, AICHE Spring Nat. Meet., New Orleans, Louisiana, April 6-10 (1986).
- 34 B.E. Handy, J.A. Dumesic, R.D. Sherwood y R.T.K. Baker, J. Catal., 124, 160 (1990).
- 35 R. Burch, J. Catal., 71, 348 (1981).
- 36 R. Burch y L.C. Garla, J. Catal., 71, 360 (1981).
- 37 R. Burch y A. Mitchell, Appl. Catal., 6, 121 (1983).
- 38 A.C. Müller, P.A. Engelhard y J.E. Weisang, J. Catal., 56, 65 (1979).
- 39 G. Meitzer, G.H. Via, F.W. Lytle, S.C. Fung y J.H. Sinfelt, J. Phys. Chem., 22, 2925 (1988).
- 40 R. Srinivasan, R.J. De Angelis, B.H. Davis, J. Catal., 106, 449 (1987).
- 41 R. Srinivasan, R.J. De Angelis, B.H. Davis, Catal. Lett., 4, 303 (1990).
- 42 H. Lieske y J. Völter, J. Catal., 90, 96 (1984).
- 43 B.A. Sexton, A.E. Hughes y K. Foger, J. Catal., 88, 466 (1984).
- 44 S.R. Adkins y B.H. Davis, J. Catal., 89, 371 (1984).
- 45 Y.X. Li., J.M. Stencel y B.H. Davis, React. Kinet. Catal. Lett., 37, 273 (1988).
- 46 Y.X. Li, J.M. Stencel y B.H. Davis, Appl. Catal., 64, 71 (1990).
- 47 D.A. Asbury y G.B. Hoflund, Surf. Sci., 199, 552 (1988).
- 48 G.B. Hoflund, D.A. Asbury, C.F. Corallo y G.R. Corallo, J.

- Vac. Sci.Tech., a6, 70 (1988).
- 49 S.D. Gardner, G.B. Hoflund, M.R. Davidson y D.R. Schryer, J. Catal., 115, 133 (1989).
  - 50 Y.J. Li, K.J. Klabunde y B.H. Davis, J. Catal., 128, 1 (1991).
  - 51 V.I. Kuznetsov, A.S. Belyi, E.N. Yurchenko, M.D. Smolikov, M.T. Protasova, E.V. Zatolokina and V.K. Duplyakin, J. Catal,99, 159 (1986).
  - 52 Cs. Vértes, E. Tálas, I. Czako-Nagy, J. Ryczkowski, S. Göbölös, A. Vértes y J. Margitfalvi, Appl. Catal., 68, 149 (1991).
  - 53 T.P. Chojnacki y L.D. Schmidt, J. Catal., 129, 473 (1991).
  - 54 R. Srinivasan y B.H. Davis, Appl. Catal. A:General, 87, 45 (1992).
  - 55 G.W. Quiao, J. Zhou y K.H. Kuo, Proc. 8th Int. Cong. Catal., Vol. 3, p.93, Dechema, Frankfurtam-Main (1984).
  - 56 B. Coq, A. Chaqroune, F. Figueras y B. Nciri, Appl.Catal. A: General, 82, 231 (1992).
  - 57 J. Völter, H. Lieske y J. Lietz, React. Kinet. Catal. Lett., 16, 87 (1981).
  - 58 Chem. Eng., february 8, 17 (1982).
  - 59 M.E. Olbrich y J.H. Kolts, AICHE Spring National Meeting, Nueva Orleans, Lousiana, Abril 6-10 (1986).
  - 60 R.J. Renard y J. Freel, J. Catal., 98, 235 (1986).
  - 61 N.A.Pakhomov, R.A. Buyanov, E.M. Moroz, G.R. Kotelnikov y V.A. Potanov, React. Kinet. Catal. Lett. 9, 257 (1978).
  - 62 E.M. Moroz, N.A. Pakhomov, G.R. Kotelnikov, R.A. Buyanov y V.A. Potanov, React. Kinet. Catal. Lett., 7, 457 (1977).
  - 63 N.A. Pakhomov, R.A. Buyanov, E.N. Yurchenko, A.D. Chernyshev G.R. Kotelnikov, E.M. Moroz, N.A. Zaitseva y V.A. Potanov, Kinet. Katal. 22, 488 (1981).
  - 64 M.A. Valenzuela, Tesis Maestria en Ciencias, ESIQIE-IPN, México (1990).
  - 65 L.Y. Jin, Appl. Catal., 72, 33 (1991).
  - 66 J.L. Margitfalvi, E. Tálas yS. Göbölös, Catalysis Today, 6, 73 (1989).
  - 67 D.P. Damyanov y L.T. Vlaev, "Preparation of Catalysts III",

- G.A. Poncelet, P. Grange y P.A. Jacobs (eds), 101 (1983).
- 68 B.H. Davis, Proc. 10th Int. Cong. Catal., p. 889, Akademiai Kiado, Budapest (1993).
- 69 A. Campero, M. Ruiz y R. Gomez, React, Kinet. Catal. Lett., 5, 177 (1976).
- 70 Y. Zhou y S.M. Davis, Cat. Lett., 15, 51 (1992).
- 71 J. Völter, G. Lietz, M. Uhlemann y M. Hermann, J. Catal., 68, 42 (1981).
- 72 A. Sachdev, Tesis Doctoral, The University of Michigan, (1989).
- 73 S.B. Kogan, N.M. Podkletnova, O.M. Oranskaya, V. Semenskaya y N.M. Bursian, Kinet. Katal., 22, 663 (1981).
- 74 F.M. Dautzenberg, J.N. Helle, P. Biloen y W.M.H. Sachtler, J. Catal., 63, 119 (1980).
- 75 R. Srinivasan, L.A. Rice y B.H. Davis, J. Catal., 129, 257 (1991).
- 76 L. Liwu, Z. Tao, Z. Jingling y X. Zhusheng, Appl. Catal., 67, 11 (1990).
- 77 S.R. De Miguel, G.T. Baronetti, A.A. Castro y O.A. Scelza, Appl. Catal., 45, 61 (1988).
- 78 G. Del Angel, F. Tzompantzi, A. Perez, R. Gomez, G. Baronetti, S. De Miguel, O. Scelza, A. Castro, 12 Simp. Iberoam. Catal., 8 (1990).
- 79 E.K. Talas, M. Hegedus, S. Göbölös, P. Szedlacsek, J. Margitfalvi, "Preparation of Catalysts IV", (B. Delmon, P. Grange y J. Poncelet, eds.), p. 689, Elsevier, Amsterdam (1987).
- 80 F.G. Gault, O. Zahroa, J.M. Dartigues, J. Maire, M. Peyrot, E. Weisang, P.A. Engelhardt, Proc. 7th Int. Cong. Catal., A111, Tokio (1980).
- 81 L.M. Loc, N.A. Gaidai y S.L. Kiperman, Proc. IX th. Int. Cong. Catal., p. 1261, Calgary, Can. (1988).

## CAPITULO 2

### SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL ALUMINATO DE ZINC.

#### 2.1. INTRODUCCION

Existe una gran variedad de óxidos de fórmula  $AB_2O_4$ , que tienen la misma estructura cristalina que el mineral denominado espinela ( $MgAl_2O_4$ ). La estructura espinela es un arreglo de átomos de oxígeno cúbico, centrado en las caras, los iones metálicos ocupan la mitad de las posiciones de coordinación octaédrica (B), y un octavo de las de coordinación tetraédrica (A). La celda unitaria contiene 8 átomos de A, 16 de B y 32 de oxígeno (grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ ). Familias de compuestos que poseen la estructura espinela son por ejemplo: los aluminatos ( $Al_2O_3$ ), las cromitas ( $Cr_2O_3$ ), las ferritas ( $Fe_2O_3$ ), las manganitas ( $Mn_2O_3$ ), o los vanadatos ( $V_2O_5$ )<sup>1</sup>. En la Fig. 2.1 se muestra la estructura espinela de un arreglo consistente de 432 átomos de Al, 216 átomos de zinc y 864 átomos de oxígeno<sup>2</sup>.

Los aluminatos de zinc, magnesio, cobre, níquel, y cobalto se han utilizado como soportes y como catalizadores en múltiples reacciones de conversión de hidrocarburos<sup>3-7</sup>. En particular el aluminato de zinc posee una elevada estabilidad térmica, y una baja acidez, además de ser inerte al vapor de agua. Estas propiedades son adecuadas para que este sólido se utilice como soporte de metales nobles<sup>8</sup>.

A partir de medidas calorimétricas en la reacción en fase sólida, se ha podido determinar el calor de formación del  $ZnAl_2O_4$ <sup>9</sup>:



Tsuchida et al.<sup>10</sup> estudiaron la cinética de formación del  $ZnAl_2O_4$ , por la reacción en fase sólida del ZnO con diferentes alúminas ( $\eta$ ,  $\alpha$  y  $\gamma$ ). El grado de reactividad mostró el siguiente orden decreciente:  $\eta \gg \gamma \gg \alpha\text{-}Al_2O_3$ , pero sólo con  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  se obtuvo la estructura espinela perfecta del  $ZnAl_2O_4$ .

Putanov et al.<sup>11</sup> sintetizaron el  $ZnAl_2O_4$  mediante la impregnación de boehmita, de gibbsita, de  $\gamma\text{-}Al_2O_3$  y de  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  con soluciones acuosas de nitrato de zinc. La mayor reactividad se

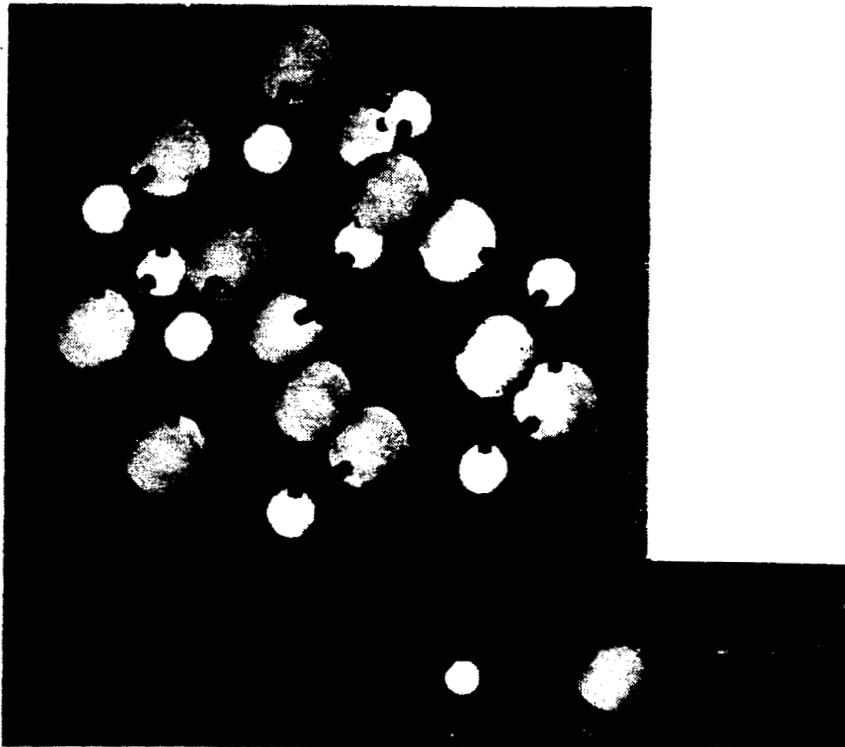
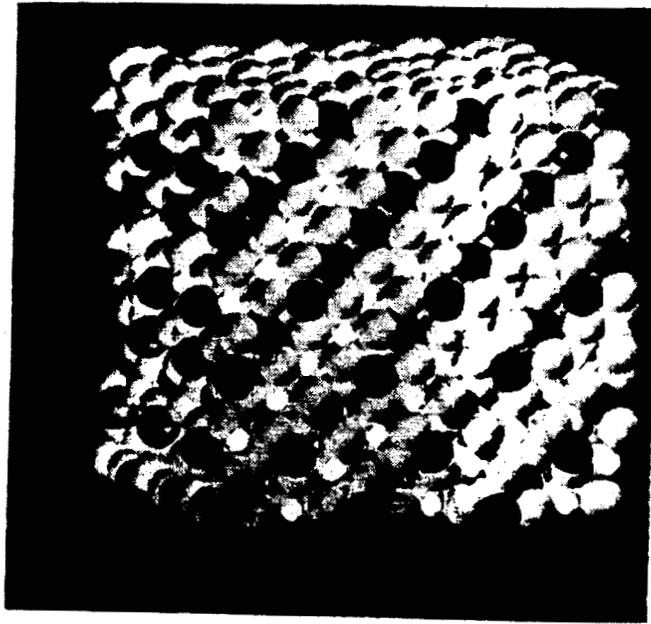


Fig.2.1 Fotografías instantáneas de la configuración atómica del  $ZnAl_2O_4$  obtenidas por computadora<sup>2</sup> :  
(a) Arreglo de 432 at. de Al, 216 at. de Zn y 864 at. de O. (b) Detalle de una celda unitaria.

logró con las alúminas hidratadas. El mecanismo de formación del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se explicó según un proceso de contradifusión de las especies metálicas durante la calcinación de las muestras entre 800 y 1100°C.

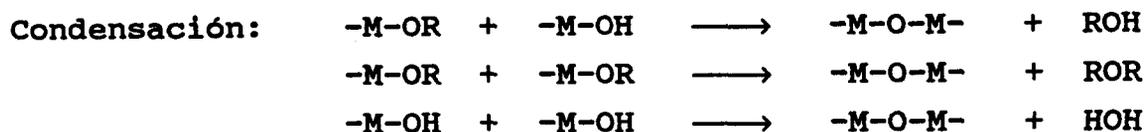
Krivoruchko et al.<sup>12</sup> prepararon  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  por coprecipitación a pH controlado (7.5), y estudiaron la composición de las fases presentes durante la síntesis, encontrando que tanto la composición de las soluciones de Al y de Zn, como la naturaleza de las especies de aluminio formadas durante la precipitación determinan la formación del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Karpinchik et al.<sup>13</sup> efectuaron un estudio comparativo según dos métodos de síntesis del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  : coprecipitación y mezcla mecánica. Encontraron, por el segundo procedimiento, fases segregadas ( $\text{ZnO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) en el intervalo de calcinación de 400-800°C. En las muestras preparadas por coprecipitación y calcinadas entre 400 y 600°C obtuvieron  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  de baja cristalinidad, sin embargo al calcinar en el intervalo de 800-1000°C obtuvieron un compuesto cristalino de composición heterogénea ( $\text{ZnO} + \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ).

En el presente capítulo se compara la síntesis del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  por coprecipitación, con la mezcla mecánica y la síntesis por sol-gel. El primer método consiste en efectuar la precipitación simultánea de los componentes del soporte a partir de soluciones acuosas de las sales respectivas y por modificación de alguna propiedad, como el pH o la concentración<sup>14</sup>.

En el segundo método se combinan los óxidos de los metales respectivos o los precursores de estos óxidos (hidróxidos, carbonatos, etc.) en las proporciones requeridas para obtener el compuesto final, el mezclado se puede efectuar en seco o con agua<sup>14</sup>.

El proceso sol-gel se basa en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, que se obtienen por medio de una reacción química, que se inicia a partir de una suspensión coloidal homogénea llamada sol (alcóxido metálico, agua, solvente y catalizador de hidrólisis), en el sol se forman miscelas suspendidas en el líquido, que van aumentando de tamaño con el tiempo hasta la formación del gel<sup>15</sup>. Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes<sup>16</sup>:



donde: M= metal, R=radical alcóxi

En este trabajo, en la síntesis del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  por el método sol-gel, se utilizó hexilenglicol como solvente de los reactivos de aluminio y de zinc, con el fin de formar un polímero que mantenga en íntimo contacto los átomos de Al y de Zn, y obtener un producto de elevada pureza y área específica<sup>17</sup>.

El propósito final de este capítulo consiste en relacionar el método de preparación con la estructura final del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

## 2.2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.2.1 Síntesis del $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

#### 2.2.1.1 Coprecipitación

Se sintetizó aluminato de zinc, a partir de una relación estequiométrica  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO} = 2$ , empleando  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Monterrey, 98.9 % en peso) y  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Baker, 99% en peso). Las cantidades requeridas de los nitratos respectivos se disolvieron en dos litros de agua desmineralizada. La precipitación se realizó a pH variable, adicionando una solución al 50% en volumen de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (34% en peso de  $\text{NH}_3$ ) a la solución ácida. La temperatura del reactor fué de  $50^\circ\text{C}$ , la reacción se inició a  $\text{pH}=3$  y terminó a pH de 7.5.

El soporte, se preparó, también, por coprecipitación a pH constante. En este método se colocaron 2 litros de agua en un recipiente a  $50^\circ\text{C}$ , posteriormente, se adicionaron en forma simultánea la solución acuosa de los nitratos de Al y de Zn, así como una solución acuosa de carbonato de amonio (Baker, 99% en peso) al 20% en peso. Durante toda la reacción se mantuvo el pH a un valor constante de  $7.5 \pm 1.0$ .

En ambos métodos el precipitado obtenido se dejó en reposo 24

horas, y se efectuaron lavados con agua hasta no percibirse olor amoniacal. El hidrogel se filtró, y se secó en estufa de vacío a 110°C 24 horas. La calcinación se efectuó en flujo de aire (30 ml/min), a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, desde temperatura ambiente hasta 800°C, manteniéndose a esta última temperatura 8 horas.

#### 2.2.1.2 Sol-gel.

La cantidad requerida de nitrato de zinc ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}=2$ ) para formar aluminato de zinc, se disolvió en hexilenglicol. En un recipiente seco, libre de humedad, se mezcló etanol absoluto con trisecbutóxido de aluminio. Se mezclaron ambas soluciones agitando vigorosamente a 70°C dos horas. Posteriormente se adicionó gota a gota una solución etanol-agua, formándose inmediatamente un sólido amarillento. Después de 48 horas a 70°C, el gel obtenido se secó en estufa de vacío 48 horas. La calcinación fué similar a la del método anterior. En la Fig.2.2 se muestra un diagrama de flujo de la síntesis de aluminato de zinc por el método sol-gel.

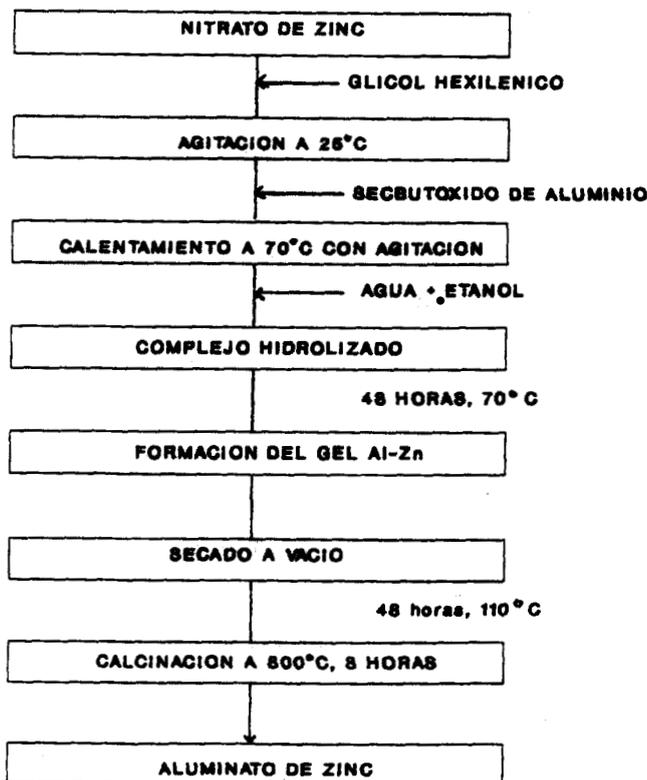


Fig. 2.2 Diagrama de flujo de la síntesis de aluminato de zinc por el método sol-gel.

### 2.2.1.3 Mezcla mecánica.

Se mezclaron las cantidades estequiométricamente requeridas de ZnO (Baker, 99.7% en peso) y de boehmita (Catapal, Vista Chemical Co.) para formar  $ZnAl_2O_4$ . Se agregó agua hasta formar una pasta homogénea, que se secó a  $110^\circ C$  por dos horas en un horno eléctrico. La calcinación se realizó a  $1000^\circ C$  8 horas en flujo de aire.

## 2.3 Caracterización

### 2.3.1 Espectroscopía de absorción atómica

La composición química de las muestras se determinó por espectroscopía de absorción atómica en un aparato Perkin Elmer 2380. Los estándares utilizados en el análisis cuantitativo de Al y de Zn fueron :  $AlCl_3$  disuelto en agua ( $1.000 \pm 0.002$  g Al, Merck) y  $ZnCl_2$  disuelto en HCl al 0.06% en peso ( $1.000 \pm 0.002$  g Zn, Merck). Los resultados reportados en la Tabla 2.1 presentan el valor promedio de tres determinaciones para cada muestra.

### 2.3.2 Difracción de rayos-X

Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron en un difractómetro Siemens D500, empleando un tubo de ánodo de Cu y un filtro de Ni, para obtener la radiación  $CuK\alpha$ . Para medir los parámetros de la celda unitaria, las muestras se mezclaron con un patrón (estándar interno) en este caso ZnO. Para calcular las funciones de distribución radial, los patrones de difracción se obtuvieron con un tubo de rayos-X con ánodo de Mo, utilizándose la radiación  $MoK\alpha$ . El dominio angular fué de  $2\theta = 2^\circ$  a  $2\theta = 120^\circ$ . La intensidad se midió a intervalos de  $\Delta 2\theta = 0.079^\circ$ . Los resultados obtenidos se procesaron con el programa de Magini y Cabrini<sup>18</sup>. Las funciones radiales calculadas son electrónicas y se derivan de las ecuaciones dadas por Kruh<sup>19</sup>.

### 2.3.3 Análisis térmicos

Los análisis térmico gravimétrico (TGA, "Thermogravimetric Analysis") y térmico diferencial (DTA, "Differential Thermal Analysis"), se realizaron en los equipos TGS-2 y DTA-1700 de Perkin Elmer, respectivamente. En el TGA, se utilizó una velocidad de calentamiento de  $10^\circ C/min$  y un flujo de aire de 30 ml/min. Para el DTA se empleó  $\alpha$ -alúmina como material de referencia de los cambios

térmicos registrados.

#### 2.3.4 Adsorción de N<sub>2</sub>

Las propiedades texturales de las muestras (área específica, volumen de poro, y distribución de tamaño de poro) se determinaron mediante las isotermas de adsorción/desorción con N<sub>2</sub> a -196°C, utilizándose el método BET en el cálculo. El equipo utilizado fué un digisorb Micromeritics ASAP-2000.

#### 2.3.5 Espectroscopía infrarroja

Las muestras para espectroscopía infrarroja se comprimieron en pastillas de 16 mm de espesor, formadas al aplicar una presión de 5 ton. El espectrómetro utilizado fué un FTIR Nicolet 170-SX.

#### 2.3.6 Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de microscopía de barrido se obtuvieron en un equipo JEOL (JSM-85CF), equipado con ventanas de Si-Li, cuya resolución es de aproximadamente 50 Å.

### 2.3 RESULTADOS

#### 2.3.1 Composición química

En la Tabla 2.1 se presenta la composición química de los sólidos en estudio. En estos resultados se observa, que en todas las muestras la relación Al/Zn es similar al valor nominal de 2, excepto en la preparación a pH variable (Al/Zn= 2.12), lo que es indicativo de un ligero exceso de aluminio.

#### 2.3.2 Identificación de compuestos

En la Figura 2.3 se comparan los patrones de difracción del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por las cuatro vías de síntesis. La preparación por mezcla mecánica origina ZnO, que en las demás preparaciones no aparece. Si la síntesis se efectúa por el método sol-gel y por el de coprecipitación a pH variable los picos se ensanchan o sea que los cristalitas de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> son pequeños comparados con los de las otras muestras. Los parámetros de la celda unitaria se presentan en la Tabla 2.2. No existe una diferencia significativa entre los valores obtenidos experimentalmente y el valor reportado en la

Tabla 2.1  
Composición química de las muestras (determinada por  
absorción atómica).

Método de preparación	Composición (% en peso)		razón atómica
	Al	Zn	Al/Zn $\pm$ 0.05
Coprecipitación			
- pH constante	28.6	34.3	2.02
- pH variable	30.2	34.6	2.12
Sol-gel	29.4	36.5	1.95
Mezcla mecánica	27.2	33.7	1.95

Tabla 2.2  
Identificación de compuestos y parámetros de red del  
ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparado por diferentes métodos.

Método de preparación	Identificación de compuestos	Parámetro de red (Å) $\pm$ 0.005 Å
Coprecipitación*		
-pH constante	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.089
-pH variable	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.089
Sol-gel*	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.097
Mezcla mecánica <sup>+</sup>	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + ZnO	8.090

\*Temp. de calcinación= 800°C  
<sup>+</sup>Temp. de calcinación= 1000°C

bibliografía:  $a_0 = 8.0848 \text{ \AA}^{20}$ , salvo en la preparación por sol-gel, la diferencia es de  $0.012 \text{ \AA}$ .

### 2.3.3 Análisis térmicos

En la Fig. 2.4 se presentan los resultados del DTA y TGA obtenidos con las muestras secas. En todas ellas se observan zonas de pérdida de peso, a diferentes intervalos de temperatura. La Fig. 2.4a corresponde a la muestra obtenida a pH constante, observándose tres zonas de pérdida de peso. La primera desde temperatura ambiente hasta  $120^\circ\text{C}$  se atribuye a la eliminación del agua superficial. La segunda entre  $120$  y  $220^\circ\text{C}$  corresponde a la descomposición de los nitratos residuales y la tercera desde  $220$  hasta  $670^\circ\text{C}$  se debe a la eliminación del agua de cristalización o deshidroxilación. La pérdida total de peso fue de  $48\%$ . En el DTA (Fig. 4.1a) se observan dos picos endotérmicos, cuyos mínimos se encuentran a  $200$  y  $260^\circ\text{C}$ , confirmándose de esta manera las transiciones observadas en el TGA.

La Fig. 2.4b corresponde al TGA de la muestra preparada por coprecipitación a pH variable. El perfil de la curva de pérdida de peso es diferente comparado con el de la preparación a pH constante. En este caso se observa una sola transición desde temperatura ambiente hasta  $600^\circ\text{C}$ , en la que se pierde un  $30\%$  del peso total de la muestra. Lo que atribuye a la eliminación de los mismos compuestos que en muestra a pH constante, sin embargo, la preparación a pH variable resultó más estable. En el DTA se observa un solo pico endotérmico con un mínimo a  $220^\circ\text{C}$ .

La conducta térmica del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparado por sol-gel se muestra en la Fig. 4c. En el TGA se observan dos zonas de pérdida de peso, en la primera, desde temperatura ambiente hasta  $220^\circ\text{C}$  se elimina un  $60\%$  del total de la muestra, lo que corresponde al agua superficial y al alcóxido de Al que no reaccionó. La segunda entre  $220$  hasta  $600^\circ\text{C}$  se podría atribuir a la eliminación de residuos orgánicos e inorgánicos (provenientes del glicol hexilénico y del nitrato de zinc), además de la deshidroxilación. La pérdida total de peso fue de  $70\%$ . En el DTA se observan tres picos endotérmicos con mínimos en  $150$ ,  $230$  y  $330^\circ\text{C}$ .

En la Fig. 2.4d se muestran el TGA y DTA de la preparación por mezclado mecánico. La pérdida total de peso fue de  $13\%$  que

corresponde al agua empleada en la síntesis.

#### 2.3.4 Propiedades texturales

En la Tabla 2.3 se presentan los resultados de área superficial, de volumen de poro y de la distribución porosa del  $ZnAl_2O_4$  preparado por las cuatro vías. Los valores del diámetro promedio de poro pueden ser equívocos si la distribución porosa es bimodal. Cuatro de las curvas de distribución porosa se ilustran en la Fig. 2.5. La muestra preparada por la técnica sol-gel ( $T_{calc.} = 800^\circ C$ ) fué 100% mayor en área específica, como en volumen de poro si se la compara con las demás. Adicionalmente, si la muestra sol-gel, se calcina a  $600^\circ C$ , resulta un área superficial de  $171 \text{ m}^2/\text{g}$ . En las preparaciones por coprecipitación y por mezcla mecánica, la distribución porosa resultó bimodal y trimodal.

#### 2.3.5 Estructura

En la Fig. 2.6 se muestran las curvas de distribución radial de las cuatro muestras en estudio. En la Tabla 2.4 se presentan las distancias interatómicas del  $ZnAl_2O_4$  calculadas a partir del programa PC-Model, utilizando las posiciones atómicas reportadas en la literatura<sup>20</sup>. Las funciones de distribución radial de las muestras coprecipitadas, Figuras 2.6a y 2.6b, fueron similares, todas las distancias interatómicas calculadas coinciden con las teóricas. La muestra sol-gel presenta un pico en  $R = 6.06 \text{ \AA}$ . Esta distancia corresponde a un enlace Al-Al ó Al-O. En la muestra preparada por mezcla mecánica, los picos de ZnO libre que se observaron en el patrón de difracción, se eliminaron al efectuar el cálculo de la función de distribución radial. De tal forma que en la Fig. 2.6d, sólo se muestra la estructura del  $ZnAl_2O_4$ , y las distancias interatómicas son coincidentes con las teóricas. Sin embargo se observa un pico en  $9.3 \text{ \AA}$ , que podría interpretarse como un enlace O-O que no se resuelve en las otras muestras.

En resumen, según la Fig. 2.6 se presentan picos adicionales en  $R = 6.06$ ,  $7.2$  y  $9.3 \text{ \AA}$ , que corresponden a algunas distancias especiales de la estructura espinela, sin embargo el que no aparezcan en todas las muestras, no da lugar a que se tenga una estructura espinela defectuosa, ya que los parámetros de red no varían.

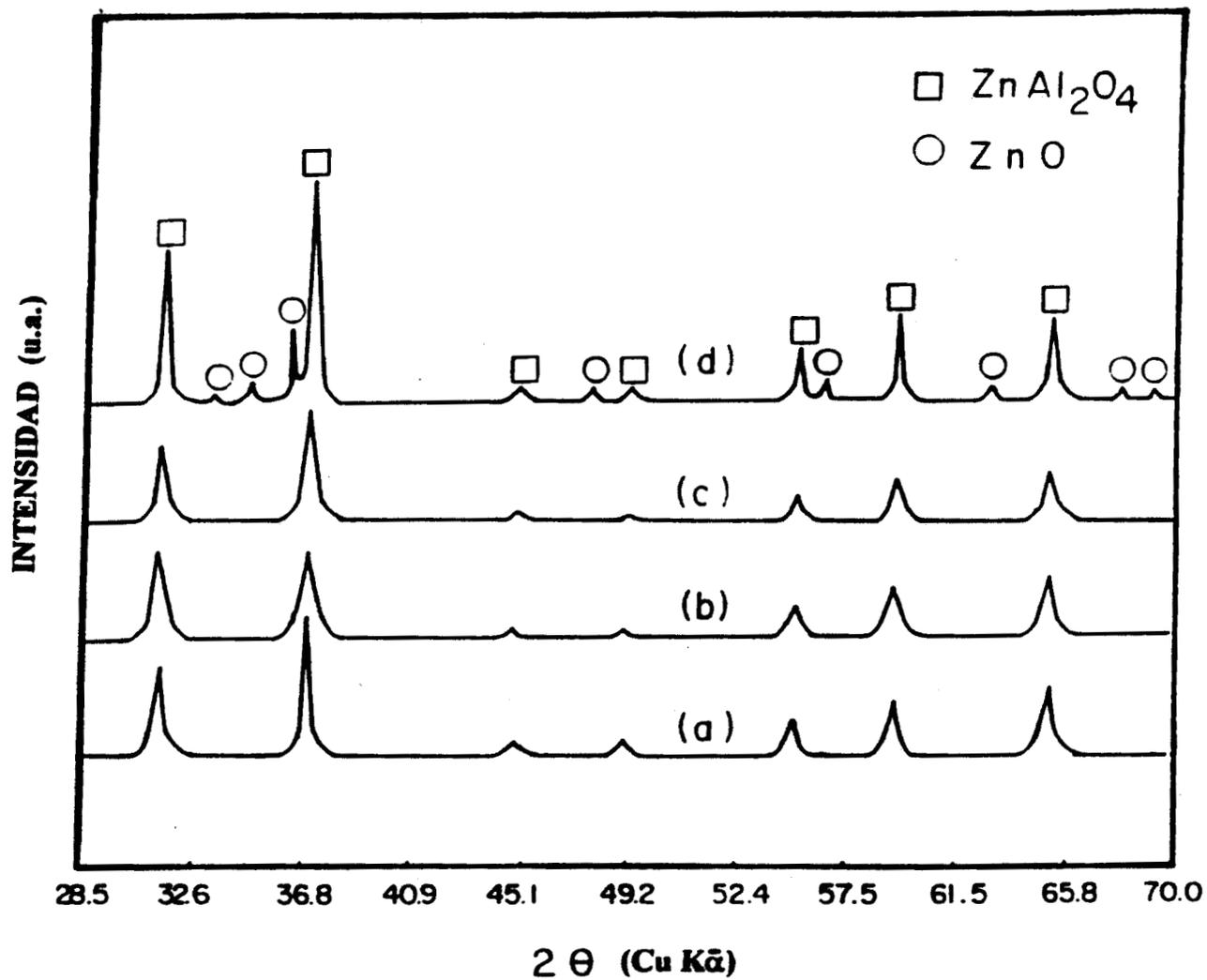


Fig. 2.3 Patrones de difracción de rayos-X del aluminato de zinc:  
 (a) Coprecipitación a pH constante (b) Coprecipitación a pH variable (c) Sol-gel (d) Mezcla mecánica

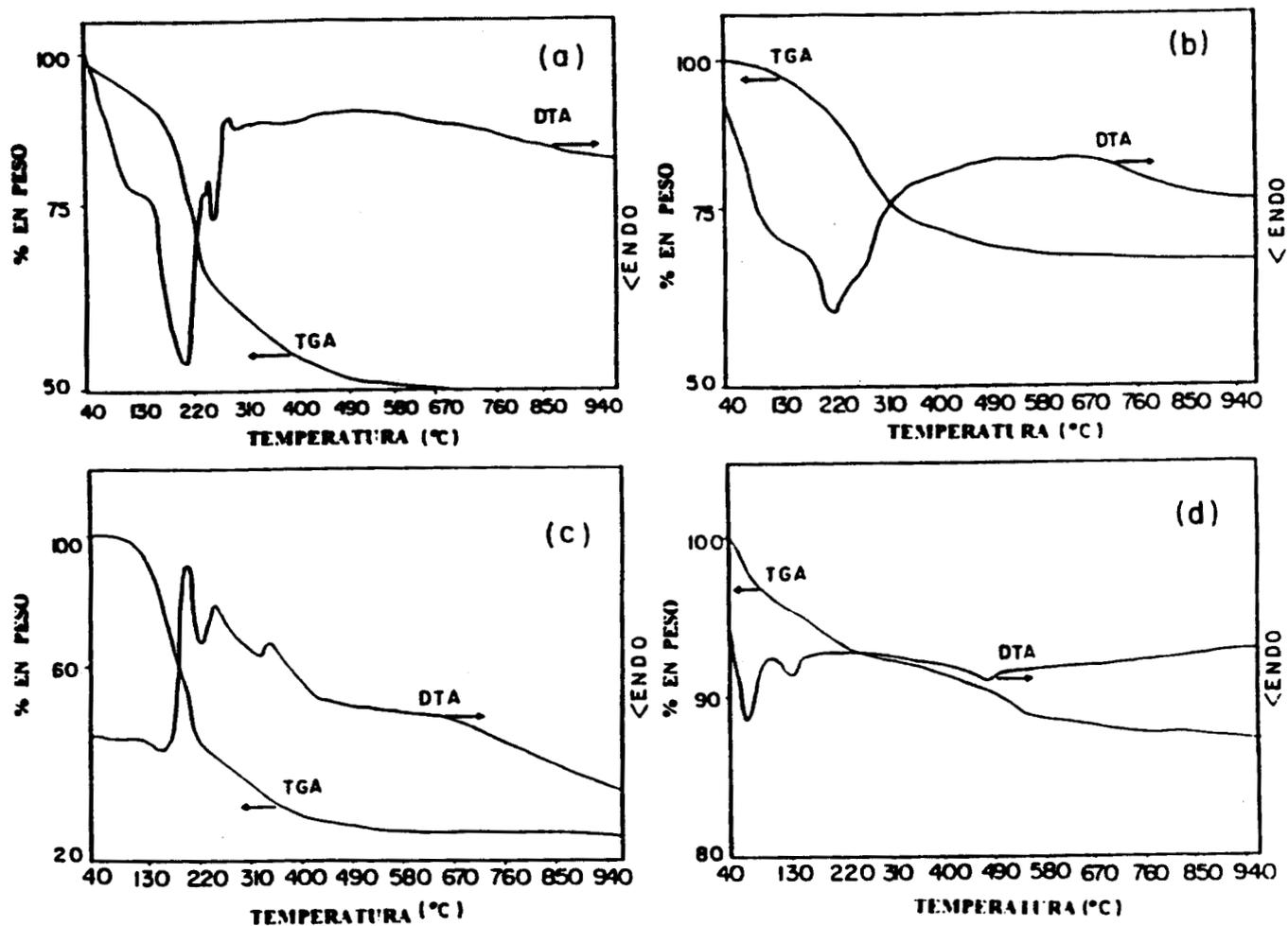


Fig. 2.4 Resultados del análisis térmico gravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA): (a) Coprecipitación a pH constante, (b) Coprecipitación a pH variable (c) Sol-gel (d) Mezcla mecánica).

Tabla 2.3  
 Area superficial (A.S.), volumen de poro (V.P.)  
 y diámetro promedio de poro (D.P.P.) del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparado por  
 diferentes métodos.

Método de preparación	A.S. (m <sup>2</sup> /g)	V.P. (ml/g)	D.P.P. (Å)
Coprecipitación <sup>1</sup>			
-pH constante	32	0.165	207
-pH variable	31	0.157	200
Sol-gel (800°C)	75	0.341	182
Sol-gel (600°C)	171	0.433	101
Mezcla mecánica <sup>2</sup>	22	0.099	178

<sup>1</sup>Muestras calcinadas a 800°C.

<sup>2</sup>Muestra calcinada a 1000°C.

Tabla 2.4  
 Distancias interatómicas teóricas (Å) entre los átomos  
 de la estructura del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (primeros vecinos).

Zn-Zn	Al-Al	O-O	Zn-Al	Zn-O	Al-O
3.502	2.859	2.859	3.353	1.751	2.022
5.718	4.952	4.044	5.253	3.353	3.502
6.705	5.718	4.952	6.629	4.406	4.521
8.087	6.065	5.718	8.755	5.253	6.065
	6.393	6.393		5.980	6.705
	7.565	7.565		7.219	7.290
	8.813	8.578		7.765	7.565
		9.483			

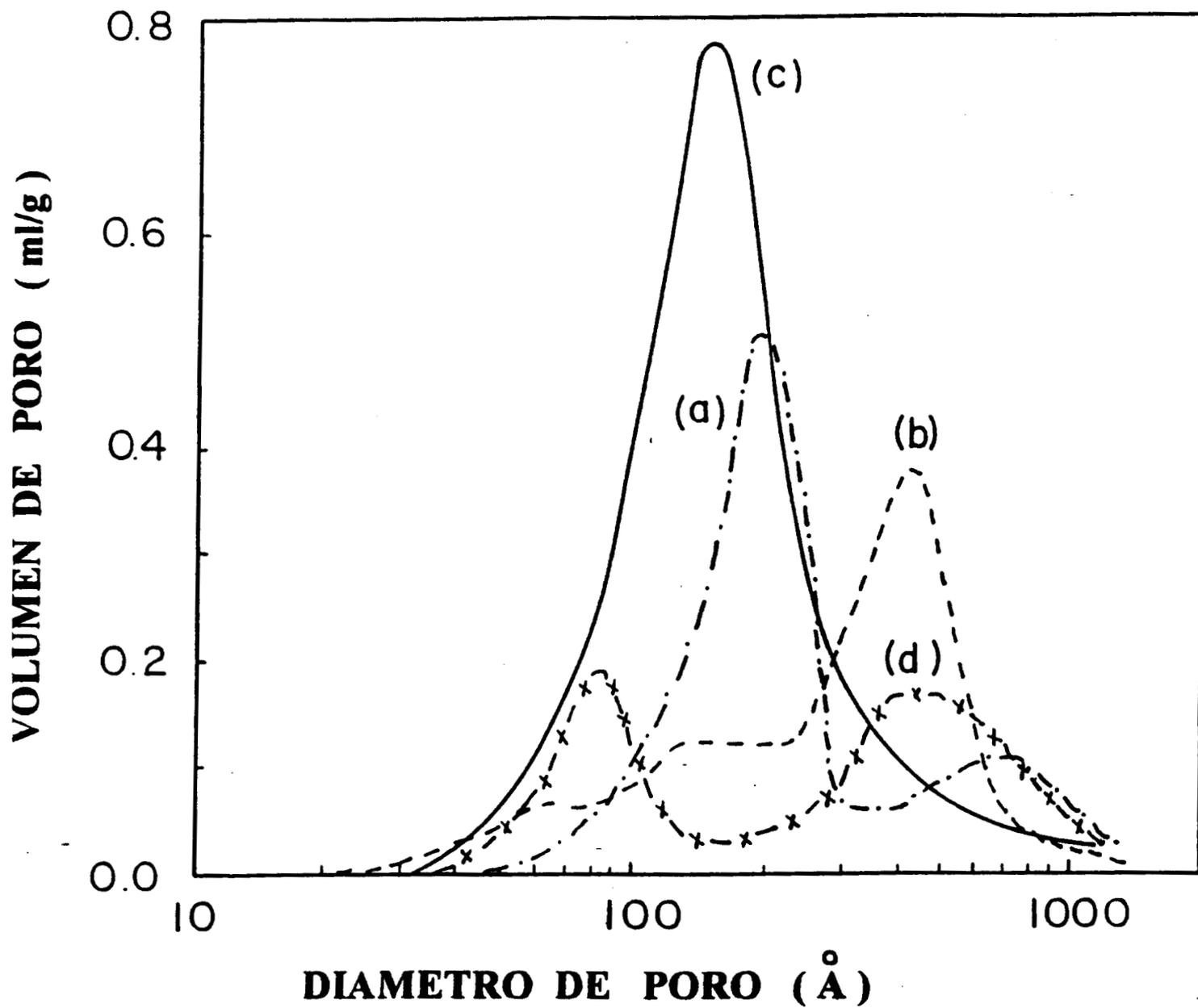


Fig. 2.5 Curvas de distribución porosa del aluminato de zinc:  
(a) Coprecipitación a pH variable (b) Coprecipitación a pH constante (c) Sol-gel (c) Mezcla mecánica.

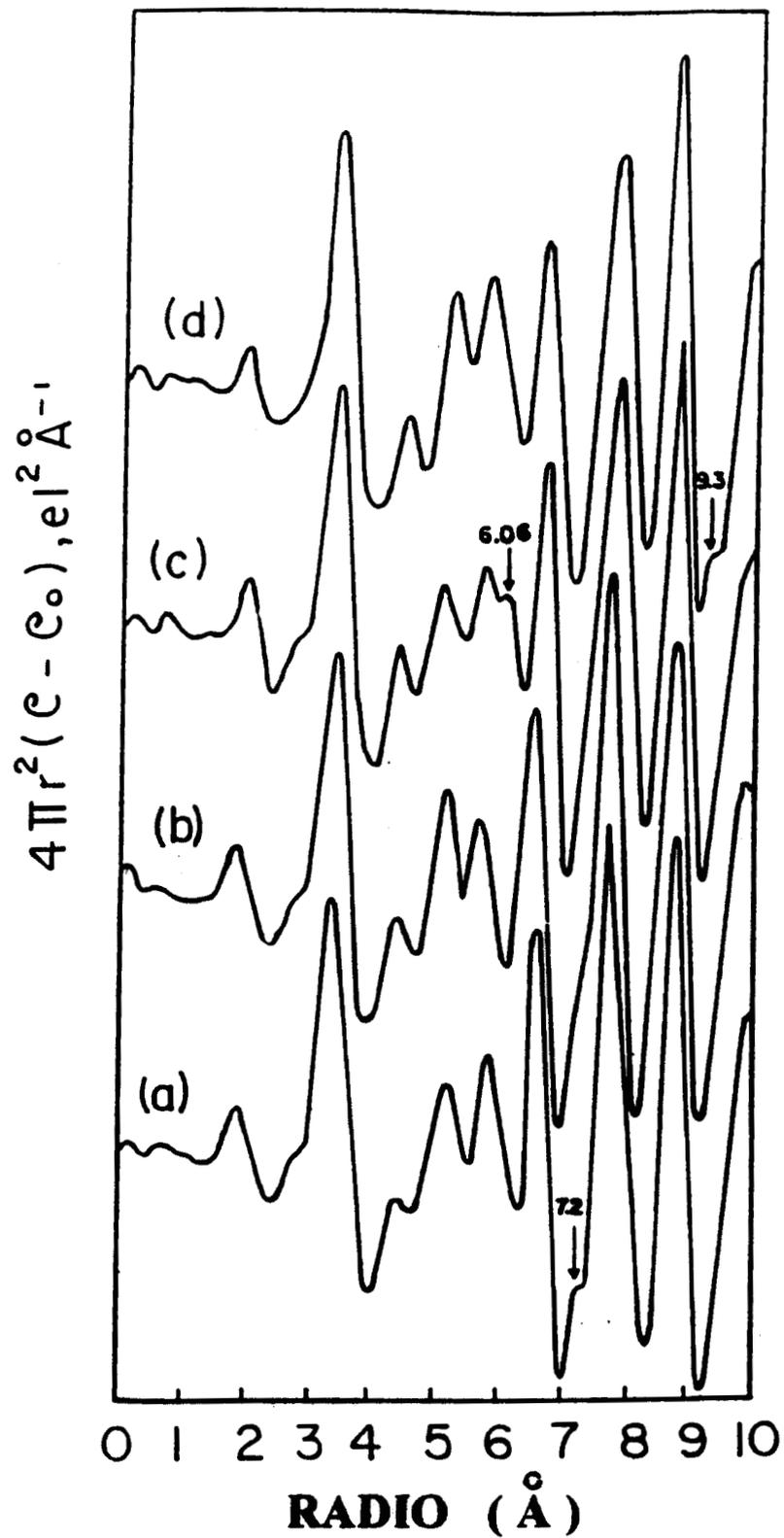


Fig. 2.6 Funciones de distribución radial del aluminato de zinc:  
 (a) Coprecipitación a Ph constante (b) Coprecipitación a pH variable (c) Sol-gel (d) Mezcla mecánica.

En la Fig. 2.7 se presentan los espectros del infrarrojo del  $ZnAl_2O_4$ . En todas las muestras se observa una banda intensa en  $3450\text{ cm}^{-1}$ , que se atribuye a la vibración de tensión de los grupos OH unidos a la superficie. Las bandas cerca de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , son características de la vibración del enlace C-H, y se observan más claramente en la muestra sol-gel (Fig. 2.7c). Todas las muestras presentan además bandas entre  $1400$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ , la primera se asocia a las vibraciones Al-OH, características de la  $\gamma$ -alúmina, y la segunda a la vibración de flexión HOH debida al agua.

En la Fig. 2.8 se presentan las imágenes de microscopía de barrido del aluminato de zinc obtenido por el método de coprecipitación y por el método sol-gel. En el primer caso se observan agregados irregulares de aproximadamente 3 micrones de tamaño. En el segundo se observa una mayor homogeneidad en la distribución de tamaño de las partículas del  $ZnAl_2O_4$ , (entre  $0.2$  y  $1$  micron).

#### 2.4 DISCUSION

A partir de los resultados obtenidos emergen varios puntos de discusión. Por el método de coprecipitación a pH constante, se obtiene la relación atómica Al/Zn requerida estequiométricamente para formar  $ZnAl_2O_4$  puro. Por este método se logra la coprecipitación completa de los hidróxidos de Al y de Zn, contenidos en la solución original. Es probable, que los precursores del  $ZnAl_2O_4$ , tengan una estructura laminar del tipo:  $Zn_2Al(OH)_x(NO_3)_y$  ó  $Zn_xAl_y(OH)_z$ , los que a bajas temperaturas se deshidratan formándose hidroxinitratos de zinc e hidratos de aluminio<sup>21,22</sup>.

La función de distribución radial de esta estructura espinela puede explicarse plenamente en términos de las distancias interatómicas teóricas. En esta muestra las distancias Al-Zn y/o Zn-O =  $7.2\text{Å}$  están bien resueltas, por lo que el sólido obtenido por este método es de elevada cristalinidad, existiendo el orden a largo alcance. El parámetro de la red cristalina coincide con el que se acepta en la bibliografía, y la distribución porosa, comprendida entre  $200$  y  $750\text{Å}$ , es bimodal. De los análisis térmicos se observó que la reacción de formación del  $ZnAl_2O_4$  en fase sólida, se inicia a los  $400^\circ\text{C}$ , sin embargo, a esta temperatura, el sólido

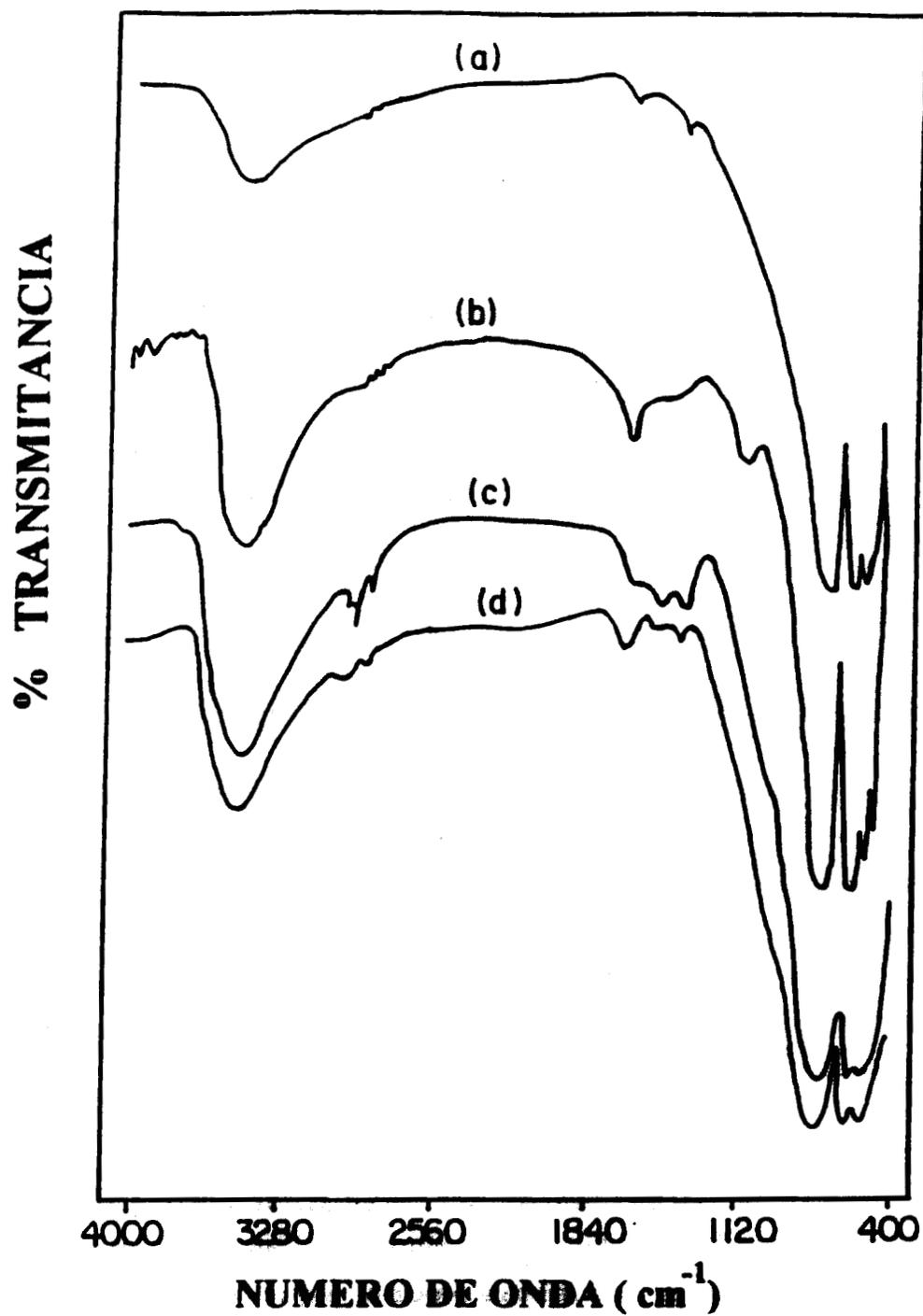
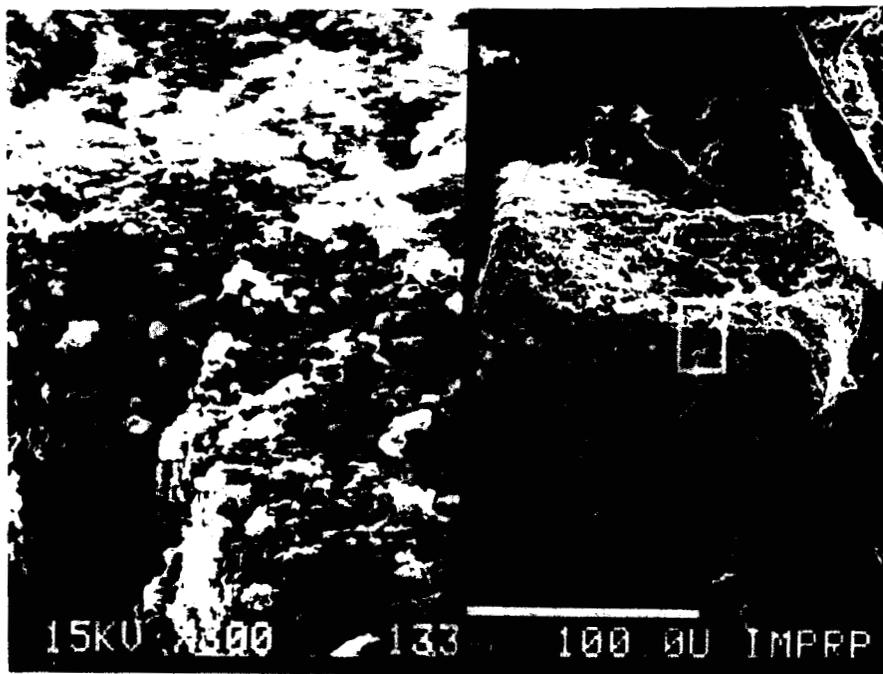


Fig. 2.7 Espectros en la región infrarroja del aluminato de zinc:  
(a) Coprecipitación a pH constante (b) Coprecipitación a  
pH variable (c) Sol-gel (d) Mezcla mecánica).



( a )



( c )

Fig. 2.8 Imágenes de microscopía electrónica de barrido del aluminato de zinc:

(a) Coprecipitación a pH constante (c) Sol-gel

todavía contiene una gran cantidad de agua, que no se elimina totalmente más que a los 700°C.

En la muestra preparada por coprecipitación a pH variable, no se observó ninguna de las fases de la alúmina, a pesar de contener un exceso de aluminio (Al/Zn= 2.12), ni por difracción de rayos-X, ni por espectroscopía infrarroja. Se puede suponer que una pequeña cantidad de iones  $Zn^{++}$  no se precipitan y se pierden durante el lavado de los geles, por lo cual el producto resultante debe estar ligeramente enriquecido en aluminio. La función de distribución radial de esta muestra coincide con la de la muestra preparada a pH constante, salvo que el pico en 7.2Å (Zn-O, Al-O) no está bien resuelto, además de que la distribución porosa es muy diferente de la de pH constante. El tamaño de los poros abarca desde los 20Å hasta los 1000Å, con un pico bien definido y cuyo máximo se encuentra en 450Å. La conducta térmica de esta muestra también difiere de la de pH constante. La pérdida de peso termina en 600°C, por lo que a esta temperatura se forma completamente la estructura espinela.

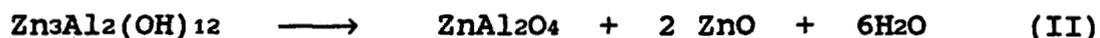
En la muestra preparada por el método sol-gel no se observó la segregación de óxidos libres, por lo que se debe aceptar que la gelación de los precursores metálicos de Al y de Zn es completa. Los resultados del infrarrojo mostraron la oclusión de grupos  $OH^-$  así como de residuos orgánicos, por tal motivo la red del  $ZnAl_2O_4$  debe ser defectuosa. Lo anterior se confirmó con el análisis térmico, ya que la pérdida de peso fue la mayor (70%) y aunque la estabilidad se alcanzó a 600°C, es probable que el mecanismo de deshidroxilación sea diferente que en las otras muestras. En esta preparación la distribución porosa resultó monomodal, con un diámetro promedio de poro de 180 Å, y el tamaño de cristal además de homogéneo resultó ser el más pequeño comparado con el de las otras muestras.

Los resultados de la caracterización del  $ZnAl_2O_4$  obtenido por mezcla mecánica fueron distintos de los de las otras muestras. Aunque la relación atómica Al/Zn haya sido de 1.95 - prácticamente el valor estequiométrico- el patrón de difracción reveló la presencia de ZnO libre. La función de distribución radial corresponde a la estructura del  $ZnAl_2O_4$ , ya que se eliminaron los picos del ZnO antes de efectuar el cálculo. Sin embargo, se observó

un pico en  $R = 9.3 \text{ \AA}$ , lo que se puede interpretar como un enlace O-O presente en la espinela debido a la deficiencia de Zn. La distribución porosa en esta muestra resultó ser bimodal (  $85$  y  $450 \text{ \AA}$  ). Por esta vía, el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se obtiene a partir de  $1000^\circ\text{C}$ .

Se conocen dos mecanismos para la formación del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ <sup>22</sup>:

1). A partir de la reacción de descomposición de los compuestos laminares formados durante la coprecipitación, sin pasar por la etapa de formación de los óxidos individuales:



2). Por medio de la reacción en fase sólida entre el ZnO formado por la descomposición de compuestos del tipo:  $\text{Zn}_5(\text{OH})_4\text{NO}_3$  y un hidrato de aluminio (boehmita, bayerita, etc), a temperaturas elevadas. A pesar de no conocer el tipo de compuestos que se forman después de la precipitación (lo que se analiza en el Cap, 9), se puede concluir que el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , preparado por coprecipitación y por sol-gel, debe formarse según el primer mecanismo que es el que requiere una menor temperatura de reacción. Por el contrario, el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparado por mezcla mecánica debe seguir el segundo mecanismo.

## 2.5 CONCLUSIONES

Se logró por primera vez, la síntesis por el método sol-gel del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Por esta vía se obtiene un sólido con las características adecuadas para utilizarse como soporte. Las propiedades texturales del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  obtenido por este método son superiores a las que presentan los sólidos sintetizados por coprecipitación ó por mezcla mecánica. La estabilidad térmica es similar a la de las muestras preparadas por coprecipitación.

En este trabajo se muestra que la perfección de la estructura espinela del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  depende del método de preparación, esto es que por el método de coprecipitación, tanto el pH como el tiempo de añejamiento en la formación de los geles influyen sobre las propiedades texturales finales del sólido. Además, el orden a largo

alcance también se puede modificar. Al emplear el método de mezcla mecánica, la temperatura de calcinación determina el grado de cristalinidad del producto obtenido, sin embargo este método de síntesis del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  es el menos adecuado, ya que la interacción entre los reactantes no es homogénea, y por eso, el mecanismo de cristalización es lento. La distribución porosa es ancha y se segrega  $\text{ZnO}$ .

Nuestros resultados coinciden con los reportados en la bibliografía, particularmente con los de Pakhomov et al.<sup>22</sup>, en cuanto a las propiedades del producto obtenido. Por tal motivo, en las muestras preparadas por coprecipitación y por sol-gel, el mecanismo de formación del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  es a partir de la descomposición a baja temperatura ( $600^\circ\text{C}$ ) de un compuesto cristalino que contiene a los dos metales en íntimo contacto (mecanismo 1). El  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparado por mezcla mecánica se forma por la reacción en fase sólida entre los dos óxidos a temperaturas altas ( $1000^\circ\text{C}$ , mecanismo 2).

## BIBLIOGRAFIA

- 1 R.N. Grimes, A.B. Anderson y A.H. Heuer, *JACS*, 111, 1 (1989).
- 2 L. J. Alvarez, P. Bosch y M. A. Valenzuela, *Catal. Lett.*, 22, 361 (1993).
- 3 A. Kiennemann, H. Idriss, J.P. Hindermann, J.C. Lavalley, A. Vallet, P. Chaumette, y P. Courty, *Appl. Catal.*, 59, 165 (1990).
- 4 J.F. Patzer, H.W.L. Kehl y H.E. Swift, *J. Catal.*, 62, 211 (1980).
- 5 G. Aguilar, P. Salas, M. A. Valenzuela, H. Armendariz, A. Zaleta, G. Ferrat, G. Del Toro e I. Schifter, *Rev. Inst. Mex.Pet.*, XXIV, 36 (1992).
- 6 T. Hutson Jr., USA patent 4,041,099 (1977).
- 7 R.J. Rennard y J. Freel, *J. Catal.*, 98 (1986) 235.
- 8 M.E. Olbrich y J.H. Kolts, AICHE Spring Nat. Meet., Nueva Orleans, Lou., Abril 6-10 (1986).
- 9 K.T. Jacob, *Thermochim. Acta*, 15, 79 (1976).
- 10 T. Tsuchida, R. Furuichi y T. Ishii, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 415, 175 (1975).
- 11 P. Putanov, E. Kis, G. Lomic y G. Boskovic, *Proc. 9th. Int. Cong. Catal.*, Calgary, Canada, 1347 (1988).
- 12 O.P. Krivoruchko, N.A. Pakhomov, L.M. Plyasova, S.V. Ketchik, R.A. Buyanov y G.R. Kotelnikov, *Kinet. Katal.*, 24, 200 (1983).
- 13 E.V. Karpinchik, V.S. Komarov. y M.D. Efros, *Vetsi Akad. Navuk BSSR Ser. Khim. Navuk.*, 5, 105 (1974).
- 14 P. Courty y C. Marcilly, "Preparation of Catalysts", B. Delmon, P.A. Jacobs y G. Poncelet (eds.), 119 (1976).
- 15 L.L. Hench, y J.K. West, *Chem. Rev.*, 90, 33 (1990).
- 16 B.E. Yoldas, *J. Mat. Sci.*, 12, 1203 (1977).
- 17 F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, T. Tsuchiya, K. Shimizu, S. Imai y J. Imamura, in "Preparation of Catalysts IV", B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs y G. Poncelet (eds.) 45 (1987).
- 18 M. Magini y A. Cabrini, *J. Appl. Cryst.* 5, 14 (1972).
- 19 R.F. Kruh, *Chem. Rev.*, 62, 319 (1962).
- 20 JCPDS, Tarjeta 5-0669.
- 21 M.A. Valenzuela, Tesis Maestría en Ciencias, ESIQIE-IPN, México (1990).
- 22 N.A. Pakhomov, O.P. Krivoruchko, L.M. Plyaseva, S.V. Ketchik,

8-125 R.A. Buyanov y G.R. Kotelnikov, Kinet. Katal., 25, 456 (1984).

## CAPITULO 3

## ADICION DE CALCIO AL ALUMINATO DE ZINC.

## 3.1 Introducción

Es bien conocido el empleo de materiales como la alúmina, la sílice, el carbón activado, la sílice-alúmina, las zeolitas, etc, como soportes de metales nobles<sup>1</sup>. Las propiedades requeridas en un soporte son: elevada área específica, porosidad, estabilidad térmica y resistencia mecánica, con el fin de obtener una elevada dispersión de la fase activa y una larga vida del catalizador, además de conseguir una geometría específica del catalizador que permita su uso en reactores industriales<sup>2</sup>.

La deshidrogenación de alcanos, es una reacción endotérmica, que se realiza a temperaturas del orden de 550-600°C, empleando diluyentes como vapor de agua para abatir la presión parcial del reactante y lograr mayores conversiones. Para este tipo de reacciones, se requiere, por lo tanto, un soporte con elevada estabilidad térmica, elevada resistencia mecánica y una buena conductividad térmica. Tales propiedades se suelen mejorar con la adición de cementos cerámicos como el aluminato de calcio<sup>3</sup>.

Específicamente, se ha probado que los hidroaluminatos de calcio adicionados a la alúmina, aumentan el área específica, además de modificar la acidez<sup>4</sup>. Los catalizadores a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  se han empleado en reacciones de isomerización, deshidratación y deshidrogenación de alcanos<sup>5</sup>. Por ejemplo se ha utilizado el aluminato de calcio mezclado con un óxido del grupo del Ca (Be, Mg, Sr) para deshidrogenar el etano en presencia de vapor de agua. La composición de fases de estos catalizadores de baja porosidad, baja área superficial y elevada cristalinidad, consiste en una mezcla de aluminatos:  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  y  $\text{Ca}_3\text{Al}_3\text{O}_6$ . Al parecer estos catalizadores, dependiendo de las condiciones de reacción, inhiben la formación de carbón y proporcionan buenos rendimientos de etileno, pero producen un alto porcentaje de  $\text{CO}_2$ <sup>6</sup>. En la preparación de soportes del tipo Al-Ca de elevada área específica, se requiere una intensa hidratación del aluminato de calcio, o sea que hay que eliminar el  $\text{CaCO}_3$  que inhibe la hidratación y extraer el  $\text{Ca(OH)}_2$  formado durante la hidratación. La

relación de  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  debe ser baja<sup>7</sup>.

La adición de  $\text{ZnO}$  a la mezcla  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  debe modificar la textura final del catalizador, ya que el aluminato de calcio se hidrata y reacciona con el  $\text{ZnO}$ <sup>8</sup>.

En este capítulo se presenta la síntesis del sistema de óxidos mixtos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$ , variando el contenido de calcio desde 2.5 hasta 35.5% en peso. Se estudió el efecto que tiene la adición de Ca sobre la estructura final de los óxidos mixtos.

### 3.2 Parte experimental

#### 3.2.1 Síntesis del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZnO}$

Los catalizadores de óxidos mixtos Al-Ca-Zn se prepararon por coprecipitación a pH variable, en un intervalo de concentración del calcio (como  $\text{CaO}$ ) desde 2.5 hasta 35.5% en peso y relaciones molares de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$  de 1 hasta 2.2. Las geles de Al, Ca y Zn se obtuvieron por la adición de una solución, al 20% en peso, de carbonato de amonio sobre una solución acuosa de los nitratos respectivos, desde un pH de 2 hasta 7.5. El producto obtenido se secó en estufa de vacío a  $110^\circ\text{C}$ , 24 horas, posteriormente se calcinó en flujo de aire a  $800^\circ\text{C}$ , 8 horas. La composición final de las muestras se presenta en la tabla 3.1.

#### 3.2.2 Caracterización

La caracterización de las muestras se realizó mediante espectroscopía de absorción atómica, difracción de rayos-X, adsorción de nitrógeno, análisis térmicos y microscopía electrónica de barrido. Las condiciones de operación así como los equipos utilizados en la caracterización se describieron en el capítulo anterior.

#### 3.2.3 Actividad catalítica en la deshidrogenación normal de isobutano

La evaluación de los catalizadores se realizó en un equipo de micro-reacción de vidrio conectado a un cromatógrafo en línea. El equipo consta de una zona de alimentación, control, medida y purificación de las corrientes gaseosas. El microrreactor fue un tubo de vidrio Pyrex de 1.5 cm de diámetro externo, que tiene una placa porosa del mismo material para soportar el catalizador. Las

temperaturas de reacción se alcanzan mediante un horno con resistencias eléctricas conectado a un controlador automático de temperatura. La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica, y el efluente del reactor se analiza a intervalos de 20 minutos, en un cromatógrafo de gases<sup>9</sup>.

La reacción utilizada en la evaluación de los catalizadores fué la deshidrogenación normal de isobutano. Esta reacción está limitada por el equilibrio (45% de conversión a 550°C y 1 atm.) y es de carácter endotérmico. Se favorece a elevadas temperaturas ( 500-600°C) , presiones subatmosféricas y por la adición de inertes<sup>10</sup>:



Esta reacción se estudió a bajas conversiones (régimen diferencial) y previamente se seleccionaron las condiciones para minimizar los efectos de la difusión interna y externa<sup>9</sup>. La velocidad de reacción se calculó a partir de la ecuación de diseño de un reactor continuo tipo tanque agitado, y la selectividad está referida al producto principal( isobutileno):

$$-r_A = 1/m F_{A0} X_A$$

donde: m= masa de catalizador en gr,  $F_{A0}$ = flujo molar de alimentación en mol  $\text{seg}^{-1}$ ,  $X_A$ = grado de conversión del reactivo.

Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

T = 550°C, masa de cat. = 50 mg, flujo volumétrico = 40 ml/min, relación molar isobutano/helio = 1.

### 3.3 Resultados y discusión

En la Tabla 3.1 se presenta la composición química, el área específica y el volumen de poro de las muestras en estudio. El aluminato de zinc presentó un área de 20  $\text{m}^2/\text{g}$  (muestra A), mientras que el compuesto de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  (muestra F) presentó un área de 103  $\text{m}^2/\text{g}$ . Cuando se adiciona un 4.2% en peso de CaO ( muestra C ), el área específica aumenta a 51  $\text{m}^2/\text{g}$ . Sin embargo la distribución porosa bimodal del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se convierte en monomodal, con diámetro promedio de poro de 25 Å, por la adición de calcio (Fig. 3.1).

Tabla 3.1  
Composición química, área superficial (A.S.) y volumen de poro (V.P.) de las muestras calcinadas a 800°C.

Muestra	Composición (% en peso)			A.S. (m <sup>2</sup> /g)	V.P. (ml/g)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	ZnO		
A	55.6	—	44.4	20	0.15
B	56.2	2.5	41.3	36	0.19
C	56.8	4.2	39.0	51	0.24
D	57.8	8.9	33.3	65	0.21
E	60.1	17.7	22.2	85	0.12
F	64.5	35.5	—	103	0.32

Tabla 3.2  
Resultados de velocidad de reacción y selectividad en la deshidrogenación de isobutano.\*

Muestra	velocidad de reacción (mol/g-s)X10 <sup>6</sup>	Selectividad (%mol)
A	6.7	57
B	6.7	57
C	8.5	59
D	7.2	57
E	6.9	60
F	6.6	57

\* Tr = 550°C ; iC<sub>4</sub>/He=1 ; WHSV= 23 h<sup>-1</sup>

En la Fig.3.2 se presentan los patrones de difracción de las seis muestras. A medida que aumenta el contenido de calcio, los picos de difracción se van ensanchando, lo que indica una disminución del tamaño de cristal (muestras B-E). Aún con elevados contenidos de calcio (17.7%), no se observó CaO ni ningún otro compuesto de calcio (Fig.3.2). En cambio en la muestra F se observan con toda claridad.

Los radios iónicos de  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  y  $\text{Zn}^{+2}$  son 0.50, 0.99 y 0.74 Å respectivamente, por lo que resultaría difícil que los iones de Ca ocuparan las vacancias tetraédricas u octaédricas del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Si hubiese una inclusión de calcio se observaría una expansión de la celda unitaria, conforme se incrementara el contenido de calcio. En la Fig. 3.3 se muestra el pico de difracción de rayos-X del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (311) comparado con un estándar interno de  $\alpha$ -alúmina, no se observa ningún corrimiento en los picos, con lo cual los parámetros de la celda unitaria no varían con la adición de calcio, y por lo tanto este elemento no se encuentra dentro de la estructura del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

En la Fig.3.4 se presentan las funciones de distribución radial del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (muestra A), y de la muestra con 17.7% en peso de CaO (muestra E). Resultaron idénticas. Si se hubiesen formado partículas de compuestos de calcio, esperaríamos observar otros picos debidos a las distancias interatómicas de dichos compuestos cristalinos de calcio, adicionales al  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Aún en el caso de que se formaran compuestos amorfos de calcio, se deberían observar las distancias interatómicas de los primeros y segundos vecinos. A la luz de estos resultados, sería difícil suponer un modelo según el cual compuestos (cristalinos o amorfos) de calcio cubran a las partículas pequeñas de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Nuestros resultados podrían explicarse, suponiendo una monocapa delgada de compuestos de calcio sobre la superficie del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , de tal forma que las distancias interatómicas entre los átomos de calcio y los átomos del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , reproduzcan en las funciones de distribución radial, sólo las del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Este modelo se ajusta al que se ha propuesto para el catalizador de Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde el estaño, supuestamente, se deposita sobre la superficie de la alúmina, formándose una capa delgada de aluminato de estaño<sup>11</sup>.

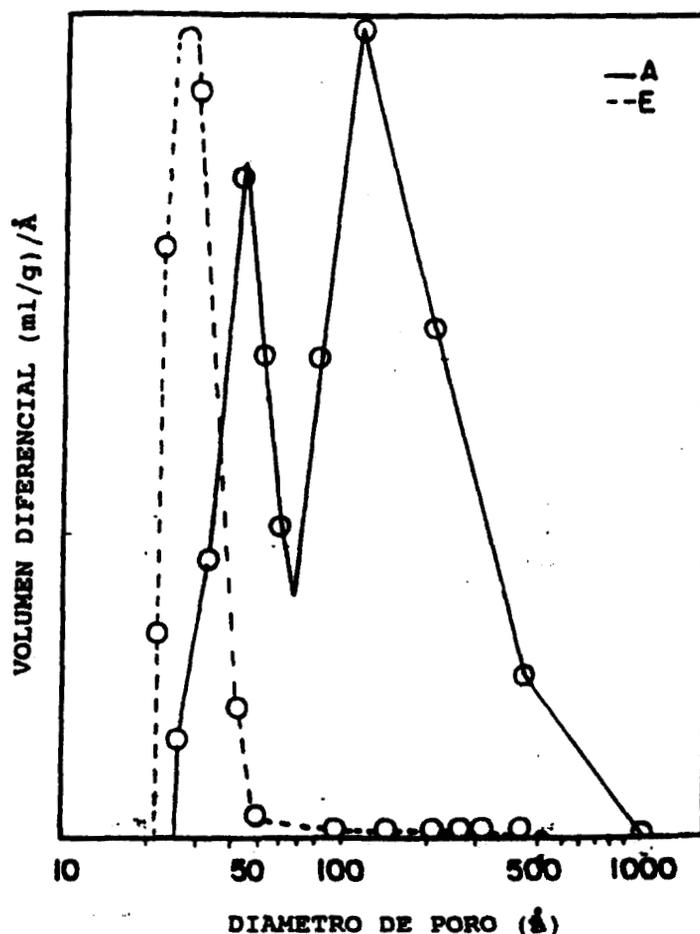


Fig. 3.1 Distribución del tamaño de poro de las muestras calcinadas: (A)  $ZnAl_2O_4$  y (E)  $Al-Ca-Zn-O$ .

Las curvas del análisis térmico gravimétrico (TGA) del  $ZnAl_2O_4$  (muestra A), y de las muestras con 8.9 y 35.5% en peso de  $CaO$  (muestras D y F), se presentan en la Fig. 3.5. La muestra D ( $Al-Ca-Zn-O$ ), y la muestra F ( $Al-Ca-O$ ), retienen una gran cantidad de agua y su conducta termogravimétrica es similar, por lo que su estructura debe ser similar. Esta observación confirma el modelo previamente propuesto para el sistema de óxidos  $Al-Ca-Zn-O$ . Además estos resultados sugieren que cuando los cristales de  $ZnAl_2O_4$  se cubren con el calcio, ya no crecen (muestras B a E, Fig.3.2). Es muy probable que los compuestos de calcio en la superficie adsorban grupos  $OH^-$ , induciendo una repulsión entre las partículas.

Un comportamiento similar se ha encontrado en el sistema ternario  $Al-Ca-Zn$ , preparado a partir de aluminato de calcio, de alúmina y de óxido de zinc, por mezclado mecánico húmedo en presencia de solución amoniacal<sup>8</sup>. Aunque en este trabajo se estudió

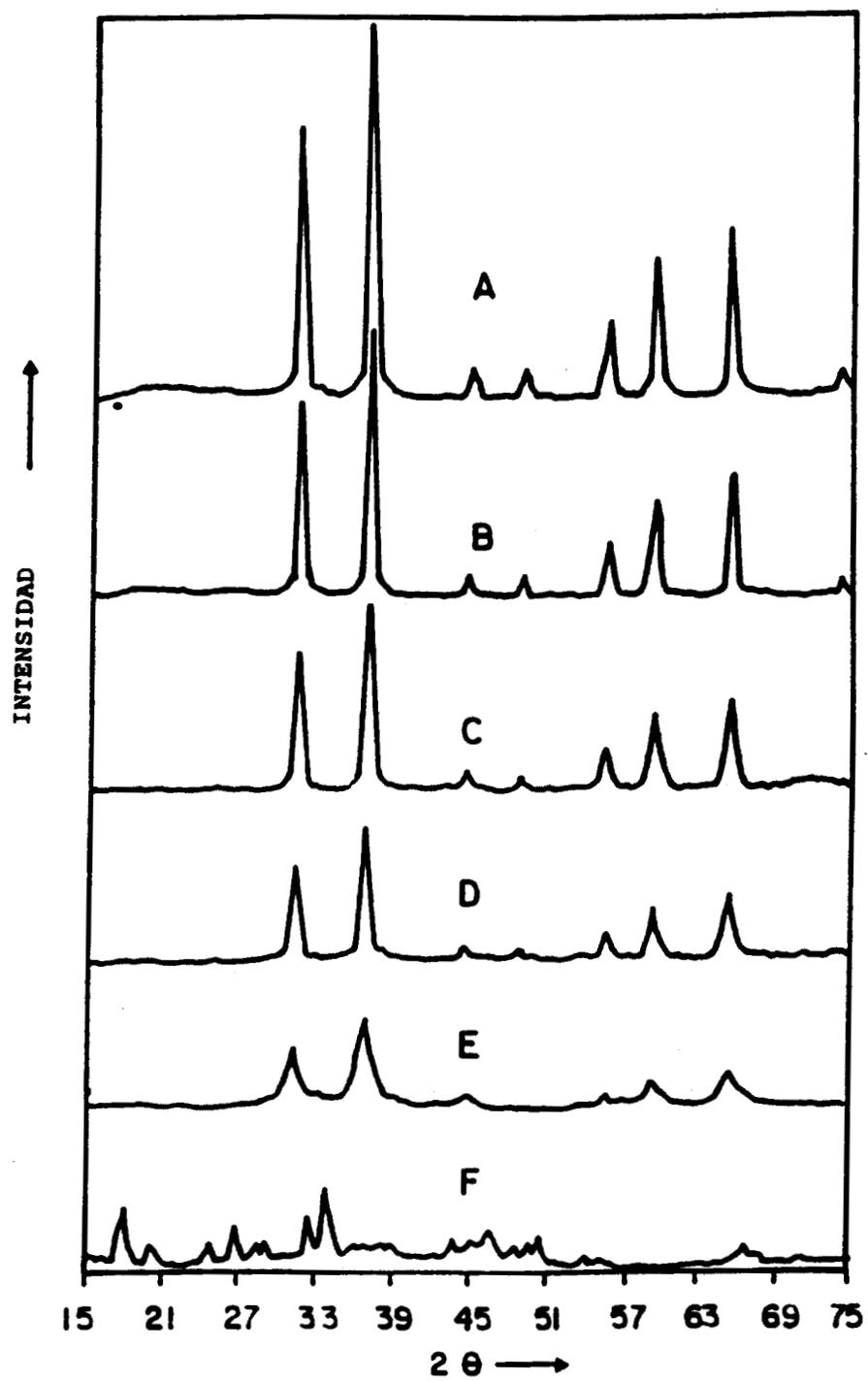


Fig. 3.2 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras calcinadas: (A)  $ZnAl_2O_4$  (B-E) Al-Ca-Zn-O, (F) Al-Ca-O.

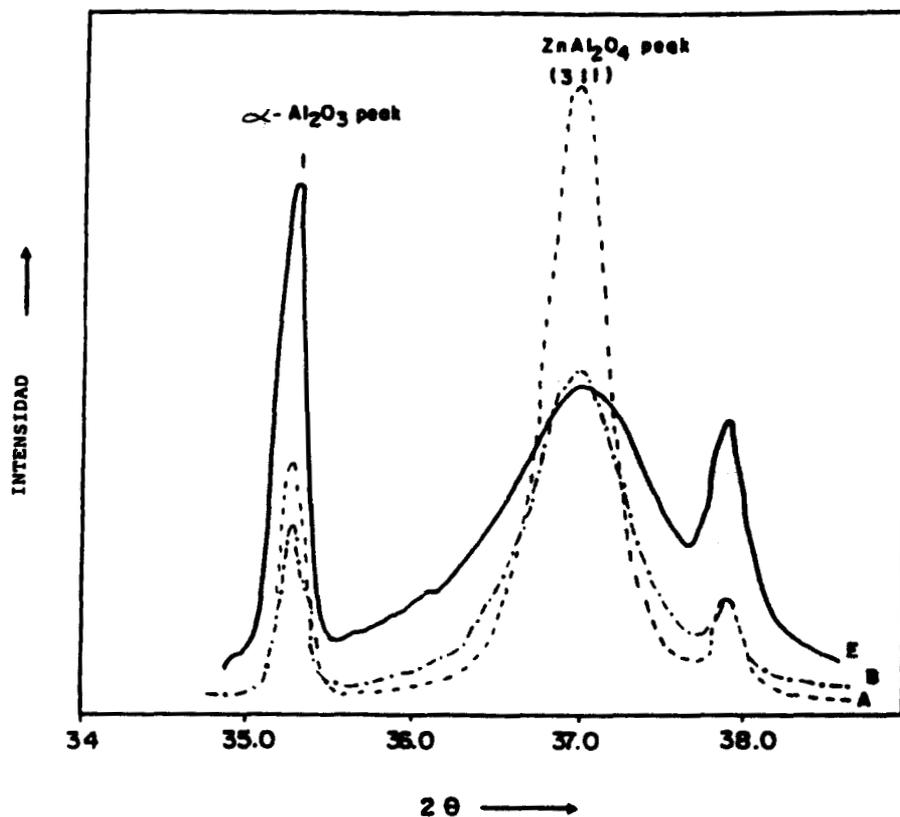


Fig. 3.3 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras calcinadas: (A)  $ZnAl_2O_4$  (B,E)  $Al-Ca-Zn-O$ .

el efecto que tiene la adición de zinc, los autores concluyen que el zinc modifica la porosidad fina del aluminato de calcio (poros del orden de 20 Å) hacia una distribución ancha de la porosidad, debido a una mayor cantidad de zinc en la superficie.

En la Fig.3.6 se muestran las micrografías del aluminato de zinc (muestra A), del sistema de óxidos mixtos  $Al-Ca-Zn-O$  (muestras B y E) y de la mezcla  $Al_2O_3-CaO$ . En el primer caso se observan agregados irregulares de partículas de amplia distribución en tamaño (1-50  $\mu m$ ). En el segundo caso se observan partículas más pequeñas con una distribución homogénea en tamaño del orden de 1 a 5  $\mu m$ . En el tercer caso se muestra una morfología diferente, con agregados irregulares comprimidos.

Finalmente, en la Tabla 3.2 se comparan los resultados de actividad catalítica y de selectividad a isobutileno para la deshidrogenación del isobutano. No se observó diferencia significativa en la actividad catalítica del conjunto de muestras, aunque la muestra C (4.2% en peso de  $CaO$ ) presentó el mayor nivel

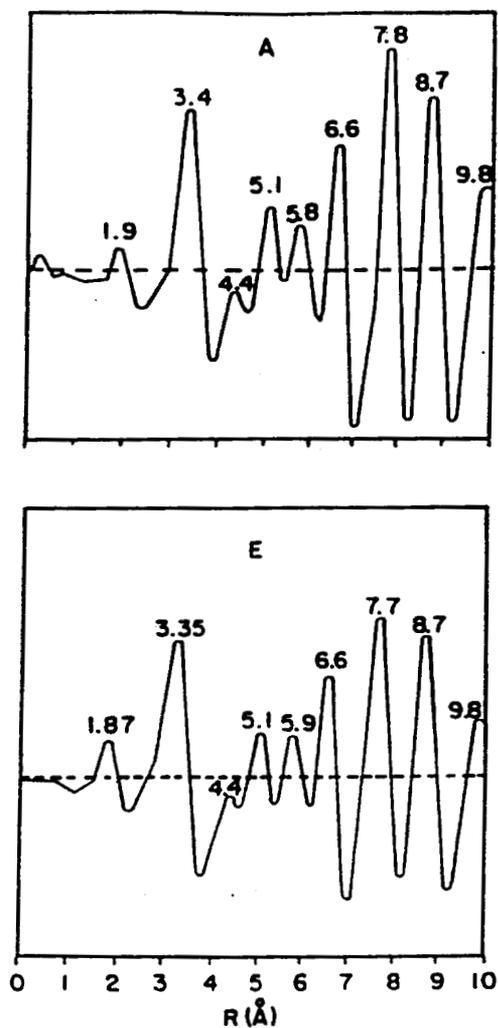


Fig. 3.4 Funciones de distribución radial de:  
 (A)  $ZnAl_2O_4$  y (E) Al-Ca-Zn-O.

de actividad. La selectividad no varía con el contenido de calcio, o sea que la adición de calcio no modificaría ni la naturaleza, ni la acidez de los sitios responsables de la reacción de deshidrogenación. Por lo tanto la capa de compuestos de calcio en la superficie debe ser muy delgada. La reacción de deshidrogenación realizada en forma térmica ( $500^{\circ}C$ , sin catalizador), no genera ningún producto.

### 3.4 Conclusiones

La coprecipitación del  $ZnAl_2O_4$  con CaO, mejora las propiedades texturales del  $ZnAl_2O_4$ , esto es, el área específica se incrementa con el contenido de calcio, y la distribución porosa se convierte de bimodal a monomodal, con poros pequeños del orden de 50 Å. La

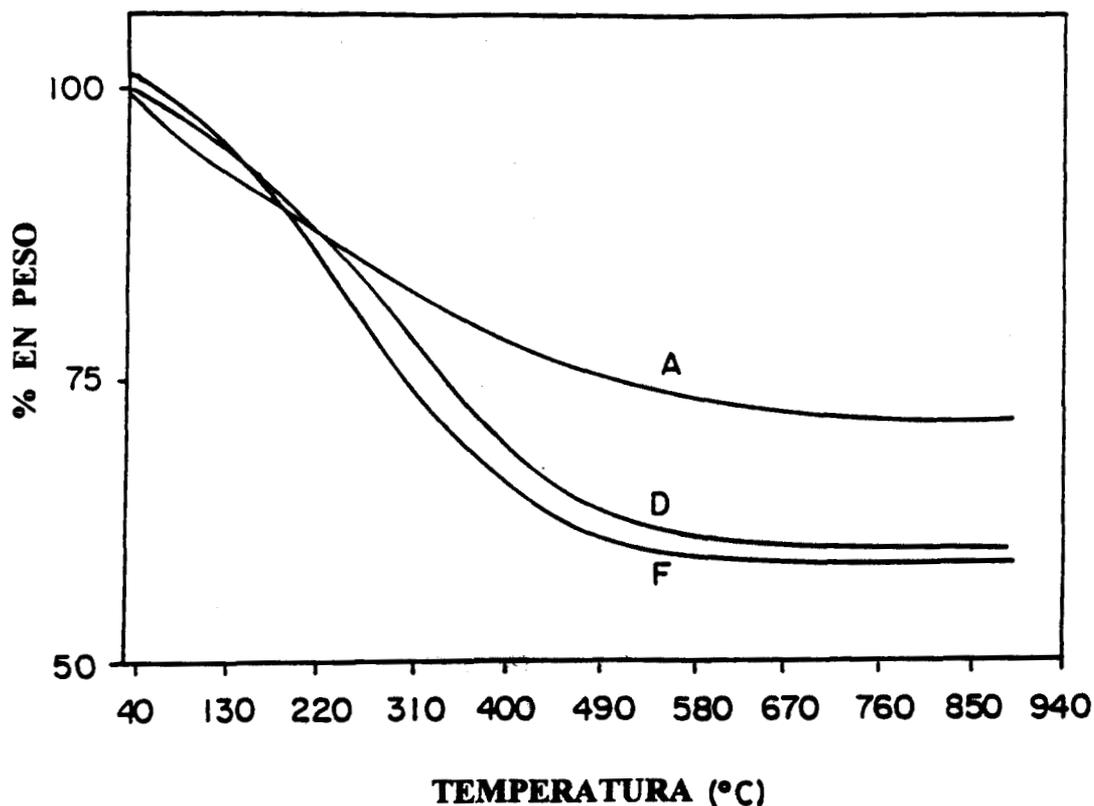


Fig. 3.5 Curvas del análisis termogravimétrico de: (A)  $ZnAl_2O_4$  (D) Al-Ca-Zn-O y (F) Al-Ca-O.

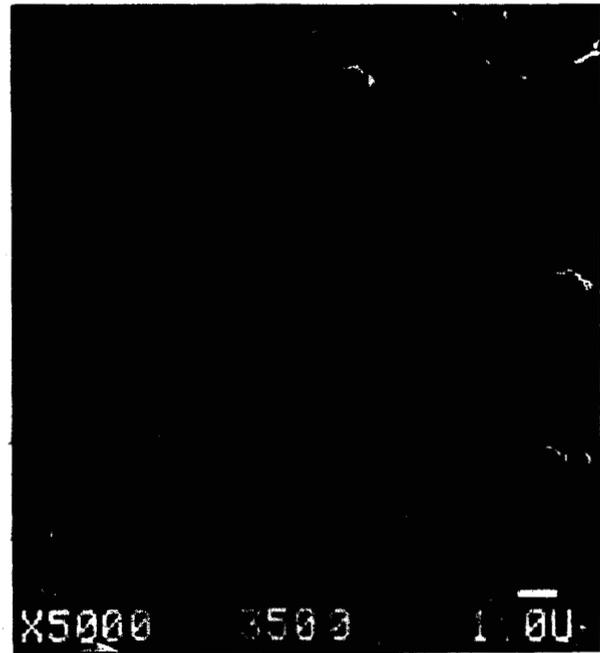
síntesis de estos materiales fué reproducible, y después de los tratamientos térmicos se sugiere la formación de partículas con un núcleo de  $ZnAl_2O_4$  cuya superficie está cubierta con una capa delgada de compuestos de calcio.

Al parecer, tan pronto como se forman las partículas de  $ZnAl_2O_4$ , éstas se cubren con los compuestos de calcio, formándose la capa delgada, que adsorbe grupos  $OH^-$ . Las partículas, entonces, se repelen, inhibiéndose la sinterización que daría lugar al crecimiento de estas partículas.

Sin embargo, las propiedades catalíticas no se modificaron con la adición del calcio, o sea que los sitios responsables de la deshidrogenación no se alteraron. Debido a que la adición de calcio mejora las propiedades texturales del  $ZnAl_2O_4$ , los materiales aquí presentados podrían utilizarse como soportes de metales nobles.



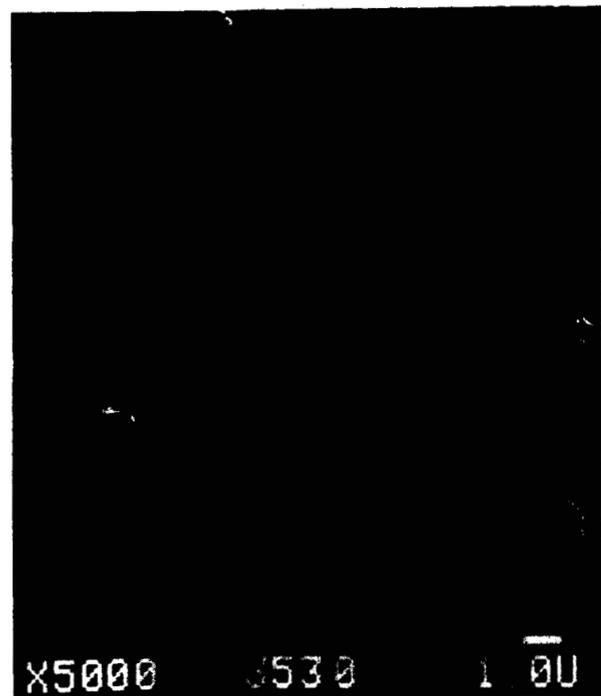
(A)



(B)



(E)



(F)

Fig. 3.6 Imágenes de microscopía de barrido de las muestras calcinadas: (A) ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (B,E) Al-Ca-Zn-O y (F) Al-Ca-O.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 A.B. Stiles, "Catalyst Supports and Supported Catalysts: theoretical and applied concepts", Butterworths (1987).
- 2 L.L. Hegedus (ed.), "Catalyst Design: Progress and Perspectives", John Wiley, N. York (1987).
- 3 K. Kikuchi, T. Tomita, T. Sakamoto y K. Ishida, Chem. Eng. Prog., 81, 54 (1985).
- 4 A.S. Medin, V. Y. Borovkov, V.D. Nissenbaum, V.I. Yakerson y V.B. Kazanskii, Kinet. Katal., 29, 891 (1988).
- 5 M. Sittig, "Handbook of Catalyst Manufacture", Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey (1978).
- 6 A.A. Lemonidou, I.A. Vasalos, E.J. Hirschberg y R.J. Bertolacini, Ind. Eng. Chem. Res., 28, 524 (1989).
- 7 E.Z. Golosman, V.I. Yakerson, I.A. Mamaeva y E.A. Boevskaya, Kinet. Katal., 17, 392 (1976).
- 8 A.L. Klyachko, G.I. Kapustin, M.I. Dashevskii, E.Z. Golosman, V.I. Yakerson y A.M. Rubinshtein, Kinet. Katal., 20, 996 (1979).
- 9 M.A. Valenzuela, Tesis Maestría en Ciencias, ESIQIE-IPN, México (1990).
- 10 R.G. Craig y D.C. Spence en "Handbook of Petroleum Refining Processes, R.A. Meyers (Ed.), Part 4.1, McGraw Hill Book Co. Nueva York (1986).
- 11 S.R. Adkins y B.H. Davis, J. Catal., 89, 371 (1984).

## CAPITULO 4

### EFFECTOS METAL-SOPORTE Y PROPIEDADES CATALITICAS DEL SISTEMA Pt-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 4.1 Introducción

Durante la década de los sesenta y setenta fueron innumerables los artículos publicados sobre catalizadores de platino soportados en diversos materiales<sup>1-5</sup>. Se pueden citar estudios que correlacionan la capacidad de adsorción de gases con el contenido de metal<sup>6</sup>, la naturaleza del soporte con el grado de dispersión del metal<sup>7</sup>, la actividad catalítica con el tipo de reacción<sup>8</sup>, el grado de dispersión del Pt con los métodos de preparación<sup>9</sup>, los diversos pretratamientos con la interacción metal-soporte<sup>10</sup>, o el mecanismo de desactivación de la fase activa con los tratamientos térmicos y la composición superficial<sup>11</sup>.

La mayoría de estas investigaciones se han llevado a cabo mediante técnicas tales como: XPS (de "X-ray photoelectron spectroscopy")<sup>12</sup>, SAXS (de "small angle X-ray scattering")<sup>13</sup>, EXAFS (de "extended X-ray absorption fine structure")<sup>14</sup>, NMR (de "nuclear magnetic resonance")<sup>15</sup>, o bien con reacciones químicas de prueba<sup>16</sup>.

A la fecha, como resultado de los estudios anteriormente señalados se ha probado lo siguiente:

- i). La existencia de diversas interacciones, tanto electrónicas como geométricas, entre el metal y el soporte.
- ii). La existencia de reacciones sensibles e insensibles a la estructura del catalizador.
- iii). La alteración de la morfología y de la composición superficial del catalizador durante la evaluación en la reacción química.
- iv). La modificación de las propiedades geométricas, electrónicas y catalíticas de un sólido monometálico al adicionarle un segundo metal.

Sin embargo, muy poco se sabe cuando se emplean soportes del tipo de los óxidos mixtos con estructura espinela, i.e., como los aluminatos. Rennard et al.<sup>17</sup>, por ejemplo, demostraron que el catalizador de Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es más resistente a la sinterización que el Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y que el Pt/SiO<sub>2</sub>, después de varios ciclos de

regeneración y reacción. Pakhomov et al.<sup>18</sup> encontraron en el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, por difracción de rayos-X, aleaciones inactivas Pt-Zn, que se forman durante los pretratamientos térmicos a los que se sometió el catalizador. Por lo tanto, debido a las propiedades de los aluminatos (baja acidez superficial, elevada estabilidad térmica e hidrofobicidad) es probable que se retarde la sinterización de la fase activa<sup>19</sup>.

El objetivo de este capítulo consiste en el estudio de las interacciones metal-soporte en catalizadores Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y el efecto que tienen sobre la actividad y selectividad en la reacción de deshidrogenación de isobutano.

## 4.2 Parte experimental.

### 4.2.1 Preparación de los catalizadores

La preparación de los catalizadores se realizó empleando aluminato de zinc sintetizado a pH variable, con un área específica de 20 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de 0.1 ml/g. La impregnación se llevó a cabo por mojado incipiente con una solución acuosa de ácido cloroplatínico (Alfa Products). Las cantidades nominales de platino variaron entre 0.05 y 1% en peso. Después de la impregnación los catalizadores se secaron en estufa de vacío a 80°C y posteriormente se calcinaron en flujo de aire a 500°C.

### 4.2.2 Caracterización de las muestras

La composición química se determinó por espectroscopía de absorción atómica. La composición de fases se obtuvo por difracción de rayos-X, empleando un tubo de ánodo de cobre. La quimisorción de hidrógeno se realizó en un equipo volumétrico de vidrio a 25°C, previamente al análisis, las muestras se trataron a 500°C, 18 h a vacío. Las medidas se realizaron por duplicado, evacuando las muestras en cada medida, para determinar el hidrógeno quimisorbido en forma reversible. En el cálculo de la dispersión se utilizó el hidrógeno quimisorbido en forma irreversible, esta cantidad se obtuvo por diferencia entre el hidrógeno total quimisorbido y el valor obtenido extrapolando a cero en la presión parcial de hidrógeno. Se supuso una relación atómica H/Pt de uno para una muestra completamente dispersa<sup>20</sup>.

Los estudios de termorreducción programada con H<sub>2</sub> (TPR,

"Temperature programmed reduction") se realizaron con un equipo convencional de vidrio<sup>21</sup>, empleando un flujo de 2 lts/hr de una mezcla de 4% mol de H<sub>2</sub> en argón. El intervalo de temperatura estudiado fue de -80 hasta 800°C y la velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (HREM, "High resolution electron microscopy") se obtuvieron en un microscopio JEOL de 400 KeV, con una pieza polar de alta resolución (Cs= 1 mm). Las observaciones analíticas se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión (TEM, "Transmission electron microscopy") 100-CX, con goniómetro y sistema para efectuar espectroscopía de energía dispersa (EDS "Energy dispersion spectroscopy", Tracor 5500).

La reacción de prueba fué la deshidrogenación de isobutano en el intervalo de 500 a 550°C a presión atmosférica. En todos los experimentos se emplearon 50 mg de catalizador y un flujo volumétrico de 2.4 l/h. La alimentación consistió en una mezcla equimolar de isobutano con helio o con hidrógeno. Los parámetros cinéticos se calcularon suponiendo un régimen diferencial en la operación del reactor.

#### 4.3 Resultados y discusión

##### 4.3.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los resultados del análisis por TPR con hidrógeno se muestran en la Fig. 4.1. El aluminato de zinc no se reduce en el intervalo de 25 a 700°C. En los catalizadores se observan dos bandas de reducción, entre 300 y 500°C, debidas a la reducción de dos especies de platino formadas durante la calcinación de las muestras. En los catalizadores cuyo contenido de platino es menor que 0.6% , la relación molar H<sub>2</sub>/Pt calculada a partir del consumo total de H<sub>2</sub> del análisis de TPR, fue cercana a dos, lo que indica que el estado de oxidación del platino es +4. En las muestras de mayor contenido de Pt, la relación molar H<sub>2</sub>/Pt decrece, al parecer el platino se encuentra en su estado de oxidación mas bajo o bien como agregados poco dispersos. Esta conducta se muestra en la Fig. 4.2 en la que el hidrógeno total consumido se compara con el que se requiere estequiométricamente para la la reacción :



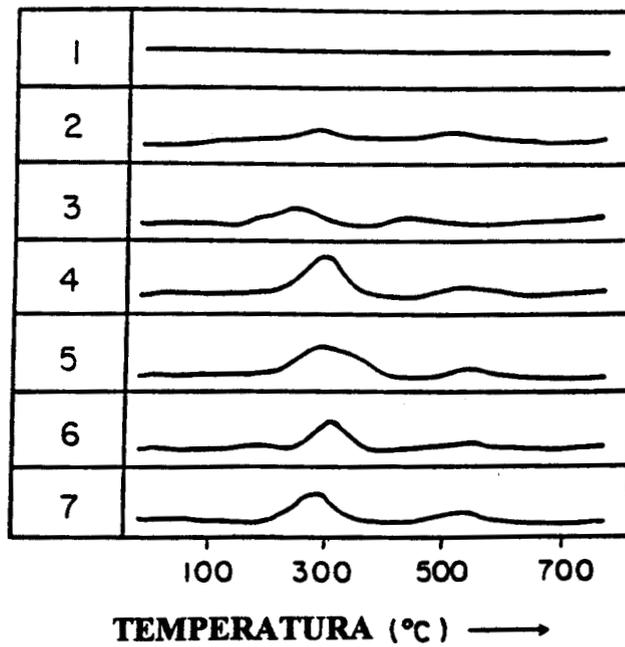


Fig. 4.1 Resultados del análisis de termorreducción programada (TPR) del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1) y de los catalizadores Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2-7).

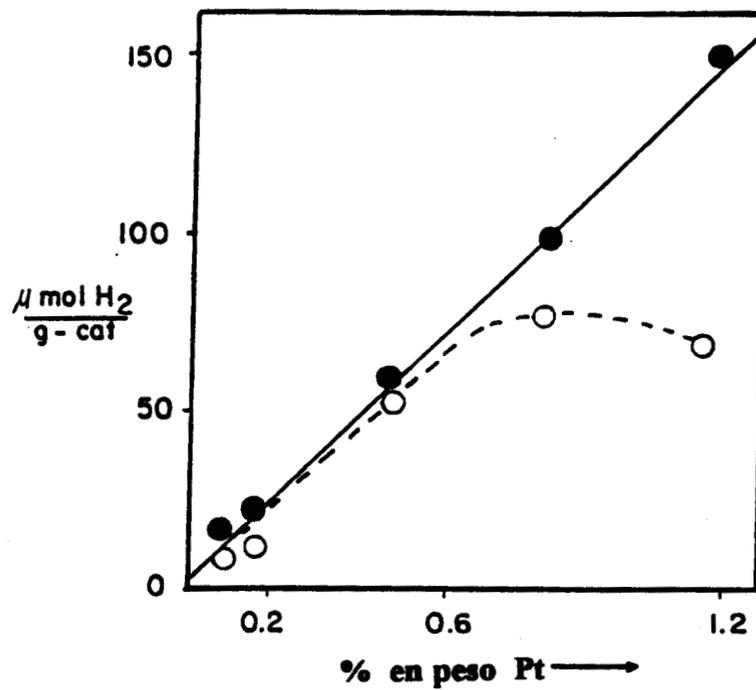
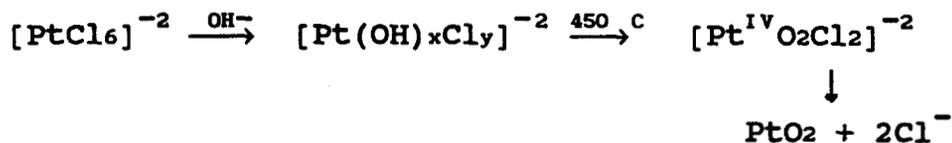


Fig. 4.2 Consumo total de hidrógeno en función del contenido de platino:  
 (●) teórico y (○)

El pico de reducción a baja temperatura (cerca de 10°C) asignado por algunos autores<sup>22</sup> a la formación de partículas de PtO<sub>2</sub>, en catalizadores de 5-10% Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no se detectó en nuestro caso. Para explicar la presencia de dos fases de platino con valencia +4, es necesario referirse a los trabajos sobre el catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>23</sup>. El platino forma por un lado partículas pequeñas de PtO<sub>2</sub> y por otro compuestos oxiclорados de Pt<sup>+4</sup>, debido a que hay un intercambio entre los OH superficiales y los cloros del complejo:



Las especies de PtO<sub>2</sub> se reducen a bajas temperaturas, mientras que los compuestos oxiclорados a temperaturas más altas. Es probable que en nuestros catalizadores se formen, análogamente, compuestos clорados de platino durante la etapa de calcinación, ya que en la síntesis se empleó H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub><sup>24</sup>.

#### 4.3.2 Quimisorción de H<sub>2</sub>

En la Tabla 4.1 se muestra que la cantidad total de hidrógeno quimisorbido es casi independiente del contenido de platino hasta 0.6% en peso; para contenidos mayores, la quimisorción de hidrógeno es muy sensible al contenido de metal. Cabe señalar, que la relación molar H/Pt decrece continuamente al aumentar el contenido de platino, lo que sugiere la formación de partículas.

Debido a la baja área superficial del aluminato de zinc, se favorece la migración superficial de las especies iónicas de platino que dan lugar a agregados metálicos, por lo que la dispersión disminuye abruptamente aún con bajos contenidos de metal.

#### 4.3.3 Análisis por TEM y HRTEM

Por TEM, en el microscopio de 100 KV, se estudiaron las características estructurales gracias a los electrodifractogramas de área selecta. El aluminato de zinc quedó plenamente identificado

Tabla 4.1  
 Resultados del análisis de quimisorción de hidrógeno en  
 los catalizadores Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Catalizador	Pt (% en peso)	$\mu\text{molH}_2/\text{g cat}$	Dispersión %	H/Pt (atómica)
1	0.00	0.00	--	--
2	0.10	1.95	76.0	0.76
3	0.16	2.01	49.0	0.49
4	0.47	1.93	16.0	0.16
5	0.59	2.00	13.0	0.13
6	0.81	2.20	13.0	0.13
7	1.17	3.60	12.0	0.12

en imágenes de campo claro, en las muestras de elevado contenido de metal. En las muestras de bajo contenido metálico (0.1-0.16 % Pt), no se pudieron observar partículas de Pt. Tampoco utilizando largos tiempos de exposición se observó la señal del platino (ni la línea  $L\alpha_1$ , ni la  $M\alpha_1$  del Pt a 9.490 y 2.051 KeV respectivamente, diámetro del haz a 100KV= 200 Å ). Como el límite de detección de esta técnica es del orden de  $10^{-17}$  g/cm<sup>2</sup>, hay que concluir que el Pt se encuentra ultradisperso, si la concentración de Pt es muy baja.

Las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución se muestran en la Fig. 4.3, las secciones 1a y 1b corresponden al catalizador de 1.17% en peso de Pt; las secciones 2a y 2b son imágenes del catalizador de 0.47% Pt, la sección 2c es una amplificación de la partícula mostrada en la sección 2b y finalmente las secciones 3a y 3b corresponden al catalizador de 0.16% Pt. En todos los casos se observan agregados cristalinos de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con muchas fronteras de grano. Recuérdese que las partículas de platino sólo se observaron en los catalizadores de elevado contenido metálico. La zona aparentemente poblada por partículas de Pt mostró una clara diferencia en los planos cristalográficos del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. No se observaron distorsiones en la red cristalina del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en las muestras analizadas. El hecho de que el platino no se haya detectado por EDS, ni por HRTEM en los catalizadores con bajo contenido de platino, confirma que el Pt se encuentra muy disperso.

#### 4.3.4 Actividad catalítica

Los resultados de actividad catalítica en la deshidrogenación de isobutano, se resumen en la Fig.4.4 y en la Tabla 4.2. Cuando se utiliza hidrógeno en lugar de helio como diluyente, los valores de la actividad específica (TOF), son mayores y se alcanza un máximo para concentraciones de Pt del orden de 0.5%. En contraste, cuando se utiliza helio, la actividad disminuye continuamente al aumentar la concentración de metal.

La reacción competitiva en la deshidrogenación de isobutano, es la desintegración de la molécula produciendo metano y propileno. Cuando se utiliza la mezcla hidrógeno-isobutano, la selectividad hacia isobutileno es del orden del 97%, permaneciendo constante, aún para contenidos metálicos superiores a 0.5%. Cuando se utiliza

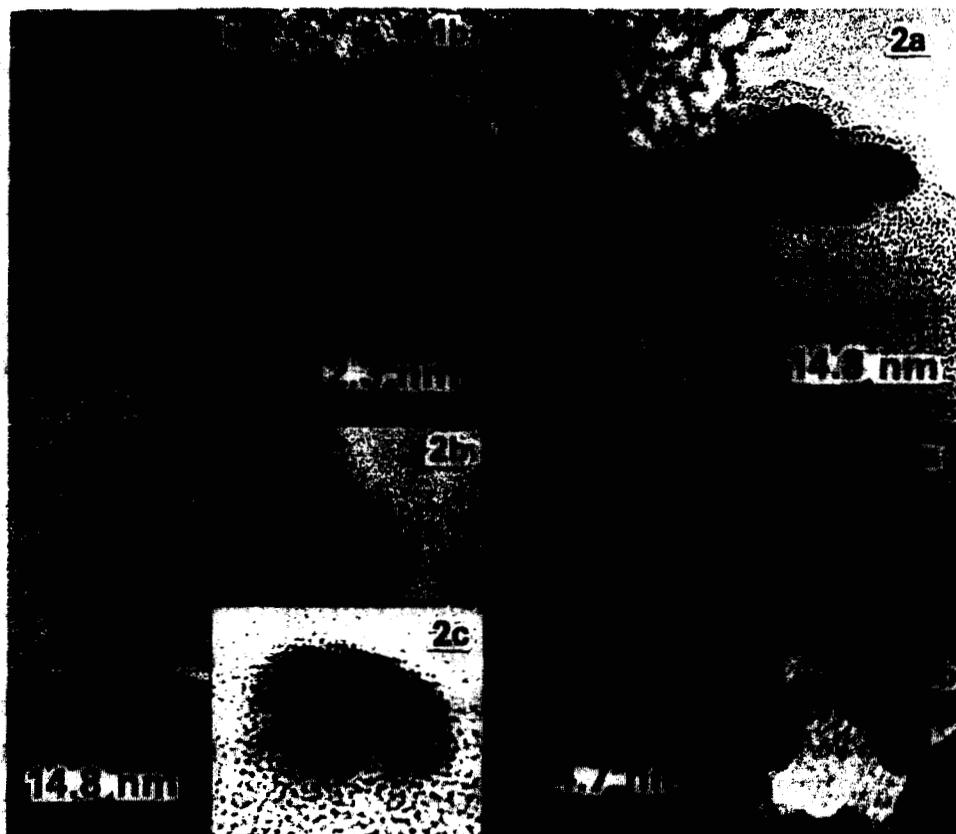


Fig. 4.3 Imágenes de microscopía electrónica de alta resolución de los catalizadores Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:  
 (1a y 1b) muestra 7, (2a y 2b) muestra 4,  
 (2c) ampliación de 2b y (3a y 3b) muestra 3.

la mezcla helio-isobutano, la selectividad hacia isobutileno pasa por un máximo para concentraciones de 0.5-0.6 % en peso de platino. La desactivación es más pronunciada en atmósfera de helio que de hidrógeno, ya que las constantes de desactivación (calculadas a partir de un modelo de desactivación en paralelo de primer orden)<sup>25</sup>, fueron siempre mayores cuando los catalizadores se probaron en atmósfera de helio (Tabla 4.4). Los valores mas altos de actividad y selectividad se lograron al utilizar hidrógeno como medio de reacción. Una interpretación podría darse en términos del papel que juegan las interacciones Pt-H. Cuando se utiliza helio en vez de hidrógeno, el hidrógeno que se produce de la reacción no es

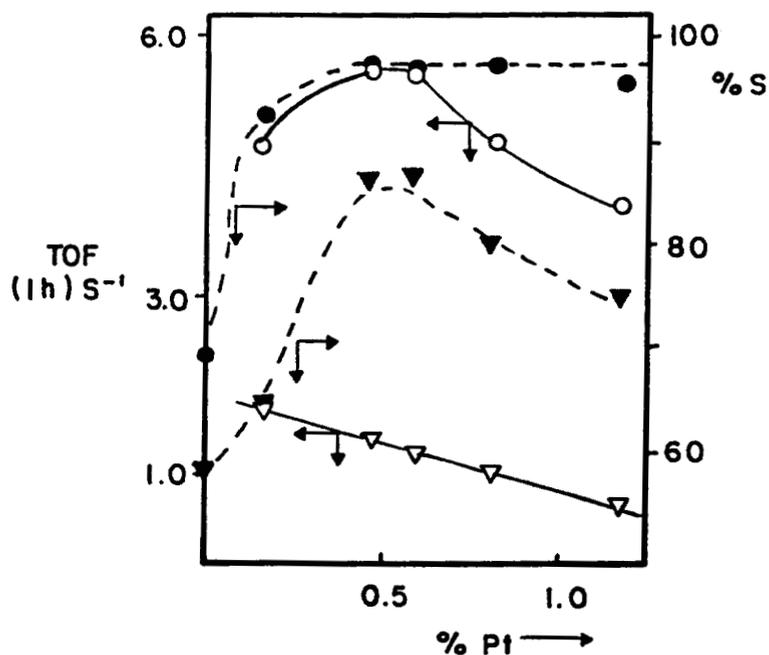


Fig. 4.4 Actividad específica (TOF) y selectividad en función del contenido de platino:  
 (▽, ▼) diluyente He (○, ●) diluyente H<sub>2</sub>.

suficiente para transformar todo el platino presente en especies Pt-H, lo que podría explicar además, que el platino remanente promueva las reacciones de desintegración del isobutano.

#### CONCLUSIONES

De los resultados de TPR, se sugiere la presencia de dos especies superficiales de platino; para bajos contenidos de metal (0.16-0.47% Pt), el consumo de hidrógeno coincide con el requerido estequiométricamente, de acuerdo a la reacción siguiente:  $\text{PtO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; para elevados contenidos de platino, la relación molar H<sub>2</sub>/Pt es menor de dos. Esto significa que no todo el platino presente se reduce a platino metálico.

El platino soportado en aluminato de zinc presenta una fuerte interacción, con el soporte, como lo muestran los resultados de

TEM/HRTEM, quimisorción de H<sub>2</sub> y actividad catalítica, es decir que parte de la partícula está dentro de las primeras capas atómicas de la espinela formando un islote enriquecido en platino. Este hecho prueba que la interacción metal-soporte, en este catalizador, es diferente de la que se presenta en los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>22-24</sup>. Además la interacción del Pt con el ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> podría explicar la baja sinterización del platino.

Los experimentos de actividad catalítica en la deshidrogenación de isobutano, mostraron la importancia que tiene el hidrógeno para lograr una mayor actividad y selectividad.

Tabla 4.2

Resultados de actividad catalítica de los sólidos Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  
empleados en la deshidrogenación de isobutano  
con diferentes diluyentes\*.

Cat.	HIDROGENO				HELIO			
	$-r_A \times 10^6$ mol/g-s	S % mol	$k_d \times 10^4$ min <sup>-1</sup>	TOF seg <sup>-1</sup>	$-r_A \times 10^6$ mol/g-s	S % mol	$k_d \times 10^4$ min <sup>-1</sup>	TOF seg <sup>-1</sup>
1	2.4	69.3	1.1	--	2.3	58.2	1.9	--
3	18.9	91.7	30.0	4.7	6.3	63.7	69.6	1.5
4	21.7	97.5	22.8	5.6	5.2	86.1	70.2	1.3
5	22.1	97.1	41.5	5.5	5.1	86.3	49.6	1.3
6	25.6	97.6	29.9	4.8	5.5	80.0	49.7	1.0
7	29.2	96.0	29.1	4.1	4.5	75.4	45.2	0.6

\* Todos los valores se tomaron después de una hora de iniciada la reacción.

$-r_A$  = velocidad de reacción

$k_d$  = constante de deactivación de primer orden

S = selectividad a isobutileno

TOF = actividad específica (de "Turnover frequency")

## BIBLIOGRAFIA

- 1 T.A. Dorling y R.L. Moss, *J. Catal.*, 5, 111 (1966).
- 2 L. Spenadel y M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, 64, 208 (1960).
- 3 J.A. Cusumano, J.W. Dembinski y J.H. Sinfelt, *J. Catal.*, 5, 471 (1990).
- 4 R.L. Moss, *Plat. Met. Rev.*, 11, 141 (1967).
- 5 H. Spindler, *Int. Chem. Eng.*, 14, 725 (1974).
- 6 T.A. Dorling y R.L. Moss, *J. Catal.*, 7, 378 (1967).
- 7 M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty y C.G. Harkins, *J. Catal.*, 6, 92 (1966).
- 8 M. Boudart, *Adv. Catal.*, 20, 153 (1969).
- 9 H. A. Benesi y R.M. Curtis, *J. Catal.*, 10, 328 (1968).
- 10 K. Kunimori, Y. Ikeda, M. Soma y T. Uchijima, *J. Catal.*, 79, 185 (1983).
- 11 P.G. Menon y G.F. Froment, *J. Catal.*, 59, 138 (1979).
- 12 J.Z. Shyu y K. Otto, *Appl. Surf. Sci.*, 32, 246 (1988).
- 13 A. Renouprez, C. Hoang-van y P.A. Compagnon, *J. Catal.*, 34, 411 (1974).
- 14 G.H. Via, J.H. Sinfelt y F.W. Lytle, *J. Chem. Phys.*, 71, 690 (1979).
- 15 H.T. Stokes, C.D. Makowka, P. Wang, S.L. Rudaz y C.P. Slichter, *J. Mol. Catal.*, 20, 321 (1983).
- 16 G.C. Bond y L. Hui, *J. Catal.*, 137, 462 (1992).
- 17 R.J. Rennard y J. Freel, *J. Catal.*, 98, 235 (1986).
- 18 N. A. Pakhomov, R.A. Buyanov, E.M. Moroz, G.R. Kotelnikov y V.A. Patanov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 9, 257 (1978).
- 19 N.V. Nikiforova, G.I. Lomako, M.V. Zaretskii, y N.S. Kozlov, *Vetsi Akad Navuk BSSR, Ser. Khim Navuk*, 3, 71 (1971).
- 20 J. E. Benson y M. Boudart, *J. Catal.*, 4, 704 (1965).
- 21 J.W. Jenkins, B.D. McNikol y S.D. Robertson, *Chemtech*, 7, 316 (1977).
- 22 H.C. Yao, M. Sieg y H.K. Plummer Jr., *J. Catal.*, 59, 365, (1979).
- 23 H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler y J. Völter, *J. Catal.*, 81, 8 (1983).
- 24 G. Lietz, H. Lieske, H. Spindler y W. Wanke, *J. Catal.*, 81, 17 (1983).

---

25 O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", 2<sup>a</sup> Ed., Wiley,  
Nueva York (1972).

## CAPITULO 5

### ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES Pt-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 5.1 Introducción

Actualmente se sabe que la técnica de preparación de los catalizadores metálicos soportados es determinante en las características finales del catalizador<sup>1-8</sup>. Un buen método de preparación debe proveer entre otros factores, los parámetros cristalinos requeridos, pero también un sólido estable, esto es, que las partículas de metal no se aglomeren (reduciendo el número de sitios activos) con la temperatura, que sean accesibles a los reactivos y que sean resistentes al envenenamiento<sup>9</sup>.

El método convencional de preparación de los catalizadores metálicos es el de impregnación. Este consiste en adicionar una solución de la sal precursora del metal a un soporte calcinado a temperatura elevada (600-800°C), y en eliminar el solvente por evaporación durante el secado. Por esta técnica la interacción entre el precursor y el soporte es, en principio, mínima<sup>10</sup>.

El método de coprecipitación, típicamente empleado en catalizadores metálicos soportados en SiO<sub>2</sub> o en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, consiste en la precipitación simultánea de los compuestos precursores del metal y del soporte a partir de una solución que los contenga. Por esta ruta se tiene un íntimo mezclado entre el metal precursor y el soporte<sup>11</sup>.

Otro método tradicional es el de intercambio iónico, el cual consiste en sumergir el soporte en una solución que se disocia, generando un ión que establece un enlace químico con el soporte. Por este método se tiene una fuerte interacción del precursor metálico con el soporte<sup>12</sup>.

Los métodos descritos anteriormente son de uso industrial, sin embargo, se han probado otros procedimientos adecuados en la preparación de catalizadores metálicos: la descomposición de agregados metálicos (clusters)<sup>13</sup>, la deposición de coloides metálicos<sup>14</sup>, la implantación de iones<sup>15</sup>, la deposición en fase vapor del metal<sup>16</sup> y el de sol-gel<sup>17</sup> (Tabla 1.1).

Las etapas posteriores en la preparación de los catalizadores

metálicos (secado, calcinación y activación) son determinantes en la estructura y morfología de las partículas de metal. Por ejemplo se ha estudiado por EXAFS, la estructura de los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, desde la etapa de impregnación hasta la activación. Los resultados indicaron la formación de complejos del tipo PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> durante la calcinación, que se eliminaron durante el tratamiento reductivo, dando lugar a las partículas de platino<sup>18</sup>.

Mediante estudios de TPR, de quimisorción de H<sub>2</sub> y de espectroscopía ultravioleta, se ha propuesto un esquema detallado sobre los cambios superficiales durante los tratamientos térmicos en catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>19</sup>. Por lo tanto el tamaño de cristal y la dispersión del metal soportado dependerán de muchos factores, entre ellos está la estructura y composición del soporte.

En este capítulo se estudia la influencia que tiene el método de preparación del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( coprecipitación y sol-gel) sobre la estructura y las propiedades de los catalizadores de platino, que se prepararon por impregnación de los dos soportes.

## 5.2 PARTE EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores A y B se prepararon empleando ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado por coprecipitación (área específica = 20 m<sup>2</sup>/g y volumen de poro= 0.12 ml/g). El catalizador C se preparó utilizando el soporte sintetizado por el método sol-gel (75 m<sup>2</sup>/g de área específica y 0.341 ml/g de volumen de poro). Los soportes se impregnaron con una solución alcohólica de ácido cloroplatínico (Alfa products), eliminando el exceso de alcohol por evaporación a sequedad. La calcinación de las muestras se realizó a 550°C en flujo de aire.

### 5.2.2 Caracterización

El tamaño de partícula se determinó por quimisorción de H<sub>2</sub>. La identificación de fases se llevó a cabo por difracción de rayos-X.

### 5.2.3 Evaluación de la actividad catalítica

Se estudió la deshidrogenación de isobutano en un equipo de microrreacción en continuo, en el intervalo de 470 a 550°C. El

reactor se alimentó con una mezcla equimolar de isobutano-helio (o hidrógeno) como diluyentes. En todos los casos se utilizó una relación masa-tiempo (m/v<sub>o</sub>) de 75 g-s/l, esto es 0.05 g de catalizador y un flujo volumétrico total de 40 ml/min.

### 5.3 RESULTADOS Y DISCUSION

#### 5.3.1 Platino soportado en aluminato de zinc preparado por coprecipitación.

En la Tabla 5.1 se presentan los resultados de los análisis de difracción de rayos-X y quimisorción de hidrógeno de los catalizadores en estudio. Los patrones de difracción de rayos-X no mostraron picos de platino en ninguna de las muestras. Con el catalizador de 1.17% de Pt ( muestra A) se deben formar aglomerados de metal muy pequeños, menores de 30 Å y por lo tanto invisibles para la difracción de rayos-X. Por otro lado, el tamaño de partícula metálica, medido por quimisorción de hidrógeno, resultó de 103 y 70 Å para los catalizadores A y B respectivamente. Estos resultados contradictorios se pueden explicar por los principios básicos de las dos técnicas de análisis. Las medidas por difracción de rayos-X comprenden todo el volumen de la muestra, mientras que la quimisorción de hidrógeno concierne sólo a la superficie accesible. Por consiguiente, si las partículas de metal son menores que 30 Å, (resultados por rayos-X), debe existir una fracción de platino superficial, que no se mide por quimisorción de H<sub>2</sub>.

En la Fig. 5.1 se muestran dos modelos en los cuales se podrían medir partículas pequeñas por difracción de rayos-X y grandes por quimisorción de H<sub>2</sub>. En la Tabla 5.2 se presentan los resultados de actividad específica (TOF de turnover frequency) y de selectividad , obtenidos en la deshidrogenación de isobutano (reacción insensible a la estructura del catalizador), en dos medios de reacción : helio e hidrógeno. Puesto que la dispersión del platino se midió por quimisorción de H<sub>2</sub> y, como se explicó anteriormente, el valor obtenido está equivocado, los valores de la actividad específica deben ser incorrectos.

Los modelos propuestos en la Fig.5.1, podrían explicar, entonces, a primera vista, que la reacción fuese sensible a la

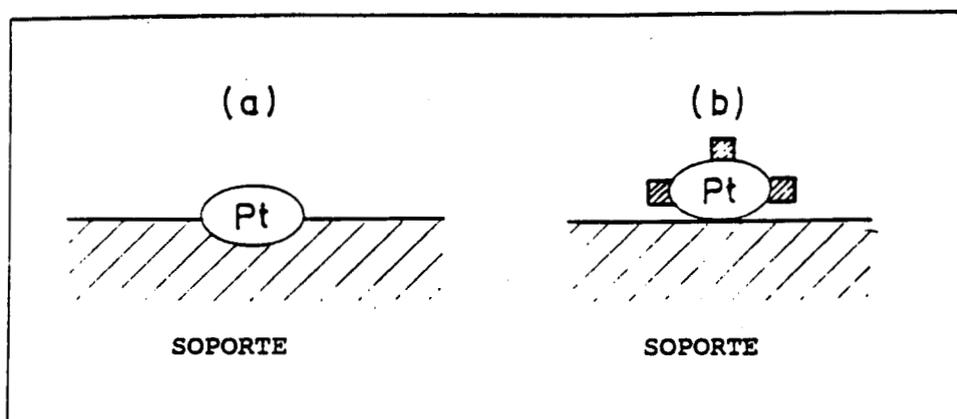


Fig. 5.1 Modelos que muestran las posibles interacciones metal-soporte en catalizadores Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

estructura del catalizador. La selectividad hacia el producto principal (isobutileno) fué del orden de 97% en H<sub>2</sub>, esto es no depende, ni del tamaño de partícula, ni del contenido de metal. El mismo comportamiento se observó cuando se empleó helio como medio de reacción, aunque los valores de selectividad fueron más bajos. Estas diferencias en la selectividad al emplear He o H<sub>2</sub> se pueden explicar en función del modelo propuesto en la Fig. 5.1a. Puesto que las partículas de platino están anidadas en el soporte, y existe un gradiente de concentración de Pt en el soporte, se trata de una interacción electrónica metal-soporte, de tal forma que las partículas de metal son deficientes en electrones. Cuando se utiliza helio como medio de reacción, la partícula permanece electrofílica, pero cuando se emplea hidrógeno la diferencia de cargas se balancea, por lo tanto, la selectividad en H<sub>2</sub> es mayor que en He. Además, los valores de la energía de activación reportados en la Tabla 5.2, muestran que el mecanismo de la deshidrogenación en ambos medios de reacción debe ser diferente.

### 5.3.2 Catalizador de platino soportado en aluminato de zinc preparado por el método sol-gel.

El catalizador C ( soporte por sol-gel) tiene el mismo contenido de platino (0.47%) que el catalizador B, en el cual se

**Tabla 5.1**  
**Composición química, área superficial (A.S.), tamaño de partícula determinada por quimisorción de H<sub>2</sub> (d<sub>p</sub>) e identificación de compuestos por difracción de rayos-X (DRX).**

Catalizador	% en peso Pt	A.S. (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>p</sub> (Å)	DRX
A	1.17	20	103	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
B	0.47	20	70	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
C	0.47	75	18	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>

**Tabla 5.2**  
**Actividad específica (TOF), selectividad y energía de activación (E<sub>A</sub>) en la deshidrogenación de isobutano\*.**

Catalizador	Actividad TOF (seg <sup>-1</sup> )		Selectividad (mol %)		E <sub>A</sub> Kcal/mol	
	H <sub>2</sub>	He	H <sub>2</sub>	He	H <sub>2</sub>	He
A	4.6	0.47	97	75	13.1	29.8
B	7.3	0.71	96	73	14.0	36.4
C	2.1	0.20	98	77	16.1	—

\* Todos estos valores se tomaron después de 3 horas de reacción.

utilizó el soporte preparado por coprecipitación. El catalizador C tiene un área específica de  $75 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que el catalizador B tiene  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ . El tamaño de partícula medido por quimisorción de  $\text{H}_2$  fué de  $70 \text{ \AA}$  y de  $18 \text{ \AA}$ , respectivamente. El efecto del método de preparación del soporte sobre el área superficial está claro, es 4 veces mayor cuando el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se prepara por el método sol-gel. Una vez más, la difracción de rayos-X para el catalizador C no mostró ningún pico de platino, por consiguiente, el tamaño de partícula determinado por quimisorción de  $\text{H}_2$  representa el valor límite máximo, por lo que deben existir partículas de platino menores de  $18 \text{ \AA}$ . La existencia de estas pequeñas partículas de platino, se puede atribuir a las propiedades texturales del soporte sol-gel. En la Tabla 5.2 se puede observar, que la actividad específica en helio o en hidrógeno, difiere como en 10 unidades. Esta diferencia es similar en las muestras A y B donde se empleó  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparado por coprecipitación, además de que los valores de selectividad, en helio o en hidrógeno para el catalizador C, son similares. Del conjunto de resultados se puede concluir que tanto en un catalizador preparado con un soporte sol-gel, como en los catalizadores preparados con soportes coprecipitados se tiene una fuerte interacción metal-soporte.

## CONCLUSIONES

Los resultados experimentales se pueden interpretar de acuerdo al siguiente modelo: las partículas de metal son grandes y se encuentran en interacción con el soporte preparado por coprecipitación ; en el soporte preparado por sol-gel, las partículas de metal son pequeñas y también interaccionan con el soporte.

Esta interacción se genera en los puntos de contacto entre las partículas de metal y el soporte durante la etapa de impregnación, además de una probable inmersión de la partícula de metal en las primeras capas atómicas del soporte (formación de un óxido de metal) durante los tratamientos térmicos (Fig. 5.1). En el catalizador preparado con el soporte sol-gel, este tipo de interacciones debe ser mayor, ya que el tamaño de las partículas de Pt es menor y la estructura de la superficie del soporte debe ser diferente que en el catalizador preparado con el soporte

coprecipitado.

El medio de reacción tiene una marcada influencia sobre la energía de activación, y por lo tanto se modifica la electronegatividad de las partículas de metal. Esta electronegatividad se puede modular por medio de la técnica de preparación del soporte, lo cual es decisivo en el tamaño de partícula del metal.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 J.R. Anderson, "Structure of metallic catalysts", Academic Press, Nueva York (1975).
- 2 E.I. Gilldebrand, *Int. Chem. Eng.*, 6, 449 (1966).
- 3 K. Foguer, *Catal. Sci. Tech.*, 6, 227 (1984).
- 4 J. Sinfelt, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 2, 641 (1972).
- 5 M. Komiyama, *Catal. Rev.*, 27, 341 (1985).
- 6 M. Che y L. Bonneviot en "Successful Design of Catalysts, Future Requirements and Development", T. Inui (ed.), p.147, Elsevier, Amsterdam (1989).
- 7 P. Bosch, D. Acosta, J. Zenith, D.M. Nicholson y B.C. Gates, *J. Mol. Catal.*, 31, 73 (1985).
- 8 T. Lopez, P. Bosch, M. Moran y R. Gomez, *J. Phys. Chem.*, 97, 1671 (1993).
- 9 D.L. Trimm, "Design of Industrial Catalysts", S.W. Churchill (ed.), Elsevier, Amsterdam (1980).
- 10 A.V. Neimark, L.I. Kheifez y V.B. Fenelov, *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20, 439 (1981).
- 11 D.C. Puzley, I.J. Kitchener, C. Komodranos y N.D. Parkyns, *Proc. 3 th Int. Symp. Prep. Catal.*, 237 (1983).
- 12 J.P. Brunelle, *Pure Appl. Chem.*, 50, 1211 (1978).
- 13 G. Martino en "Growth and Properties of Metal Clusters" J. Bourdon (ed.) p.399, Elsevier, Amsterdam (1980).
- 14 J. Turkevich y G. Kun, *Science*, 169, 875 (1970).
- 15 P. Rabette, A.R. Gonzalez-Elipe, M. M'bididi, D. Delaffosse y M. Che, *Chem. Phys. Lett.*, 60, 348 (1979).
- 16 A. Masson, B. Bellany, G. Colomer, M. M'bididi, D. Rabette y M. Che, *Proc. 8 th Int. Cong. Catal.*, 4, 333 (1984).
- 17 J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Sol.*, 48, 1 (1982).
- 18 F. Le Normand, D. Bazin, H. Dexpert, P. Lagarde y J.P. Bournonville, *9 th Int. Cong. Catal.*, 2, 1401 (1988).
- 19 H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler y J. Völter, *J. Catal.*, 81, 8 (1983) y G. Lietz, H. Lieske, H. Spindler, W. Hanke y J. Völter, *J. Catal.*, 81, 17 (1983).

EFECTO PROMOTOR DEL ESTAÑO EN EL  
SISTEMA BIMETALICO Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## 6.1 Introducción.

Los catalizadores Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son más estables que los correspondientes monometálicos. Además el estaño modifica la selectividad hacia aromáticos en reacciones de deshidrociclación de hidrocarburos<sup>1</sup>. En efecto, la neutralización de los sitios ácidos de la alúmina inhibe las reacciones de hidrogenólisis y de coquificación<sup>2</sup>.

En el diseño de catalizadores bimetalicos Pt-Sn, se requiere una elevada dispersión del platino. También hace falta inhibir la formación de aleaciones PtSn, ya que son inactivas para algunas reacciones<sup>3</sup>. Bajo esta premisa, el método de preparación es, desde luego, determinante en la composición y las propiedades finales del catalizador<sup>4</sup>.

Los métodos convencionales de síntesis de catalizadores bimetalicos Pt-Sn son el de impregnación, el de coprecipitación y el de intercambio iónico. En el primer caso se tienen dos variantes que son: coimpregnación e impregnaciones sucesivas.

Burch<sup>5</sup>, demostró que el grado de reducibilidad del estaño no depende del método de adición de este metal, ya sea por coimpregnación o bien impregnando primero el platino y luego el estaño, sobre un soporte de  $\gamma$ -alúmina. Sexton y col.<sup>6</sup> estudiaron las propiedades de los catalizadores bimetalicos Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados por impregnaciones sucesivas (primero Sn, después Pt). La caracterización de estos catalizadores se realizó por XPS, los autores prueban que el estaño se encuentra como partículas de SnO en la superficie del soporte, después del tratamiento reductivo, por lo que el estaño podría actuar como un modificador de la superficie, más que como un promotor electrónico.

Lieske y Volter<sup>7</sup> estudiaron el estado del estaño, en catalizadores bimetalicos Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, adicionando primero el estaño, calcinando y después adicionando el Pt. Los resultados de TPR, probaron que el estaño se reduce totalmente, con la

consecuente formación de aleaciones Pt-Sn. Los autores sugieren que el platino cataliza la reducción del estaño. Baronetti y col.<sup>8</sup> demostraron que el método de coimpregnación conduce a la adsorción de especies del tipo  $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$  y que por lo tanto la interacción entre el platino y el estaño es fuerte. En cambio por impregnaciones sucesivas (primero Sn después Pt) se generan especies de  $\text{Pt}^{4+}$  y  $\text{Sn}^{4+}$  en diferentes sitios de adsorción, lo que implica una débil interacción entre los dos metales.

Dautzemberg y col.<sup>9</sup> prepararon catalizadores de Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  por impregnaciones sucesivas y los examinaron por TPR y por la reacción de conversión del n-hexano. Los autores concluyen que si se adiciona primero el estaño y después el platino, no cambian las propiedades del catalizador comparado con un monometálico de Pt, ya que el estaño reacciona con la alúmina y no interacciona con el platino. Sin embargo en el proceso inverso (primero Pt, después estaño) se favorece la interacción entre los dos metales, formándose aleaciones Pt-Sn.

Además de variar las condiciones de preparación de los catalizadores bimetálicos Pt-Sn, es interesante utilizar diversos soportes, con el fin de conocer los cambios en la estructura y las propiedades de las partículas de platino-estaño. Por ejemplo, en la preparación de un catalizador bimetálico, en el que se adicionó primero el estaño mediante acetato de estaño y después el platino usando el compuesto  $\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_7)_2$ , disuelto en pentano, después del tratamiento reductivo a  $600^\circ\text{C}$ , se detectaron racimos de partículas altamente dispersas de Pt-Sn sobre el soporte utilizado ( $\text{SiO}_2$ ). Si el mismo soporte se impregna con soluciones acuosas de  $\text{SnCl}_2$  y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , se obtienen partículas aleadas Pt-Sn, pero con una ancha distribución de tamaños<sup>10</sup>.

Si el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se impregna con una solución acuosa de  $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ , seguido de un tratamiento con vapor de agua y de una reducción a  $550^\circ\text{C}$ , se generan partículas de  $\text{Pt}_3\text{Sn}$  y de  $\text{PtSn}$  con una distribución de tamaños al azar<sup>11</sup>.

Para el presente capítulo se prepararon catalizadores bimetálicos de Pt-Sn soportados en aluminato de zinc por coimpregnación e impregnaciones sucesivas, con el objeto de estudiar el efecto que tiene el orden de adición del estaño sobre

las interacciones Pt-Sn y de estos dos metales con el soporte.

## 6.2. Parte experimental

### 6.2.1 Preparación de los catalizadores.

La preparación de los catalizadores se llevó a cabo por impregnación por mojado incipiente, utilizando soluciones acuosas de ácido hexacloroplatínico y cloruro estañoso. El aluminato de zinc empleado se obtuvo por coprecipitación de los hidratos de aluminio y de zinc a pH constante de 7, obteniéndose un material cristalino con 40 m<sup>2</sup>/g de área superficial y con 0.46 ml/g de volumen de poro.

El catalizador preparado por impregnaciones sucesivas - primero platino y después estaño (Sn/Pt-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)- se secó a 110°C 4 horas, y se calcinó a 500°C 6 horas, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en cada una de las etapas de impregnación.

Se preparó otro catalizador bimetálico, cambiando el orden de adición de los dos metales, pero manteniendo el mismo tratamiento térmico, de aquí en adelante se le denotará como Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En el catalizador preparado por coimpregnación (Pt:Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), se mezclaron las cantidades requeridas de las soluciones impregnantes para posteriormente agregárselas al soporte, el tratamiento térmico fue el mismo que en los dos casos anteriores. La composición química de las muestras se determinó por espectroscopía de absorción atómica.

### 6.2.2 Caracterización.

Las mediciones de TPR se efectuaron en un equipo convencional utilizando una mezcla de 4% de H<sub>2</sub> en argón, desde -80°C hasta 800°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Antes del análisis, las muestras se calentaron 18 horas a 500°C y a vacío ( 1X10<sup>-4</sup> torr), para eliminar el agua superficial.

El análisis de quimisorción de H<sub>2</sub> se realizó en un equipo volumétrico de vidrio. Las muestras se pretrataron en forma similar a la del análisis anterior, y la medida del consumo de H<sub>2</sub> se efectuó a 25°C.

Las imágenes de HRTEM se obtuvieron en un microscopio

electrónico de 400 kV equipado con una pieza polar con  $C_s = 1.8$  mm. En todos los casos se obtuvieron series focales para precisar los detalles de las partículas soportadas.

Se evaluó la actividad catalítica de los sólidos, en la deshidrogenación de isobutano a  $550^\circ\text{C}$  y a presión atmosférica, empleando diferentes medios de reacción ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ ). En todas las pruebas se utilizó un flujo volumétrico total de 80 ml/min, con relaciones equimolares del isobutano y del diluyente. La masa de catalizador fué de 100 mgs.

### 6.3 Resultados y discusión.

#### 6.3.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

En la Fig. 6.1 se muestran los resultados del análisis de TPR. El % de reducción del estaño se calculó restando de la cantidad total de  $\text{H}_2$  consumido el que se determinó a temperaturas altas y que se atribuye a la reducción del soporte (Fig. 4.1). En los catalizadores bimetálicos, el % de reducción del estaño se obtuvo restando del consumo total, las cantidades asignadas al Pt y al soporte.

El catalizador de estaño ( $\text{Sn}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) presenta un pico de reducción que se inicia a  $400^\circ\text{C}$  y se termina en  $700^\circ\text{C}$ . Debido a la asimetría de esta banda, al amplio intervalo de temperatura de reducción y a que el % de reducción del estaño fue de 48%, se deben formar partículas de  $\text{SnO}$  fuertemente ligadas al soporte<sup>7</sup>.

En la serie de catalizadores bimetálicos, en los que se mantuvo constante el contenido de Pt, se presentan diferentes bandas de reducción, atribuibles al método de preparación. En el catalizador en el que se depositó primero el platino ( $\text{Sn}/\text{Pt}-\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), se observan tres picos de reducción: uno a  $300^\circ\text{C}$  que corresponde a la reducción del platino; otro a  $580^\circ\text{C}$  que podría asignarse a la reducción del  $\text{Sn}^{+4}$  a  $\text{Sn}^{+2}$  y el último, que aparece a  $760^\circ\text{C}$ , se le atribuye a la reducción del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . En este caso se debería propiciar una mayor interacción entre los dos metales, si efectivamente, como lo han interpretado algunos autores<sup>7,8</sup> el platino catalizara la reducción del estaño. Puesto que el Pt no se reduce totalmente, esto se puede interpretar como una interacción de compuestos clorados de Pt con el soporte que

inhibe su reducción.

Por otro lado, en el catalizador, donde primero se depositó el estaño (Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), se observa un pico de reducción a 80°C, lo que se debe interpretar como una segregación del platino. Asignamos las bandas poco intensas que aparecen entre 300 y 450°C a la interacción Pt-Sn, y el último pico que se observa cerca de 700°C seguramente se debe a la reducción del soporte. En este caso la reducción del Pt es total y la del estaño es 50% menor comparada con el catalizador en el que se depositó primero el Pt.

En el catalizador que se preparó por coimpregnación (Pt:Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), se observa un comportamiento distinto al de los dos anteriores. El pico que aparece a 300°C se explica como la reducción del platino y los otros dos entre 400-500°C se deben a la presencia de complejos Pt-Sn. Debido al elevado consumo de hidrógeno en esta muestra, requerido tanto para reducir el platino como el estaño, se debe propiciar una mayor interacción entre los dos metales que en las muestras anteriores.

### 6.3.2 Quimisorción de hidrógeno

En la Tabla 6.1 se presentan los resultados de quimisorción de hidrógeno. El consumo de hidrógeno en los catalizadores bimetalicos es ligeramente inferior al del catalizador monometalico de platino (ver Tabla 4.1), excepto cuando el catalizador se prepara por coimpregnación. En los catalizadores preparados por impregnaciones sucesivas, las interacciones Pt-Sn son pequeñas, y esto se podría atribuir al contenido de estaño. Con bajos contenidos de estaño (relaciones atómicas Sn/Pt de 0.5 y 1.75) aunque no aumenta la dispersión del platino, la capacidad de adsorción de H<sub>2</sub> es similar que en el catalizador monometalico de Pt. Es probable que para una relación Sn/Pt de 1, se obtenga un efecto promotor de la dispersión, como lo han encontrado algunos autores\*. Para elevados contenidos de estaño (catalizador por coimpregnación, Sn/Pt= 3.5) la adsorción de H<sub>2</sub> disminuye debido a una fuerte interacción entre el Pt y el Sn además de que compuestos de estaño deben cubrir los cristalitos de platino. Estos resultados coinciden con los que se reportan en la bibliografía para los catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>7</sup>.

\*K. Balakrishnan y J. Schwank, J. Catal., 127, 287 (1991)

MUESTRA	% en peso		TEMPERATURA °C								$\frac{H_2}{Pt}$	$\frac{H_2}{Sn}$	% REDUCCION	
	Pt	Sn	0	100	200	300	400	500	600	700			800	Pt
$\frac{Pt}{ZnAl_2O_4}$	0.47	-									2.11	-	95	-
$\frac{Sn}{ZnAl_2O_4}$	-	1.0									-	1.9	-	48
$\frac{Sn}{Pt-SnAl_2O_4}$	0.43	0.18									1.36	0.3	68	15
$\frac{Pt}{Sn-ZnAl_2O_4}$	0.43	0.46									1.14	0.11	100	7
$\frac{Pt, Sn}{ZnAl_2O_4}$	0.4	0.85									3.8	2.1	100	100

Fig. 6.1 Resultados del análisis por TPR del catalizador monometálico de platino, de estaño y de la serie de catalizadores bimetálicos Pt-Sn.

### 6.3.3 Microscopía electrónica de alta resolución

En las Figuras 6.2 y 6.3 se presentan las imágenes de microscopía de alta resolución de los catalizadores bimetálicos Sn/Pt-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Pt:Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> respectivamente. En la Fig. 6.2 se pueden apreciar, traslapados, cristales de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, con un gran número de partículas pequeñas (flechas negras). En la Fig. 6.3 se observa la elevada cristalinidad del soporte, así como partículas que, según parece, mojan el soporte (flechas blancas). Por lo tanto en el catalizador preparado por impregnaciones sucesivas (Fig. 6.2, flechas negras) la zona de contraste debe corresponder a partículas de platino. En la muestra preparada por coimpregnación (Fig. 6.3,

Tabla 6.1  
Resultados de quimisorción de hidrógeno de los  
catalizadores bimetálicos.

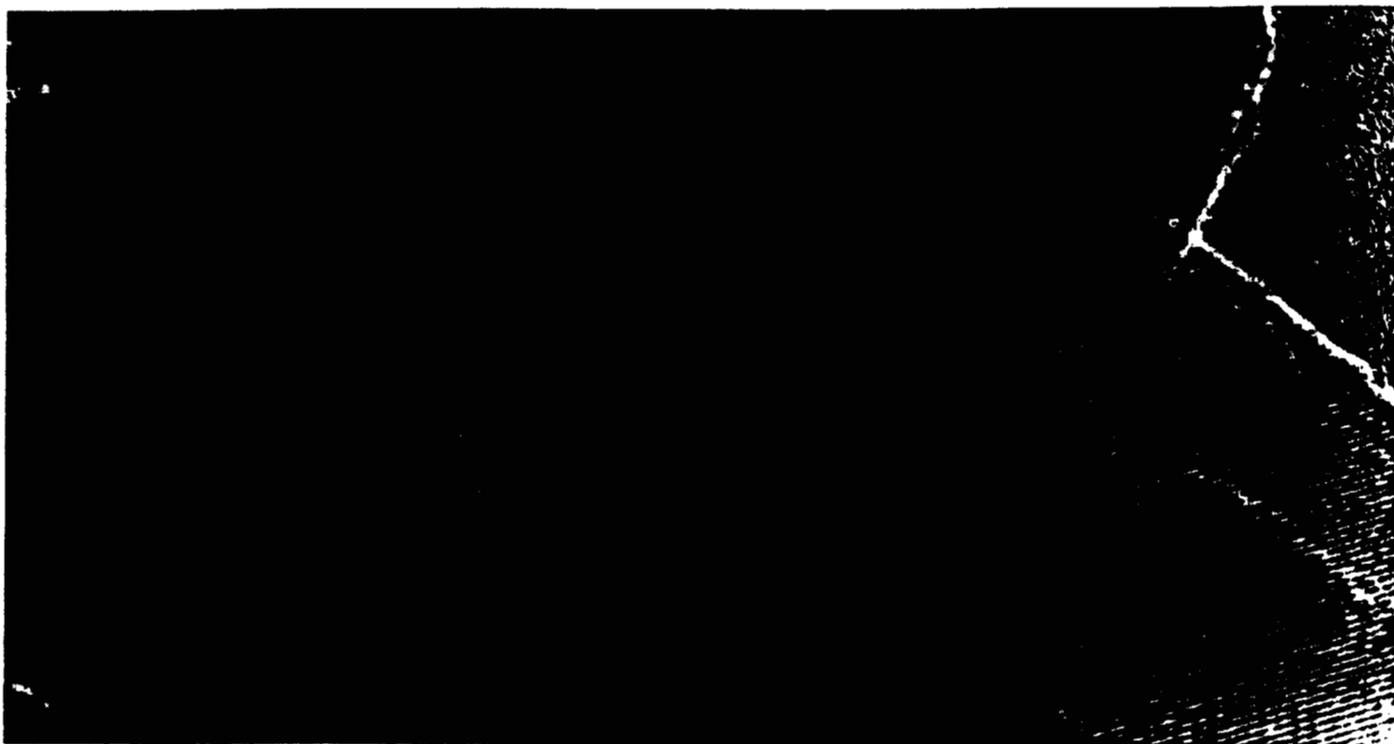
Catalizador	% en peso		Sn/Pt atom.	H <sub>2</sub> adsor. μmol/g.cat.	Dispersión %	d <sub>p</sub> Å
	Pt	Sn				
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.47	---		1.93	16	70
Sn/Pt-ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.43	0.18	0.7	1.28	12	97
Pt/Sn-ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.43	0.46	1.7	1.70	15	75
Pt:Sn/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.40	0.85	3.5	0.55	5	230

flechas blancas), las partículas son mayores, y seguramente son partículas bimetálicas de Pt-Sn. Estos resultados coinciden con los que se discutieron en el capítulo 4 (catalizador monometálico de Pt).

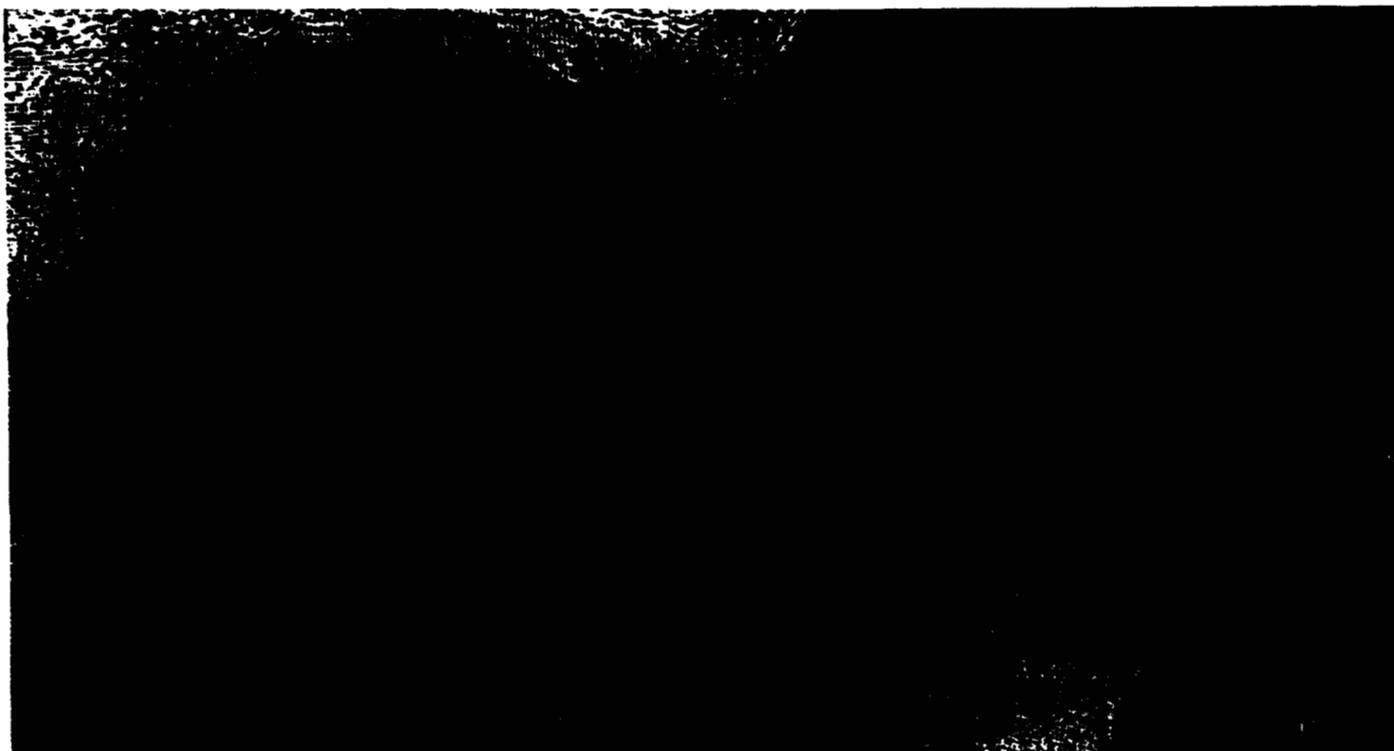
#### 6.3.4 Actividad catalítica

En las Figuras 6.4 a 6.6 se presentan los perfiles de conversión y selectividad en la deshidrogenación de isobutano, para diferentes medios de reacción. La Fig.6.4 corresponde al catalizador Sn/Pt-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el que se observa una marcada influencia del medio de reacción, con el siguiente orden decreciente en actividad : H<sub>2</sub>O > H<sub>2</sub> > H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>, la estabilidad sigue un comportamiento inverso. La mayor selectividad se observa en H<sub>2</sub>O y en el medio mixto H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>. Cuando se utiliza H<sub>2</sub> se tiene un período de inducción (de 2 horas), en que la selectividad aumenta y después se mantiene prácticamente constante.

La Fig. 6.5 corresponde al catalizador en el que se adicionó primero el estaño (Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Con el vapor de agua se tiene la mayor conversión, en hidrógeno y en el medio mixto H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> no hay diferencias significativas. Sin embargo, la desactivación en este catalizador es más pronunciada, comparada con el anterior. La mayor



**Fig. 6.2** Imágen de microscopía electrónica de alta resolución del catalizador Sn/Pt-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reducido a 550°C.



**Fig. 6.3** Imágen de microscopía electrónica de alta resolución del catalizador Pt:Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reducido a 550°C.

selectividad se obtiene al emplear hidrógeno, y en los otros diluyentes la selectividad tiende a disminuir con el tiempo.

En el catalizador preparado por coimpregnación (Fig.6.6), la conversión es tres veces menor que en los catalizadores preparados por impregnaciones sucesivas, con el siguiente orden decreciente en actividad de acuerdo al diluyente utilizado:  $H_2O > H_2O-H_2 > H_2$ . La selectividad también es menor que en las otras muestras, tendiendo a disminuir con el tiempo de reacción, cuando se utiliza  $H_2O$  o  $H_2O-H_2$ . Extrañamente, al utilizar  $H_2$ , la selectividad se incrementa con el tiempo, como sucedió con el catalizador  $Sn/Pt-ZnAl_2O_4$ .

Los tres catalizadores presentan un comportamiento diferente. Esto se debe tanto al método de adición del estaño, al contenido metálico (relación atómica Sn/Pt) así como al efecto del medio de reacción, lo que debe conducir a una modificación de la composición superficial en cada caso. Los resultados de actividad catalítica se pueden relacionar con los obtenidos por TPR, en el sentido de que en los catalizadores preparados por impregnaciones sucesivas, la interacción entre el platino y el estaño es menor que cuando se utiliza el método de coimpregnación. Los valores de la velocidad de reacción de los catalizadores bimetalicos preparados por impregnaciones sucesivas (aprox.  $50 \times 10^6$  mol/g-s en medio de vapor de agua), son 100% mayores que los obtenidos con el catalizador monometálico de Pt.<sup>12</sup> Puesto que los cambios de selectividad son mínimos comparados con el catalizador monometálico, la deshidrogenación del isobutano debe ser una reacción insensible a la estructura del catalizador y el papel del estaño consiste en modificar las propiedades electrónicas del Pt generando sitios más activos.

#### CONCLUSIONES.

A partir del método de preparación empleado se generan diferentes especies superficiales durante la reducción de los catalizadores. En la preparación por coimpregnación es probable que se formen aleaciones Pt-Sn, además de que los compuestos de estaño formados durante el tratamiento reductivo deben cubrir a los cristalitos de Pt, disminuyendo la capacidad de adsorción de  $H_2$  y la actividad catalítica.

La cantidad de hidrógeno quimisorbida, en los catalizadores bimetalicos preparados por impregnaciones sucesivas, fue ligeramente menor que en el catalizador monometálico de Pt, sin embargo la muestra preparada por coimpregnación prácticamente no adsorbió H<sub>2</sub>. Por tal motivo las interacciones Pt-Sn en los primeros catalizadores no son importantes.

El método de preparación y el medio de reacción, tienen una marcada influencia sobre la actividad catalítica. Los catalizadores preparados por impregnaciones sucesivas fueron más activos y selectivos, con vapor de agua como medio de reacción. La actividad y la selectividad más bajas se obtuvieron con el catalizador preparado por coimpregnación lo que se atribuye a la falta de platino libre.

Nuestros resultados son diferentes a los reportados por Burch<sup>5</sup> y por Sexton et al.<sup>6</sup>, y esto se debe a que la composición superficial del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es diferente que la de la alúmina, y por lo tanto, la interacción entre el platino y el estaño es mayor, siempre y cuando se mantengan en íntimo contacto ambos metales (método de coimpregnación).

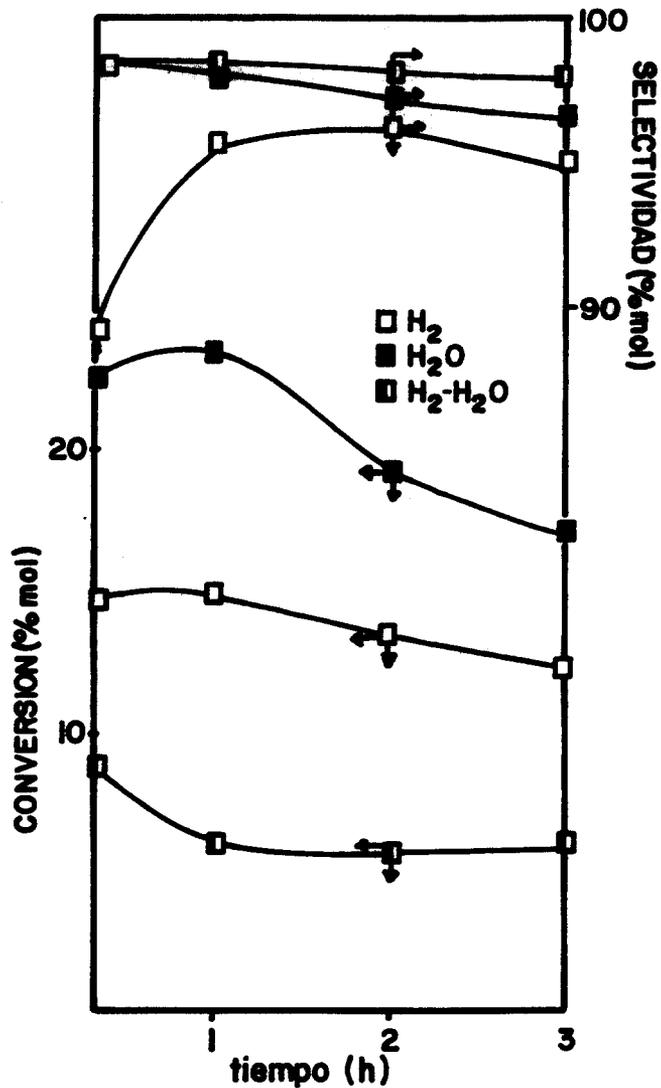
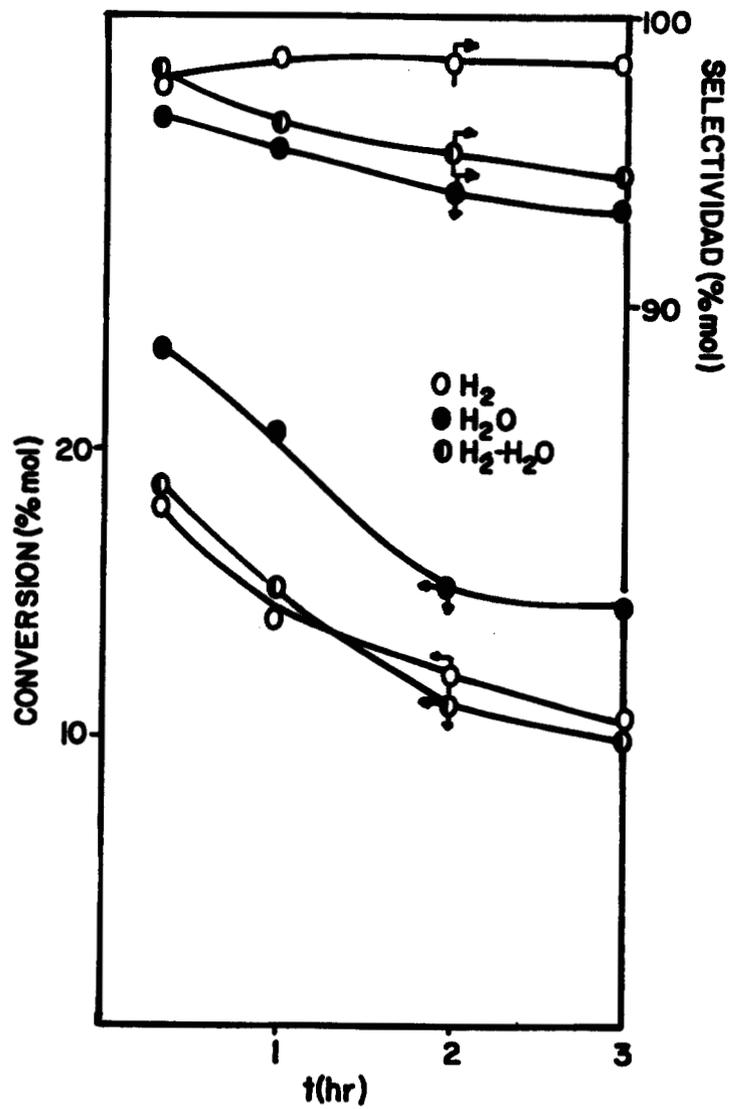


Fig.6.4 Perfiles de conversión y selectividad en diferentes medios de reacción, empleando el catalizador Sn/Pt-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



**Fig. 6.5** Perfiles de conversión y selectividad en diferentes medios de reacción, empleando el catalizador Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

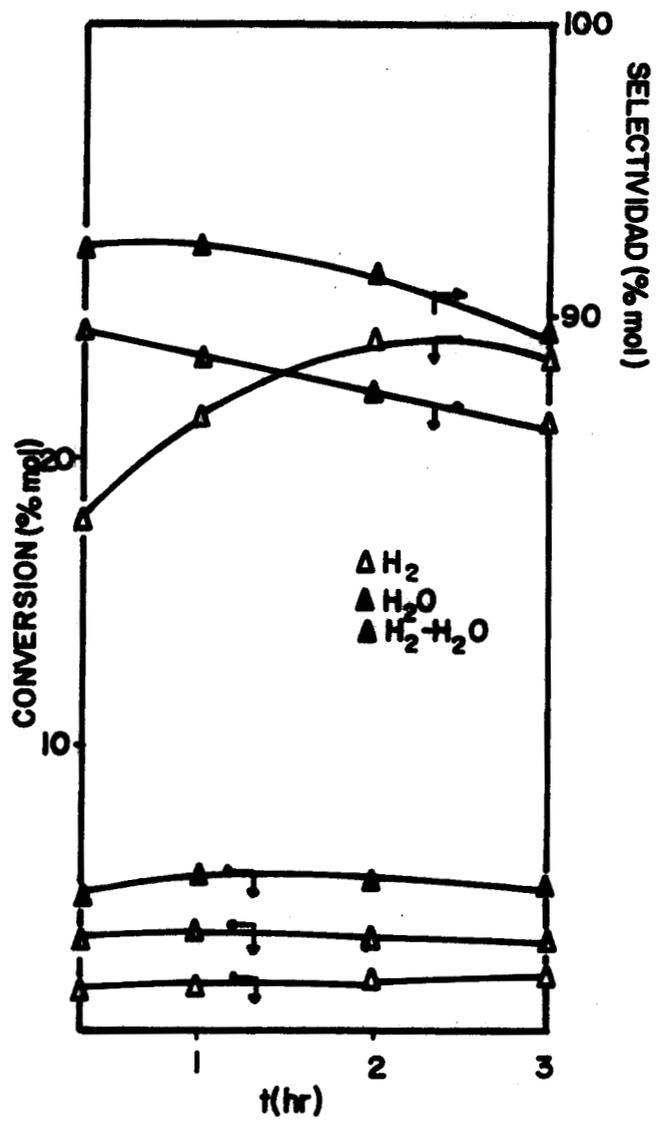


Fig.6.6 Perfiles de conversión y selectividad en diferentes medios de reacción, empleando el catalizador Pt: Sn/ZnA1204

## BIBLIOGRAFIA

- 1 G.B. McVicker, R.L. Garten y R.T.K. Baiker, J. Catal., 54, 129 (1978).
- 2 V.I. Kuznetzov, A.S. Belyi, E.N. Yurchenko, M.D. Smolikov, M.T. Protasova, E.V. Zatolokina y V.K. Duplyakin, J. Catal., 99, 159 (1986).
- 3 R. Bacaud, P. Bussiere y F. Figueras, J. Catal., 69, 399 (1981).
- 4 A.T. Bell, en "Catalyst Design: Progress and perspectives", L.L.Hegedus (ed.), p.103, Wiley, Nueva York (1987).
- 5 R. Burch, J. Catal., 71, 348 (1981).
- 6 B. A. Sexton, A.E. Hughes y K. Folger, J. Catal, 88, 466 (1984).
- 7 H. Lieske y J. Völter, J. Catal, 90, 46 (1984).
- 8 G.T. Baronetti, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, M.A. Fritzler y A.A. Castro, Appl. Catal., 19, 77 (1985).
- 9 F.M. Dautzemberg, J.H. Helle, P. Biloen y W.M.H. Sachtler, J. Catal., 63, 119 (1980).
- 10 V. I. Kuznetsov, E.N. Yurchenko, A.S. Belyi, E.V. Zatolokina, M.A. Smolikov y V.K. Duplyakin, React. Kinet. Catal. Lett., 21, 419 (1982). Además de los trabajos allí citados.
- 11 N.A. Pakhomov, R.A. Buyanov, E.N. Yurchenko, A.P. Chernyshev, G.R. Kotelnikov, E.M. Moroz, N.A. Zaitseva, y V.A. Potapov, Kinet. Katal., 22, 488 (1981).
- 12 Miguel A. Valenzuela, Tesis de Maestría, IPN-ESIQIE, (1990).

## CAPITULO 7

### EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE ESTAÑO EN LOS CATALIZADORES BIMETALICOS Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 7.1 INTRODUCCION.

Los catalizadores industriales de Pt-Sn soportados en alúmina<sup>1</sup> o en aluminato de zinc<sup>2</sup>, se formulan con un contenido de platino del orden de 0.3-0.6% en peso, y de estaño de 0.3-1% en peso.

El procedimiento usual para alterar el tamaño promedio de las partículas de platino, consiste en cambiar la concentración del metal. De este modo, al aumentar el contenido de platino entre 0 y 5 % en peso, se observa una pronunciada disminución de la dispersión y un aumento exponencial del tamaño de las partículas, después de los tratamientos térmicos a temperaturas elevadas<sup>3-4</sup>.

En un estudio reciente publicado por Davis<sup>5</sup>, se prepararon catalizadores desde 0.6 hasta 5 % en peso de platino y contenidos de estaño variables para obtener relaciones atómicas de Sn/Pt desde 0 hasta 8. Unicamente se detectaron aleaciones del tipo PtSn, a pesar de que, en el amplio intervalo de concentraciones de platino y de estaño, se podrían formar aleaciones Pt<sub>3</sub>Sn, PtSn<sub>2</sub>, PtSn<sub>3</sub>, Pt<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub> y PtSn<sub>4</sub>, de acuerdo al diagrama de fases del sistema platino-estaño<sup>6</sup>. La reacción de prueba (conversión de n-octano), mostró un máximo de actividad para la relación atómica Sn/Pt de 4, y la selectividad aumentó hacia el o-xileno, comparada con la de un catalizador monometálico que dió iguales cantidades de etilbenceno y de o-xileno.

Coq et al.<sup>7</sup> han demostrado que la adición de pequeñas cantidades de estaño ( relación Sn/Pt < 2) a un catalizador prerreducido de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, causa una segregación topológica hacia sitios de baja coordinación, con lo que se modifica la selectividad del catalizador monometálico.

Schwank et al.<sup>8</sup> prepararon una serie de catalizadores bimetalicos Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por el método de coimpregnación, manteniendo constante el contenido de platino (1% en peso) y variando el contenido de estaño en : 0.1, 0.5 y 1% en peso. Los autores concluyen que: i) el platino favorece la reducción del estaño, ii) la adición de estaño aumenta la capacidad adsortiva de

H<sub>2</sub>, pasando por un máximo para una relación atómica Sn/Pt de 0.2, iii) en la conversión del n-hexano, los catalizadores más activos son los de menor contenido de estaño.

Zhou y Davis<sup>9</sup> estudiaron muestras de 5%Pt/SnO<sub>2</sub>, 5%Pt-5%Sn/SiO<sub>2</sub> y 5%Pt-29%Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se detectó estaño metálico, sólo para las muestras con un contenido de estaño superior al 5%, mediante XPS. El estaño metálico resultó ser un veneno en la reacción de conversión del n-hexano. Los autores concluyeron que con bajos contenidos de estaño (<5%), el óxido correspondiente interacciona con el soporte inhibiendo la reducción a la forma metálica.

Pakhomov et al.<sup>10</sup> prepararon catalizadores bimetálicos de Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mediante coimpregnación con soluciones acuosas de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y SnCl<sub>2</sub>. El contenido de platino se mantuvo constante del orden de 0.5% en peso y el contenido de estaño se varió desde 0.18 hasta 1.96 % en peso. En las muestras calcinadas, se encontró SnO<sub>2</sub> por DRX y por espectroscopía Mössbauer, concluyéndose que no hay interacción química entre el estaño y el soporte. A medida que se incrementó el contenido de estaño, aumentó la dispersión del platino, con lo que se dedujo que en las muestras calcinadas, no existe interacción entre los elementos soportados, ni entre estos y el soporte, además el SnO<sub>2</sub> previene la sinterización de los cristallitos de platino. En los catalizadores gastados en la reacción de deshidrogenación del n-butano, todos presentaron la formación de aleaciones de diferentes estructuras (PtSn, PtSn<sub>2</sub> y Pt<sub>3</sub>Sn), excepto la muestra con el menor contenido de estaño. Para elevados contenidos de estaño, la cantidad de aleación disminuye, lo que se puede explicar por la formación de partículas grandes de SnO<sub>2</sub> que bloquean parte del platino y lo hacen inaccesible al medio reductor. Se concluyó que: la naturaleza del soporte, la capacidad de interacción con los compuestos de estaño y el método de preparación utilizado son los principales factores para que la composición de fases y las propiedades de los catalizadores de Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sean mejores que las de los catalizadores Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En el presente capítulo se estudió el efecto de la concentración de estaño en catalizadores bimetálicos Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, preparados por impregnaciones sucesivas (primero estaño, después

platino) sobre la composición superficial y propiedades catalíticas.

## 7.2 Parte experimental

### 7.2.1 Síntesis del soporte

El aluminato de zinc se sintetizó por coprecipitación a pH variable, empleando los nitratos de los metales respectivos y, como agente precipitante, una solución acuosa de carbonato de amonio al 20% en peso. El intervalo de variación del pH fué de 2 hasta 7.5. La calcinación del soporte se llevó a cabo a 800°C 8 horas.

### 7.2.2 Preparación de los catalizadores

La serie de catalizadores bimetálicos se preparó por impregnaciones sucesivas (primero estaño y después platino). Inicialmente el soporte se impregnó con una solución alcohólica de cloruro estañoso, después de eliminar el exceso de solución alcohólica, la muestra se secó durante 12 horas a 120°C. El contenido de estaño se varió desde 0 hasta 1.76% en peso. Una segunda impregnación se llevó a cabo con una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico, de tal forma que se mantuviese la misma concentración de Pt (0.5% en peso) en todas las muestras. Se repitió la operación de secado y finalmente se calcinaron las muestras en aire seco a 500°C 4 horas.

### 7.2.3 Caracterización

La composición química se determinó por espectroscopía de absorción atómica. La composición de fases se obtuvo mediante difracción de rayos-X. El área superficial y el volumen de poro se obtuvieron mediante fisisorción de nitrógeno empleando el método BET de tres puntos. Las medidas de quimisorción de hidrógeno se llevaron a cabo a 25°C, siguiendo el procedimiento mencionado en el capítulo 4.

La deshidrogenación de isobutano se llevó a cabo a 500°C y presión atmosférica, empleando un microrreactor de vidrio. En todos los experimentos se utilizaron 0.1 g de catalizador y una mezcla equimolar de isobutano-hidrógeno (4.8 l/h). Antes de la reacción los catalizadores se trataron en flujo de H<sub>2</sub> a 500°C por una hora.

### 7.3 Resultados y discusión

De los resultados del análisis químico, la relación atómica Al/Zn resultó ser 2.26, este ligero exceso, con respecto al estequiométrico es deseable para evitar interacciones químicas entre el platino y el zinc.

El patrón de difracción del soporte sólo mostró la estructura espinela del  $ZnAl_2O_4$  (tarjeta 5-669). En los catalizadores no se detectaron compuestos de platino, ni de estaño, ni de la combinación de ambos, solamente la estructura espinela del  $ZnAl_2O_4$ . Es probable que debido a las bajas concentraciones de platino y de estaño no haya sido posible detectar ningún compuesto cristalino.

En la Tabla 7.1 se presentan la composición química, el área superficial y el volumen de poro de los catalizadores bimetálicos. El área superficial del soporte no cambia, después de que se han depositado diversos contenidos de platino y de estaño. Sin embargo el volumen de poro aumenta de 1.25 a 2.25 veces, con respecto al del soporte.

#### 7.3.2 Quimisorción de $H_2$

Los resultados de quimisorción de  $H_2$  se observan en la Fig. 7.1 y en la Tabla 7.2 como función de la relación atómica Sn/Pt. Con bajos contenidos de estaño (relación Sn/Pt= 1), la dispersión pasa por un máximo y con altos contenidos de Sn, la adsorción de hidrógeno disminuye monótonicamente causando una drástica reducción de la dispersión. Con bajos contenidos de Sn deben existir partículas de SnO en interacción con el soporte, que favorecen la dispersión del platino, sin embargo con contenidos elevados, podrían existir dos posibilidades: por un lado la formación de aleaciones Pt-Sn, que inhiben la quimisorción de  $H_2$  y por el otro el cubrimiento de los cristallitos de Pt por compuestos de estaño.

De esta manera nosotros encontramos, a pesar de la baja área superficial del  $ZnAl_2O_4$ , que el estaño promueve la dispersión del Pt, siempre y cuando se adicione en pequeñas cantidades. Otros autores han reportado con catalizadores Pt-Sn/ $Al_2O_3$ , un aumento en la dispersión del Pt, solo para relaciones atómica Sn/Pt de 0.2.<sup>8</sup>

En general se menciona que en los catalizadores Pt-Sn soportados en diferentes materiales, la adición de estaño inhibe la

Tabla 7.1  
Composición química y propiedades texturales obtenidas  
por fisisorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores bimetalicos  
Pt-Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

% en peso Pt	% en peso Sn	A.S., m <sup>2</sup> /g	V.P., cm <sup>3</sup> /g
0.35	0.24	31.0	0.40
0.41	0.48	25.0	0.36
0.54	1.00	31.0	0.27
0.47	1.37	30.0	0.30
0.43	1.76	26.0	0.41

Tabla 7.2  
Resultados de quimisorción de H<sub>2</sub> en función de la razón  
atómica Sn/Pt de los catalizadores bimetalicos Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Composición (% en peso)		rel. atómica	Ads. de H <sub>2</sub>	% D
Pt	Sn	Sn/Pt	μmol/g	
0.47	0.00	0.00	1.81	15
0.26	0.06	0.38	2.33	35
0.35	0.24	1.13	3.59	40
0.35	0.35	1.64	3.40	38
0.41	0.48	1.92	3.30	31
0.54	1.00	3.04	2.08	15
0.47	1.37	4.78	1.20	10
0.43	1.76	6.72	1.32	12

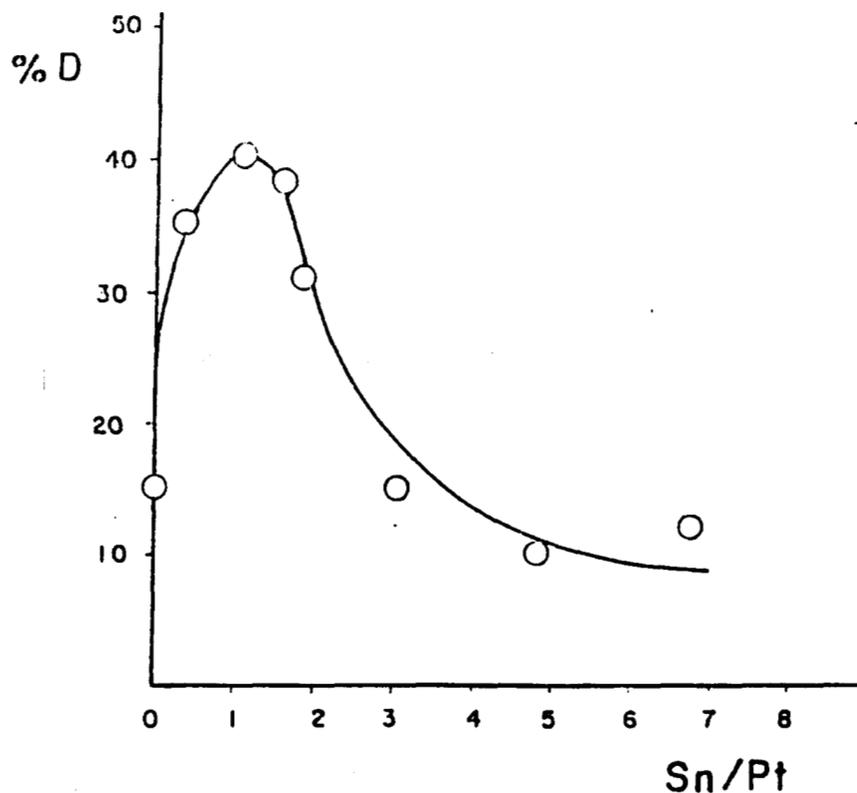


Fig. 7.1 Dispersión metálica determinada por quimisorción de H<sub>2</sub> en función de la relación Sn/Pt.

quimisorción de H<sub>2</sub> del Pt<sup>11-14</sup>.

#### 7.3.4 Actividad catalítica

En la Tabla 7.3 se muestran los resultados de actividad catalítica en la deshidrogenación de isobutano en función de la relación atómica Sn/Pt. En la Fig. 7.2 se presentan los valores de la velocidad de reacción calculados a una hora de reacción en función de la relación atómica Sn/Pt. Se observa un máximo en actividad catalítica para una relación Sn/Pt cercana a 1; a medida que se aumenta la concentración de estaño, la actividad disminuye monotónicamente.

En la reacción de conversión del n-octano con catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha encontrado también un máximo en actividad pero para una razón atómica Sn/Pt de 3, Ref.5. En el caso de los catalizadores de Pt-Sn soportados en ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se obtiene una conducta similar, que se puede explicar, si se considera que tanto la reacción de conversión del n-octano como la deshidrogenación de

Tabla 7.3

Resultados de actividad catalítica en la deshidrogenación de isobutano en función de la razón atómica Sn/Pt a 500°C.

Sn/Pt	X <sub>A</sub> (1h)	S(1h)	-r <sub>A</sub> 10 <sup>6</sup>	TOF(1h)	k <sub>d</sub> 10 <sup>3</sup>
0.00	5.44	99.6	4.39	1.21	-0.13
0.38	6.22	99.8	5.02	1.08	0.63
1.13	9.68	99.4	7.81	1.09	1.13
1.64	7.66	99.5	6.18	0.91	1.65
1.92	6.35	99.5	5.12	0.79	0.40
3.04	1.57	99.0	1.26	0.30	1.08
4.78	0.54	97.8	0.44	0.18	-2.24
6.72	0.62	95.4	0.5	0.19	-2.80

X<sub>A</sub>(1h) = Conversión de isobutano en % mol.

S = Selectividad hacia isobutileno en % mol.

-r<sub>A</sub>(1h) = Velocidad de reacción en mol/g.s

TOF(1h) = Actividad específica en s<sup>-1</sup>.

k<sub>d</sub> = Constante de desactivación de primer orden en min<sup>-1</sup>.

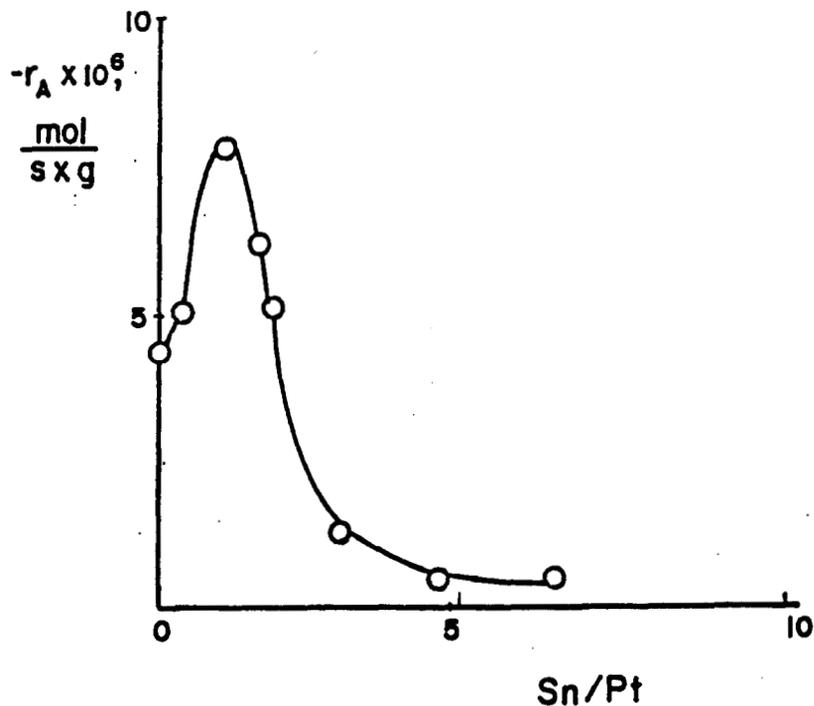


Fig. 7.2 Velocidad de reacción ( $-r_A$ ) determinada a 1 hr de reacción con los catalizadores bimetalicos Pt-Sn/ $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , en función de la relación atómica Sn/Pt.

isobutano, requieren del mismo tipo de sitios activos para formar especies deshidrogenadas. La selectividad hacia isobutileno permanece prácticamente constante, disminuyendo ligeramente al incrementarse el contenido de estaño.

En la Fig. 7.3 se observa una relación lineal entre la rapidez de reacción y la dispersión, sin embargo, tomando en cuenta que sólo los átomos de platino quimisorben hidrógeno, la actividad por sitio activo (TOF), disminuye al incrementarse la concentración de estaño, Fig. 7.4. Por otro lado, para razones atómicas Sn/Pt menores que la unidad, la adición de estaño, favorece la formación de sitios más activos que los del catalizador monometálico de Pt, pero cada nuevo sitio es, en realidad, menos activo al aumentar la concentración de estaño. En efecto, las energías de activación, para el catalizador monometálico de 0.47% Pt y el bimetalico de 0.45 %Pt-0.26% Sn, en el intervalo de temperatura de 400-550°C fueron 14 y 10 Kcal/mol respectivamente, lo que sugiere un cambio

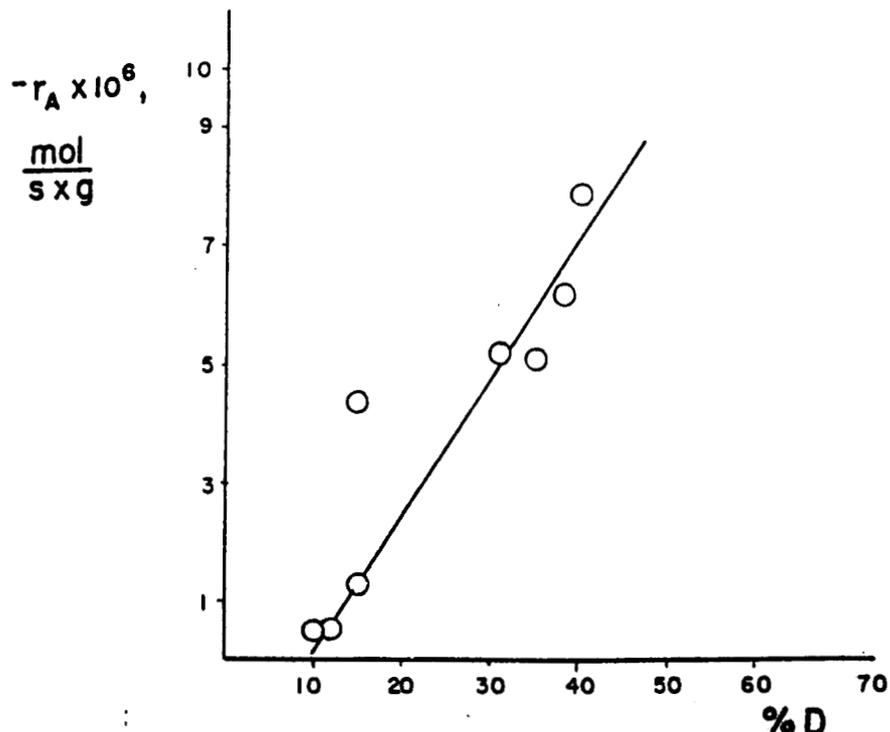


Fig. 7.3 Velocidad de reacción ( $-r_A$ ) 1 hr de reacción en función de la dispersión del Pt.

en la naturaleza del sitio activo de Pt por la adición de Sn<sup>15</sup>

Los valores de las constantes de desactivación, también se reportan en la Tabla 7.3. A la temperatura de reacción de 500°C, aparentemente el catalizador monometálico de Pt resultó más estable que los catalizadores bimetálicos con bajo contenido de estaño, sin embargo, con elevados contenidos de estaño (relación atómica Sn/Pt=4.7) o mayores aumenta la estabilidad.

De este conjunto de resultados de actividad catalítica, se podría pensar que la deshidrogenación de isobutano es una reacción insensible a la estructura del catalizador, ya que en todo el intervalo de dispersión de las muestras (10-40) se obtuvo una selectividad elevada de 95-99%, aunque la actividad específica (TOF) tiende a disminuir en 10 ordenes de magnitud al aumentar el contenido de estaño.

Nuestros resultados se deben interpretar en función de la composición superficial obtenida después del tratamiento reductivo de los catalizadores. Es decir que debe existir una transferencia

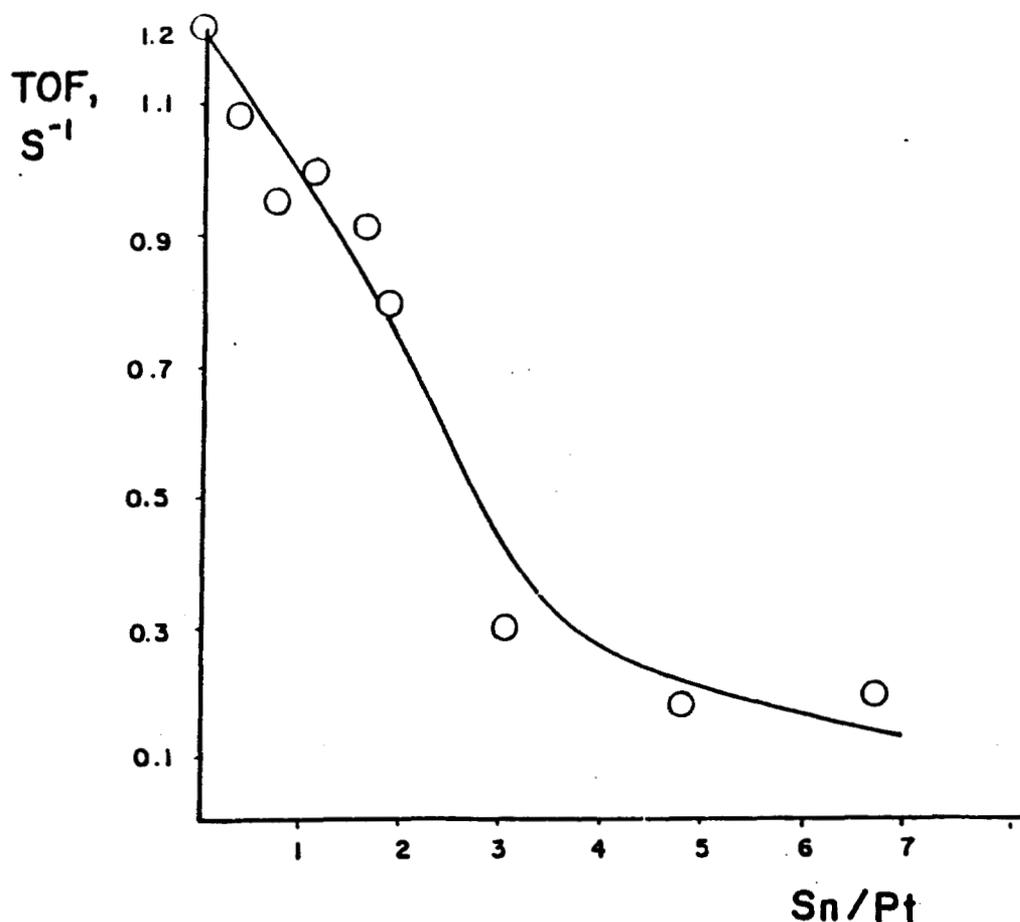


Fig. 7.4 Actividad específica (TOF) en función de la relación atómica Sn/Pt.

de electrones de las especies de  $\text{Sn}^{+2}$  o  $\text{Sn}^0$  que están en íntimo contacto con los átomos de platino. Por tal motivo, esta transferencia de cargas, debe afectar las propiedades catalíticas del platino hacia sitios de mayor reactividad, principalmente cuando se adicionan bajas cantidades de estaño.

#### CONCLUSIONES

Se observó un máximo en la dispersión y en la actividad catalítica para relaciones atómicas de Sn/Pt cercanas a la unidad con lo cual se obtiene una correlación lineal entre las dos primeras variables. Es probable que con bajos contenidos de estaño, la formación de partículas de SnO después del tratamiento reductivo, favorezcan la dispersión del Pt, y a elevados contenidos, el estaño se combine con el platino formándose

aleaciones Pt-Sn, además de que compuestos de estaño cubran los átomos de Pt capaces de quimisorber hidrógeno.

Nuestros resultados muestran que para elevados contenidos de estaño, la actividad catalítica disminuye, y esto lo atribuimos, a la formación de aleaciones Pt-Sn y de partículas grandes de SnO que bloquean al Pt, haciéndolo inaccesible a los reactivos. En nuestros catalizadores, desde la etapa de impregnación existe una interacción de especies iónicas de estaño.

La selectividad hacia isobutileno no cambia con la dispersión, por tal motivo, la deshidrogenación de isobutano es una reacción insensible a la estructura del catalizador, dependiente de la composición superficial.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 R.E. Rausch, USA patent 4 032 434 (1977).
- 2 T. Hutson Jr. USA patent 4 041 099 (1977).
- 3 G.C. Bond, Plat. Met. Rev., 19, 126 (1975).
- 4 G.C. Bond, Chem. Soc. Rev., 20, 441 (1991).
- 5 B.H. Davis, 10 th Int. Cong. Catal., 889 (1993).
- 6 Referencia de las aleaciones
- 7 B. Coq, A. Chagroune, F. Figueras y B. Nciri, Appl. Catal., 82, 231 (1992).
- 8 J. Schwank, K. Balakrishnan y A. Sachdev, 10 th Int. Cong. Catal., 905 (1993).
- 9 Y. Zhou y S.M. Davis, Cat. Lett., 15, 51 (1992).
- 10 N.A. Pakhomov, R.A. Buyanov, E.N. Yurchenko, A.P. Chernyshev, G.R. Kotel'nikov, E.M. Moroz, N.A. Zaitseva y V.A. Patanov, Kinet. Katal., 22, 488 (1981).
- 11 B.A. Sexton, A.E. Hughes y K. Foger, J. Catal., 88, 466 (1984).
- 12 R. Burch, J. Catal., 71, 348 (1981).
- 13 J. Völter, G. Lietz, M. Uhlemann y M. Hermann, J. Catal., 68, 42 (1981).
- 14 L.L. Hegedus (editor) "Catalyst Design: Progress and perspectives", Wiley, Nueva York (1987).
15. G. Hernández V., Tesis de Licenciatura, IPN-ESIQIE (1991).

CAPITULO 8  
CATALIZADORES DE PLATINO SOPORTADOS SOBRE Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
OBTENIDO POR COPRECIPITACION

### 8.1 INTRODUCCION

El buen éxito en la obtención de un catalizador metálico ultradisperso depende, de la selección de un buen soporte, como del método de preparación.

La coprecipitación es un método de síntesis de catalizadores metálicos soportados en diversos óxidos que comprende la precipitación (hidróxidos, nitratos, carbonatos, silicatos, etc.) del soporte y de la fase activa en diferentes formas precursoras<sup>1-3</sup>. La ventaja de este método radica en que se obtiene un íntimo contacto entre la fase activa y el soporte. Después de la calcinación el componente activo queda distribuido tanto en el volumen del catalizador final como en la superficie. Aunque varios autores han encontrado que después de la reducción la distribución en el tamaño de los cristallitos de metal es ancha<sup>4,5</sup>, debido a la presencia de ambos óxidos ( el del soporte, y el del metal activo), así como de otros compuestos intermediarios.

Para evitar las heterogeneidades (distribución ancha de las partículas de metal y del soporte) ,la coprecipitación se puede mejorar de varias maneras como puede ser el empleo de soluciones sobresaturadas<sup>3</sup>, o bien coprecipitar los componentes en un solvente orgánico que, luego, se elimina en condiciones supercríticas<sup>6</sup>. En resumen, las desventajas de la coprecipitación son: la presencia de los precursores metálicos tanto en el volumen del catalizador como en la superficie y la dificultad de controlar la estructura final de los poros del catalizador. La ventaja principal de la coprecipitación en catalizadores bimetálicos (cuando el promotor se coprecipita con el soporte) es que, el promotor interacciona fuertemente con el soporte minimizándose la interacción con la fase activa.

En el caso particular de los catalizadores de platino- estaño soportados en alúmina, se ha efectuado la síntesis del soporte mixto Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por coprecipitación para, después, añadir el platino por impregnación<sup>7</sup>. Algunos autores han encontrado una mayor

dispersión del platino cuando el estaño se incorpora por este método a la alúmina que cuando se adiciona por impregnación<sup>8</sup>. Empleando espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y pruebas catalíticas (hidrogenólisis de metilciclopentano y deshidrogenación de ciclohexano) para caracterizar catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por ambos métodos, se ha concluido lo siguiente: primero, el estaño se encuentra como Sn<sup>+2</sup>, después del tratamiento reductivo a 500°C cualquiera que sea el método de preparación. Segundo, los catalizadores impregnados mostraron una significativa diferencia en cuanto al estaño superficial y al del volumen, en el catalizador coprecipitado el estaño se encontró uniformemente distribuido en el volumen y en la superficie de la alúmina. Tercero, las reacciones estudiadas resultaron sensibles al modo de introducir el estaño, siendo el catalizador preparado por coprecipitación el más sensible a los cambios en actividad y selectividad en ambas reacciones<sup>9</sup>.

El estudio por microdifracción electrónica y difracción de rayos-X de catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por coimpregnación y por coprecipitación condujo a las siguientes conclusiones: i) solamente en el catalizador coimpregnado se observan aleaciones de Pt-Sn por difracción de rayos-X, ii) los estudios de microdifracción electrónica claramente muestran la presencia de aleaciones del tipo PtSn en ambos catalizadores, además de PtSn<sub>2</sub> en el coprecipitado, iii) el análisis de algunas partículas por EDX, demostró que la aleación dominante en el catalizador coimpregnado es la de PtSn, pero, en el catalizador coprecipitado el platino se encuentra como metal, no como aleación. La mayor parte del estaño no se detectó por EDX en el catalizador coprecipitado<sup>10</sup>.

En este capítulo se discuten los resultados estructurales del soporte mixto Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenido por coprecipitación. Este sólido se utilizó como soporte en la preparación de una serie de catalizadores de platino. El propósito final de este estudio consiste en relacionar las propiedades estructurales de estos sólidos con las propiedades catalíticas en reacciones de deshidrogenación y deshidrociclación de hidrocarburos.

## 8.2 PARTE EXPERIMENTAL

### 8.2.1 Preparación de los catalizadores

El soporte mixto Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se preparó por coprecipitación a pH variable, utilizando soluciones acuosas de los nitratos de aluminio y de zinc así como de cloruro estañoso. La precipitación se llevó a cabo adicionando una solución acuosa al 20% en peso de carbonato de amonio a la mezcla de las soluciones ácidas (pH 2), hasta un pH de 7.5. El precipitado obtenido se lavó varias veces con agua desmineralizada hasta eliminar el exceso de solución amoniaca, posteriormente se filtró y se secó en estufa de vacío durante 24 horas. La calcinación se realizó en flujo de aire a 800°C 8 horas. El contenido total de estaño, obtenido por absorción atómica fue de 1.6% en peso.

Los catalizadores de platino se prepararon por impregnación del soporte mixto Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con una solución alcohólica de ácido hexacloroplatínico. La calcinación se llevó a cabo a 500°C durante 4 horas, utilizando aire seco, con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Todas las muestras se pretrataron en flujo de H<sub>2</sub> a 550°C una hora. Los contenidos reales de platino coincidieron con los nominales : 0.2, 0.5, 1.0 y 2.5 % en peso.

### 8.2.2 Caracterización

La composición química se obtuvo por espectroscopía de absorción atómica. El área superficial del soporte se determinó por fisisorción de N<sub>2</sub> (método BET). Los patrones de difracción se obtuvieron con la radiación CuK $\alpha$  que se seleccionó con un filtro de níquel. Para calcular las funciones de distribución radial (FDR), los difractogramas se obtuvieron con un tubo de rayos-X de ánodo de molibdeno (MoK $\alpha$ ). Las intensidades se tomaron a intervalos de  $\Delta 2\theta = 0.08^\circ$ , desde  $2\theta = 2^\circ$  hasta  $2\theta = 120^\circ$ . Los datos de entrada para el cálculo de las FDR (según el programa de Magini y Cabrini) fueron 1466 valores de intensidad. Las curvas de dispersión de rayos-X a ángulos pequeños (SAXS), se obtuvieron con una cámara Kratky. En este caso la radiación MoK $\alpha$ , se seleccionó con un filtro de Zr y la colimación fué tal, que la hipótesis de haz infinito se satisfizo. Según esta técnica, a ángulos grandes, es decir para

valores mayores de  $s = 2 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , se sigue la ley de Porod y el producto  $s^3 I(s)$ , tiende a un valor asintótico constante ( $s = 2\theta/\lambda$ , donde  $2\theta$  es el ángulo de dispersión,  $\lambda$  la longitud de onda e  $I(s)$  la intensidad). La intensidad en los experimentos de SAXS se puede entonces escribir como:  $I(s) = A/s^3 + B$ , donde  $A$  es el coeficiente de Porod y  $B$  es un factor de corrección debido al ruido del aparato y a la dispersión incoherente. Sin embargo se ha mostrado que algunos materiales, los polímeros por ejemplo, exhiben desviaciones de la ley de Porod, esto es, el producto  $s^3 I(s)$  no alcanza un valor constante<sup>11</sup>.

La quimisorción de  $H_2$  se determinó en un equipo volumétrico a  $25^\circ\text{C}$ , previo tratamiento a  $500^\circ\text{C}$  por 18 horas a vacío.

### 8.2.3 Reacciones de prueba

Se estudió la deshidrogenación de isobutano en un microrreactor convencional de flujo, operado a  $550^\circ$  y presión atmosférica. La corriente de alimentación fue una mezcla equimolar de isobutano con hidrógeno, empleándose 0.1 g de catalizador y un flujo total de 4.8 l/h. La velocidad de reacción se calculó, suponiendo un comportamiento de reactor diferencial.

Con el fin de evaluar los catalizadores en una reacción más compleja se seleccionó la deshidrociclización del n-heptano, que se estudió en un reactor integral operado en el intervalo de temperatura de  $480\text{--}570^\circ\text{C}$  a presión atmosférica. Se utilizó un flujo de hidrógeno de 2 l/h saturándolo con 33 mmHg de n-heptano, para obtener una relación molar de  $H_2/nC_7$  de 17. Se empleó 0.2 g de catalizador, que, dada la cantidad de reactivos utilizados, da lugar a un tiempo de contacto de 57 g h/mol. El análisis del efluente del reactor se efectuó con un cromatógrafo de gases. Los principales productos de la reacción fueron el tolueno e hidrocarburos saturados  $C_1\text{--}C_4$ .

## 8.3 Resultados y discusión

### 8.3.1 Catalizadores calcinados

El aluminato de zinc tiene un área superficial de  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , en contraste con los  $44 \text{ m}^2/\text{g}$  del soporte mixto.

Según los resultados de difracción de rayos-X, todas las

muestras tienen la estructura espinela del aluminato de zinc. En los catalizadores de 1 y 2.5% en peso de platino se observaron los picos correspondientes al platino metálico, sin embargo no se detectó ningún compuesto de estaño, lo que se puede atribuir a una elevada dispersión de las partículas o a la presencia de compuestos no cristalinos de estaño. Otra posibilidad es que el estaño esté incorporado a la red cristalina del aluminato de zinc. Esta hipótesis debe ser desechada, ya que el parámetro de la celda unitaria del  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$  es igual al de la celda del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . No se detectaron aleaciones de Pt-Sn en los patrones de difracción, a pesar de la elevada cristalinidad del soporte.

Las distancias interatómicas (primeros vecinos) se estimaron, a partir de las funciones de distribución radial, Fig. 8.1. La forma de la curva fue la misma para todos los catalizadores (Fig. 8.1a y 8.1b), excepto para el catalizador de 2.5% de platino, Fig. 8.1c, en la que un pico en  $R = 4.8 \text{ \AA}$  se observa superpuesto a las distancias correspondientes al  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Esta distancia corresponde a un enlace Pt-Pt. Al aumentar el contenido de metal, se deben aglomerar las partículas de Pt, formándose cristalitas pequeños sobre la superficie del soporte. En el soporte mixto,  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$ , no se observaron distancias interatómicas distintas a las del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , en la función de distribución radial. En este caso la distancia  $\text{Sn}^{+4}-\text{O}$  (primeros vecinos solamente) es  $2.11 \text{ \AA}$  y no se puede resolver de la distancia  $\text{Zn}^{2+}-\text{O}$  que es  $2.14 \text{ \AA}$ . Por lo tanto es muy probable que el estaño esté ocluido o depositado como un compuesto no cristalino sobre la superficie del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Las curvas de dispersión de rayos-X a ángulos pequeños (SAXS) se muestran en la Fig. 8.2. Este análisis se efectuó para probar la existencia de gradientes de concentración en el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y en el  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$ . En el primer caso se cumple la Ley de Porod, esto es, al graficar  $s^3 I(s)$  contra  $s^3$  prácticamente se obtiene una línea recta, pero en el soporte mixto  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$  se observa una ligera desviación negativa para ángulos de dispersión altos. En este último caso, esta desviación se puede interpretar como un gradiente de concentración entre una fase-compuestos de estaño ( $\text{SnO}_2$ )- y la otra la del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Esto podría indicar que los compuestos de estaño obtenidos durante el tratamiento térmico ( $\text{SnO}_2$ ) están

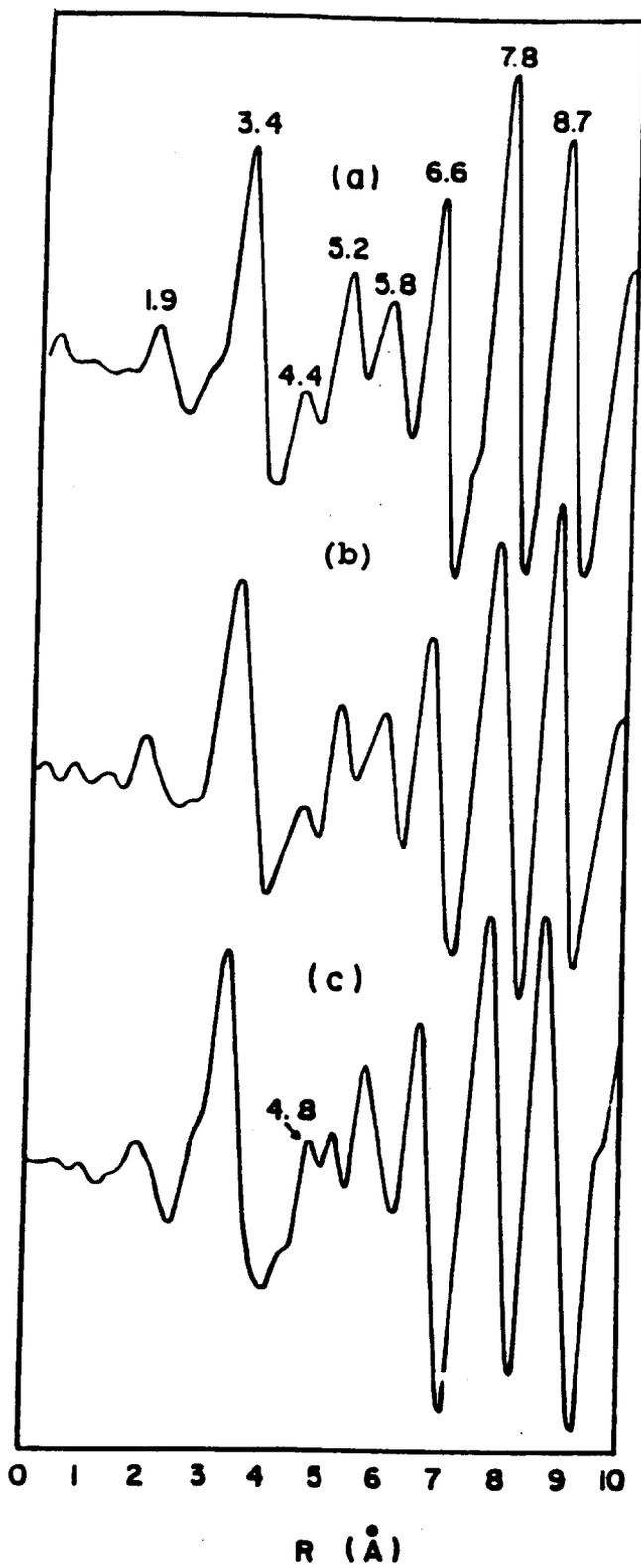


Fig. 8.1 Funciones de distribución radial de las muestras calcinadas: (a)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , (b)  $0.5\text{Pt}-1.6\%\text{Sn}$  y (c)  $2.5\%\text{Pt}-1.6\%\text{Sn}$

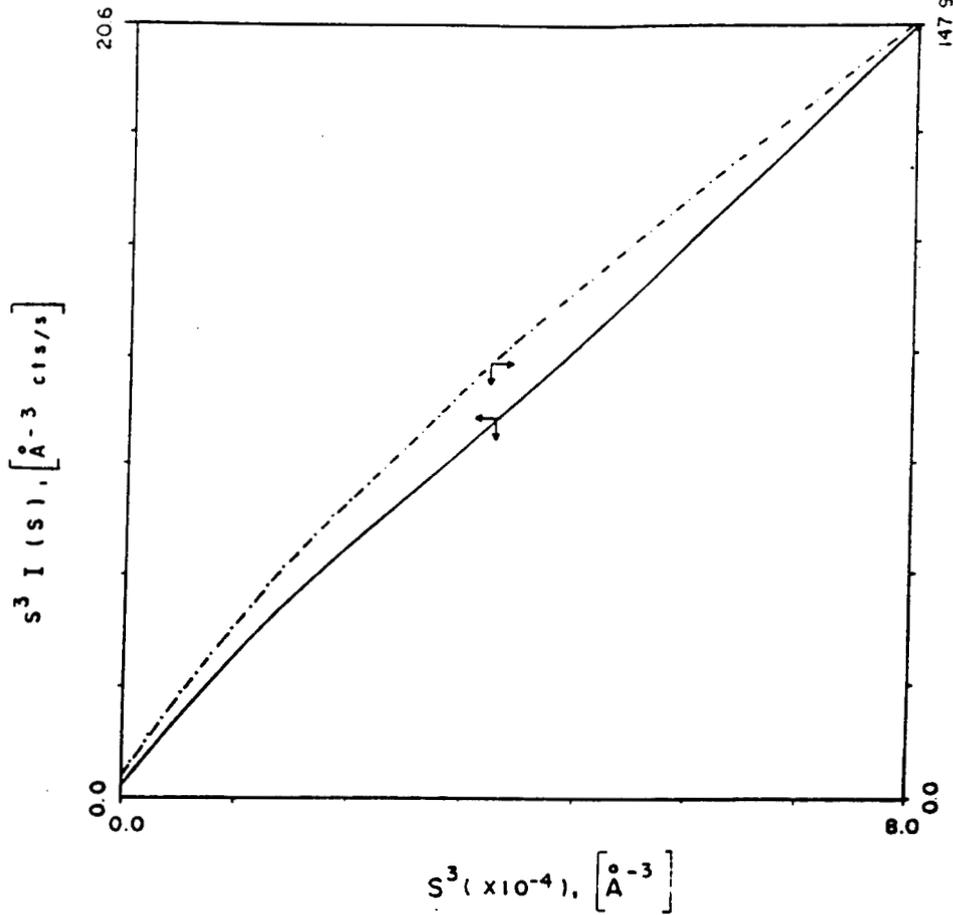


Fig. 8.2 Curvas de la Ley de Porod [ $s^3 I(s)$  vs  $s^3$ ] de:  
 (—)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y de (- - -)  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$ .

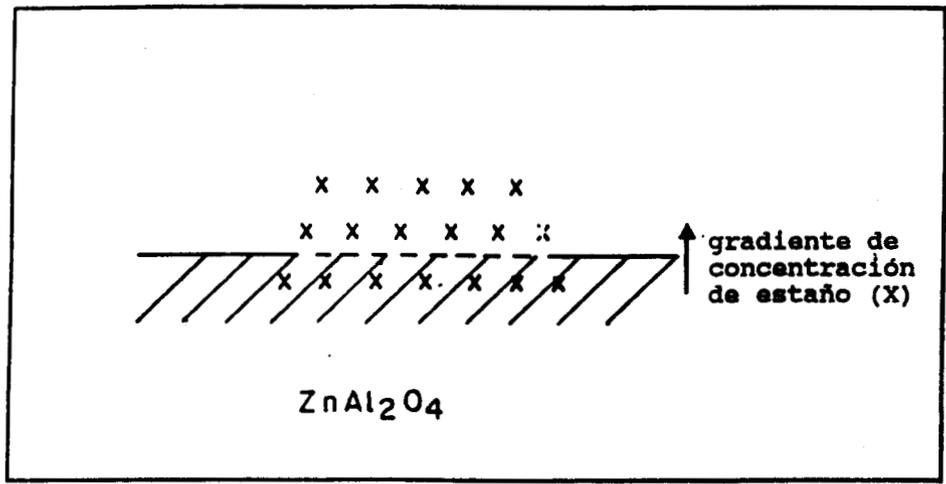


Fig. 8.3 Esquema que muestra la composición superficial del  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$  calcinado a  $800^\circ\text{C}$ .

anclados sobre la superficie del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y la frontera entre los dos no está claramente definida (Fig. 8.3).

En la Tabla 8.1 se muestran la composición química de los catalizadores y los valores correspondientes de la dispersión de Pt obtenidos a partir de los resultados de la quimisorción de  $\text{H}_2$ . La máxima dispersión se obtuvo con el catalizador B (0.5% Pt), los valores disminuyen al aumentar el contenido de Pt (muestras C y D). Los valores más bajos en tamaño de partícula de Pt se obtuvieron con los catalizadores A y B, con lo cual se explica el porqué, de la ausencia de picos de Pt en los difractogramas de rayos-X. En el catalizador C (1% Pt), el tamaño de partícula determinado por quimisorción de  $\text{H}_2$  fué de 90 Å, pero por difracción de rayos-X (anchura del pico) se encontró un tamaño promedio de cristalito de 219 Å. La única hipótesis para explicar tal divergencia, consiste en suponer una distribución bimodal del tamaño del cristalito de Pt, de tal forma que las partículas pequeñas de Pt se midan por quimisorción de  $\text{H}_2$ , pero no se puedan estimar por difracción de rayos-X. En el caso del catalizador de 2.5% Pt (muestra D), el tamaño de partícula determinado por quimisorción de  $\text{H}_2$  coincide con el valor estimado por difracción de rayos-X (313 Å).

### 8.3.2 Catalizadores reducidos

En el patrón de difracción del soporte mixto  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$ , los picos localizados en  $d = 3.16$  y  $2.70$  Å, que por cierto, no se observaron en la muestra calcinada, se deben a las especies cristalinas  $\text{SnO}$  y  $\text{SnO}_2$ . En los catalizadores de Pt (muestras C y D), se detectó claramente la presencia de Pt metálico y de la aleación Pt-Sn, Fig. 8.4. En el catalizador de mayor contenido de Pt (muestra D), se observa la reflexión bien definida del Pt metálico, así como de la aleación Pt-Sn, cuyo porcentaje no aumentó con el contenido de Pt. Las especies  $\text{SnO}$  y  $\text{SnO}_2$  se observaron en ambos catalizadores, pero no se detectó estaño metálico.

### 8.3.3 Propiedades catalíticas

En la Tabla 8.2 se reportan la actividad catalítica y la selectividad hacia isobutileno en la reacción de deshidrogenación de isobutano. Las velocidades iniciales de reacción ( $-r_{A0}$ ) y las

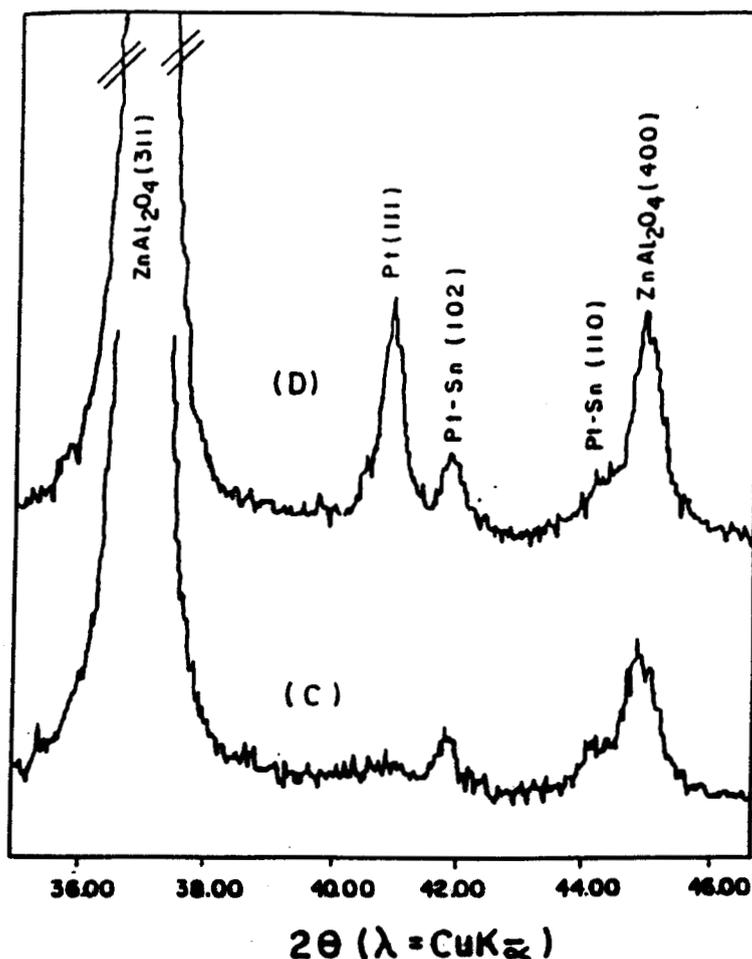


Fig. 8.4 Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores bimetalicos reducidos a 550°C :  
 (C) 1%Pt-1.6%Sn (D) 2.5%Pt-1.6%Sn.

constantes de desactivación ( $k_d$ ) se calcularon considerando un mecanismo de desactivación en paralelo de orden uno, tanto para la reacción superficial como para la desactivación<sup>12</sup>. No se observa una correlación clara entre la velocidad de reacción y el contenido de Pt, sin embargo se obtuvo un mínimo en la velocidad de reacción con el catalizador C (1% Pt). Los valores de la actividad por sitio (TOF) muestran un mínimo para los catalizadores B y C. La selectividad hacia isobutileno permanece constante en todo el intervalo de concentración de platino. Los valores más altos de la constante de desactivación se encontraron con los catalizadores A y D. Los resultados mas interesantes de la Tabla 8.2 son los que conciernen al mínimo en la actividad por sitio (TOF) obtenido con

Tabla 8.1  
Composición química y resultados de quimisorción de H<sub>2</sub>  
de los catalizadores bimetálicos Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Catalizador	Pt (% en peso)	Dispersion (%)	Diámetro de partícula (Å)
A	0.2	30	38
B	0.5	54	21
C	1.0	13	90
D	2.5	4	315

Tabla 8.2  
Actividad, selectividad y constantes de desactivación en  
la deshidrogenación de isobutano con los catalizadores  
Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Catalizador	$-r_{A0} \times 10^5$ (mol/g-s)	TOF (s <sup>-1</sup> )	S (mol %)	$k_d \times 10^3$ (min <sup>-1</sup> )
A	1.9	6.8	98	2.4
B	2.5	1.9	98	1.2
C	1.3	2.0	99	1.6
D	3.3	6.4	98	2.3

las muestras B y C (0.5-1% Pt). Por consiguiente, la reacción de deshidrogenación es función de la composición superficial, que, a su vez, está condicionada por la estructura del soporte. Como los valores del TOF son independientes del tamaño de partícula y como los catalizadores B y C están compuestos por partículas aleadas, los catalizadores de elevada dispersión deben contener partículas de Pt.

En la Fig. 8.5 se muestran los resultados de la conversión del n-heptano en función de la concentración de platino. La conversión tiende a aumentar a mayor contenido de Pt, pero el catalizador C no sigue esa tendencia. Esta conducta fué similar para las tres temperaturas de reacción y los catalizadores B,C y D fueron más sensibles a los cambios de actividad. El tolueno y muy pequeñas cantidades de parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> fueron los únicos productos detectados en todo el intervalo de temperatura estudiado. En la Tabla 8.3 se presenta la selectividad a tolueno a las tres temperaturas estudiadas. La elevada selectividad a tolueno se puede explicar como consecuencia del carácter no-ácido del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, por lo tanto, las reacciones de desintegración se inhiben. No se detectaron productos de isomerización debido a las elevadas temperaturas de reacción. La mayor selectividad a tolueno se obtuvo con el catalizador D (2.5 %Pt), y sólo una ligera variación en las selectividades se observó en el intervalo de 520-560°C. Como la deshidrociclización del n-heptano depende de la presencia de aleaciones y de la cantidad de partículas de Pt, el mecanismo de la reacción debe iniciarse con la deshidrogenación del alcano hacia un trieno conjugado (catalizada esta etapa por el metal), seguida de la ciclización térmica en fase gaseosa, como lo ha propuesto Davis<sup>13</sup>.

Puesto que en la deshidrogenación de isobutano como en la deshidrociclización del n-heptano, la mayor conversión se obtuvo con el catalizador de mayor contenido de Pt, hay que concluir que las dos reacciones requieren el mismo tipo de sitios.

#### CONCLUSIONES

El soporte mixto Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparado por coprecipitación de los hidróxidos de Al, Zn y Sn tiene la misma estructura

Tabla 8.3  
 Selectividad a tolueno (% mol) en la  
 deshidrociclización del n-heptano en función de la  
 temperatura de reacción.

T (°C)	CATALIZADORES			
	A	B	C	D
520	69	89	78	95
540	71	91	82	93
560	72	87	78	90

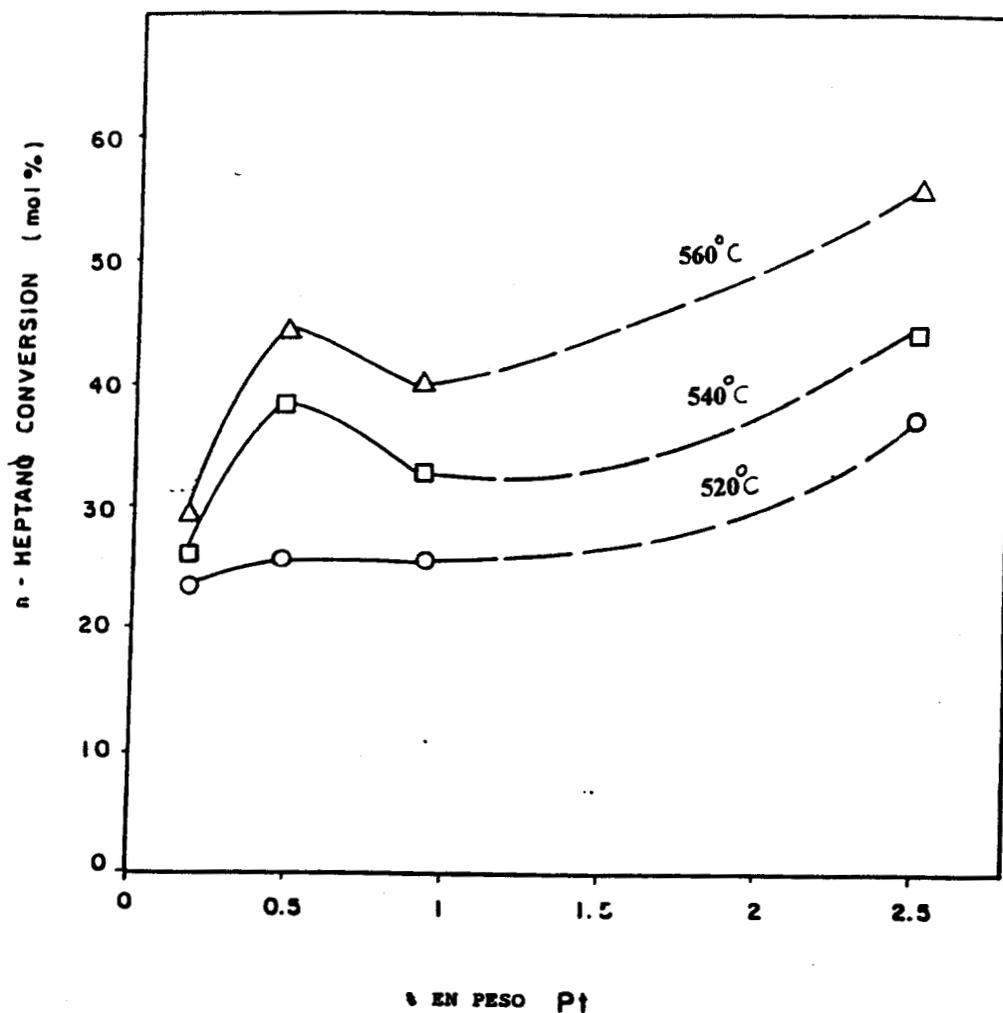


Fig. 8.5 Conversión del n-heptano en función del contenido de Pt a diferentes temperatura de reacción.

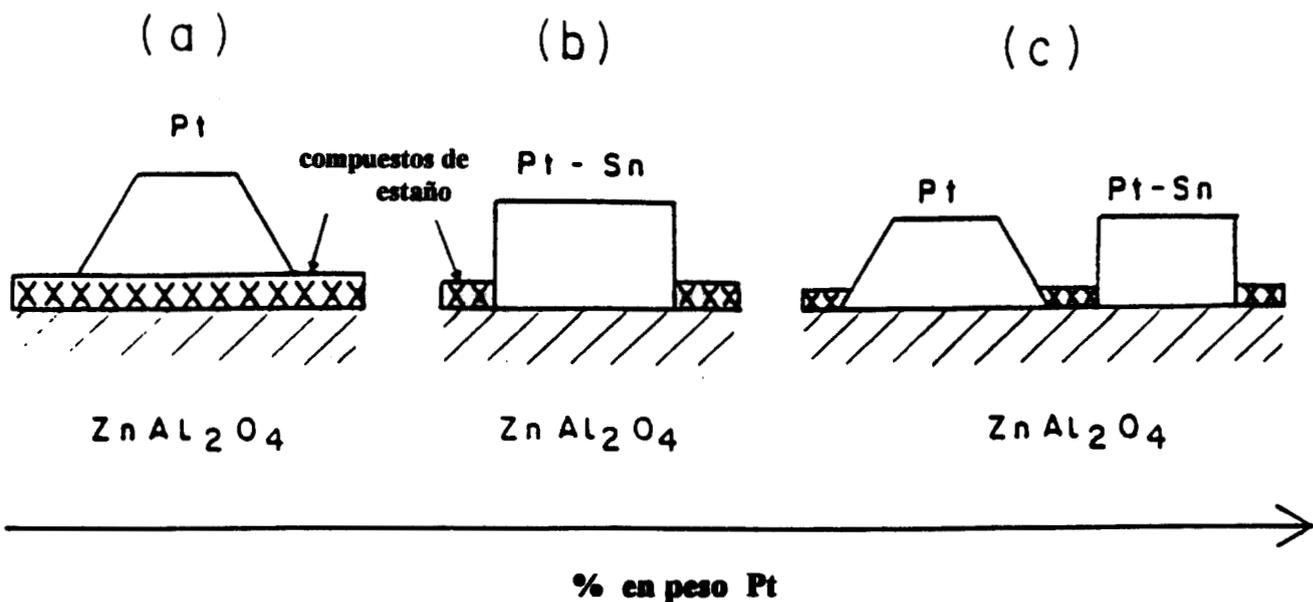


Fig. 8.6 Esquema que muestra la composición superficial de los catalizadores bimetalicos Pt-Sn después de la reducción a 550°C en función del contenido de Pt.

cristalográfica que el ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Cuando el Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se calcina a temperaturas elevadas (800°C), el estaño se distribuye como una capa delgada sobre la superficie del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, como se dedujo de los resultados de difracción de rayos-X.

La selectividad en las dos reacciones estudiadas no se altera al aumentar la dispersión del platino. La mayor interacción del Pt con el soporte se observó en el catalizador C. En los catalizadores reducidos se forman aleaciones PtSn. La conversión del n-heptano depende tanto de la temperatura de reacción como del contenido de metal. Los efectos fueron similares a los encontrados en la reacción de deshidrogenación.

Estas conclusiones se resumen en la Fig. 8.6, donde se presentan tres modelos. En los catalizadores de baja concentración de platino, se obtienen partículas de Pt dispersas, Fig. 8.6a; para elevados contenidos de metal se obtienen tanto partículas de metal, como aleaciones Pt-Sn, Fig. 8.6c; En el caso de concentraciones intermedias de Pt, las aleaciones de Pt-Sn son las únicas especies presentes, Fig. 8.6b. En todos los casos es probable que las partículas de platino o de aleación se encuentren sobre una capa de óxidos de estaño. Los catalizadores más activos serán aquellos donde se tenga la mayor cantidad de partículas libres de platino.

## BIBLIOGRAFIA

- 1 A.G. Walton "The formation and properties of precipitates", Interscience, Londres (1967).
- 2 D.C. Puxley, I.J. Kitchener, C. Komodranos y N.D. Parkyn , Proc. III Int. Symp. Prep. Catal., p. 237 (1983).
- 3 K. Morikawa , T. Shirasaki y M. Okada M., Adv. Catal., 20, 97 (1969).
- 4 J.R.H. Ross, M.C.F. Steel y A.J. Zeini-Isfahani , J. Catal., 52, 280, (1978).
- 5 R.B. Shalvoy, P.J. Rencroft y B.H. Davis, J. Catal., 56, 336 (1979).
- 6 S.J. Teichner , G.A. Nicolaon , M.A. Vicarini y G.E. Gardes, Adv. Colloid Interface Sci., 5, 245 (1976).
- 7 USA patent 4,032,434.
- 8 G. Meitzner, G.H. Via, F.W. Lytle, S.C. Fung y J.H. Sinfelt, J. Phys. Chem., 92, 2925 (1988).
- 9 B.A. Sexton, A.E. Hughes y K. Foger, J. Catal., 88, 466 (1984).
- 10 R. Srinivasan , L.A. Rice y B.H. Davis, J. Catal., 129, 257 (1991).
- 11 J.T. Koberstein, B. Morra y R.S. Stein, J. Appl. Cryst., 13, 34 (1980).
- 12 O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., Wiley, New York (1972).
- 13 B.H. Davis, Proc. 10th Int. Congr. Catal., 889 (1993).

## CAPITULO 9

### EFFECTO DEL TRATAMIENTO A TEMPERATURAS ELEVADAS CON H<sub>2</sub> SOBRE LOS SOPORTES ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Y Sn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Y LOS CATALIZADORES Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

#### 9.1 Introducción

Los soportes de catalizadores son generalmente óxidos metálicos, que deben ser estables en los tratamientos térmicos a elevadas temperaturas y en atmósferas oxidantes o reductoras<sup>1</sup>. La reactividad de los óxidos metálicos se inhibe o en algunos casos se promueve con la adición de metales de transición. El tratamiento con H<sub>2</sub> a temperaturas elevadas, puede eliminar los oxígenos de la red cristalina o bien el agente reductor puede alojarse en la red, formándose un nuevo compuesto. Este comportamiento depende de la presencia de defectos superficiales, de la orientación de los planos expuestos en la superficie, de la presencia de grupos hidróxilos, así como de la naturaleza química del óxido<sup>2</sup>.

La reducción puede iniciarse mediante spillover de H<sub>2</sub> y posteriormente por un proceso autocatalítico, en donde interviene el metal parcialmente reducido. Sin embargo, la reducción de los óxidos también se puede llevar a cabo en forma no catalítica, aumentando la temperatura de la reacción<sup>3</sup>.

El tratamiento reductivo con H<sub>2</sub> a temperaturas elevadas de los catalizadores de metales nobles soportados, ha servido para explicar la interacción química entre la fase activa y el soporte<sup>4-6</sup>. La interacción metal-soporte conduce a la formación de compuestos intermetálicos, a cambios en la estructura, en el tamaño y en la morfología de las partículas, además de favorecer el encapsulamiento o la decoración de la fase activa por el soporte<sup>7</sup>.

Los efectos más significativos de este fenómeno son la reducción en la adsorción de H<sub>2</sub> y CO, la disminución en la actividad catalítica (sobre todo en reacciones sensibles a la estructura) y en algunos casos una mayor actividad, así como variaciones de la selectividad en la reacción de hidrogenación del CO<sup>8</sup>.

Por ejemplo, en catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducidos en H<sub>2</sub> a

500°C se forman aleaciones Pt-Al, observándose una disminución en la adsorción de H<sub>2</sub> y de la actividad en reacciones de hidrogenólisis<sup>9</sup>. Un comportamiento similar se ha encontrado en catalizadores de Ni/SiO<sub>2</sub><sup>10</sup> y de Pt/SiO<sub>2</sub><sup>11</sup>.

Además, la reducción a temperatura elevada favorece la desactivación, que es más pronunciada en los catalizadores de Pt/TiO<sub>2</sub> que en los de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o en los de Pt/SiO<sub>2</sub><sup>12</sup>. En los catalizadores bimetalicos de Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>13</sup> y de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>14</sup>, por el tratamiento con H<sub>2</sub> a temperaturas altas, se forman aleaciones entre el platino y el promotor y la interacción entre el promotor y el soporte es fuerte.

En los catalizadores de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tratados en H<sub>2</sub> a 550°C, se ha detectado la interacción de las partículas del platino con el soporte, provocando una disminución de la actividad en la reacción de deshidrogenación del isobutano<sup>15-16</sup>. Sin embargo, también se ha probado que el ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como soporte de metales nobles inhibe la sinterización de la fase activa.

En el sistema Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, en el que el soporte se preparó por coprecipitación, después del tratamiento a 550°C, se encontraron aleaciones de Pt-Sn, además de la interacción de compuestos de estaño con el ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La actividad catalítica en la deshidrogenación del isobutano y en la conversión del n-heptano fue más sensible a la composición química de los catalizadores que al grado de dispersión<sup>17-18</sup>.

En el presente capítulo, se presentan las propiedades del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y del Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por coprecipitación y por sol-gel. Por impregnación con estaño se preparó también un soporte mixto Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para usarlo como muestra de referencia. Adicionalmente se investigaron los cambios estructurales que produce el tratamiento con H<sub>2</sub> a 550 y 800°C, en catalizadores bimetalicos Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y el efecto que tienen sobre la actividad catalítica.

## 9.2 Parte Experimental.

### 9.2.1 Síntesis de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y de Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### 9.2.1.1 Método de coprecipitación

Los soportes de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y de Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se prepararon por el

método de coprecipitación a pH variable, método que se describió en los capítulos 2 y 8 respectivamente. La relación atómica Al/Zn en las dos muestras se mantuvo constante e igual a 2.

#### 9.2.1.2 Método de sol-gel

El  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se preparó mediante la disolución de la cantidad requerida de tri-secbutóxido de aluminio en alcohol isopropílico (razón molar alcohol/alcóxido de 60), entonces, la mezcla se adicionó a un recipiente que contenía alcohol isopropílico a  $50^\circ\text{C}$  y con perfecta agitación. La mezcla se mantuvo en reflujo por una hora y posteriormente se le agregó una solución acuosa de nitrato de zinc, además de una alícuota de ácido nítrico concentrado. Las razones molares de agua/alcóxido y de ácido/alcóxido fueron de 30 y de 0.2 respectivamente. La mezcla resultante se mantuvo en reflujo hasta la gelación. El exceso de alcohol se eliminó por destilación a vacío. El gel obtenido se dejó en añejamiento 24 horas, se secó en vacío a  $110^\circ\text{C}$  8 horas y la calcinación se efectuó a  $800^\circ\text{C}$  8 horas.

El  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$  se sintetizó en forma similar que el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , el proceso de gelación se llevó a cabo agregando una mezcla de tetrabutyl-estaño, nitrato de zinc, alcohol isopropílico, ácido nítrico y agua a una mezcla de tri-secbutóxido de aluminio y alcohol isopropílico.

#### 9.2.1.3 Método de impregnación

El  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparado por coprecipitación (calcinado a  $800^\circ\text{C}$ ) se impregnó con una solución acuosa de cloruro estañoso, el agua se eliminó en un evaporador rotatorio, y posteriormente se calcinó a  $500^\circ\text{C}$  4 horas.

Todos los soportes preparados se trataron en un flujo de  $\text{H}_2$  seco a  $800^\circ\text{C}$  4 horas, con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### 9.2.2 Preparación de los catalizadores Pt/Sn- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

En la preparación de los catalizadores bimetalicos Pt/Sn- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se utilizaron tres soportes mixtos Sn- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparados por coprecipitación y con diferente contenido de estaño

(0.5, 1.6 y 3% en peso). Los catalizadores se prepararon por impregnación de los soportes con una solución alcohólica de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , el contenido de platino fué constante en las tres preparaciones (1% en peso, nominal). La calcinación se llevó a cabo a  $500^\circ\text{C}$  4 horas en flujo de aire. La reducción se efectuó en flujo de  $\text{H}_2$  seco, a  $550^\circ\text{C}$  y a  $800^\circ\text{C}$  4 horas.

### 9.2.3 Caracterización

La composición química se determinó por absorción atómica. El área superficial, volumen de poro y la distribución del tamaño de los poros se obtuvo por adsorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  (Micromeritics ASAP-2000). Los análisis térmico gravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) se llevaron a cabo en flujo de aire con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  (TGS-2 y DTA-1700 de Perkin Elmer).

La identificación de compuestos se llevó a cabo por difracción de rayos-X, empleando la radiación  $\text{CuK}\alpha$ . En algunos casos los sólidos se mezclaron con un estándar interno ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y se utilizó la posición correcta de los picos de difracción para obtener el parámetro de la celda unitaria. Los termodifractogramas se obtuvieron in situ en una cámara de temperatura programada ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ), en atmósfera de aire desde 25 hasta  $800^\circ\text{C}$ . El equipo utilizado fue un difractómetro Siemens D-500.

Las imágenes de microscopía de barrido del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se obtuvieron en un microscopio JEOL (JSM-85 CF) con ventanas de Si-Li. Los catalizadores bimetalicos Pt/Sn- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se analizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HRTEM). En el primer caso se utilizó un equipo JEOL 100 CX y en el segundo un JEOL 4000 CX equipado con una pieza polar con  $\text{Cs} = 1.0 \text{ mm}$ . Las muestras se molieron en un mortero de ágata y se dispersaron en agua destilada en un baño de ultrasonido, posteriormente se depositaron algunas gotas sobre una placa de cobre (de 200 mallas) cubierta con una película de grafito.

Las mediciones de la quimisorción de  $\text{H}_2$  se efectuaron en un equipo volumétrico a  $25^\circ\text{C}$ .

### 9.2.4 Reacciones químicas de prueba

Se probaron dos reacciones, una muy sensible a las especies metálicas (deshidrogenación de isobutano) y la otra, sensible al tamaño de partícula entre otras características (deshidrociclización de n-heptano).

La deshidrogenación de isobutano se estudió en un microrreactor convencional de flujo continuo (régimen diferencial), operado a 550°C y a presión atmosférica. Se utilizaron 100 mg de catalizador y un flujo volumétrico total de 80 ml/min, con una relación molar de H<sub>2</sub>/iC<sub>4</sub> de 1/1.

La deshidrociclización de n-heptano se llevó a cabo en un reactor integral operado a presión atmosférica. Se empleó un flujo de H<sub>2</sub> de 2 l/h saturado con 33 mmHg de n-heptano para obtener una relación molar H<sub>2</sub>/nC<sub>7</sub> de 17. La cantidad de catalizador utilizada fue de 0.2 g.

### 9.3 RESULTADOS Y DISCUSION

#### 9.3.1 Muestras preparadas por coprecipitación (soportes ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

##### 9.3.1.1 Tratamiento en aire a 800°C

En la Fig. 9.1 se muestran los resultados del TGA del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y del Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. No se observa ningún efecto significativo por la adición de estaño al ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La pérdida de peso final para el ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fué de 31%, mientras que para el Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de 26%, en el intervalo de temperatura que va de 25°C hasta 940°C. En ambas muestras se puede apreciar un pico agudo de pérdida de peso en el intervalo de 25 hasta 400°C, que se atribuye a la eliminación de agua y de nitratos residuales. La pérdida de peso a una temperatura superior a 400°C se interpreta como un proceso de deshidroxilación, durante el cual se inicia la formación de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Las curvas del DTA se presentan en la Fig. 9.1. En el caso del aluminato de zinc, se observa un amplio pico endotérmico que se inicia a temperatura ambiente y se termina en 380°C, lo que confirma las asignaciones de pérdida de peso observadas en el TGA. Para el Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la curva del DTA presenta un pico endotérmico menos pronunciado que el del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pero en el mismo intervalo de temperatura. Probablemente, los precursores del Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> retienen

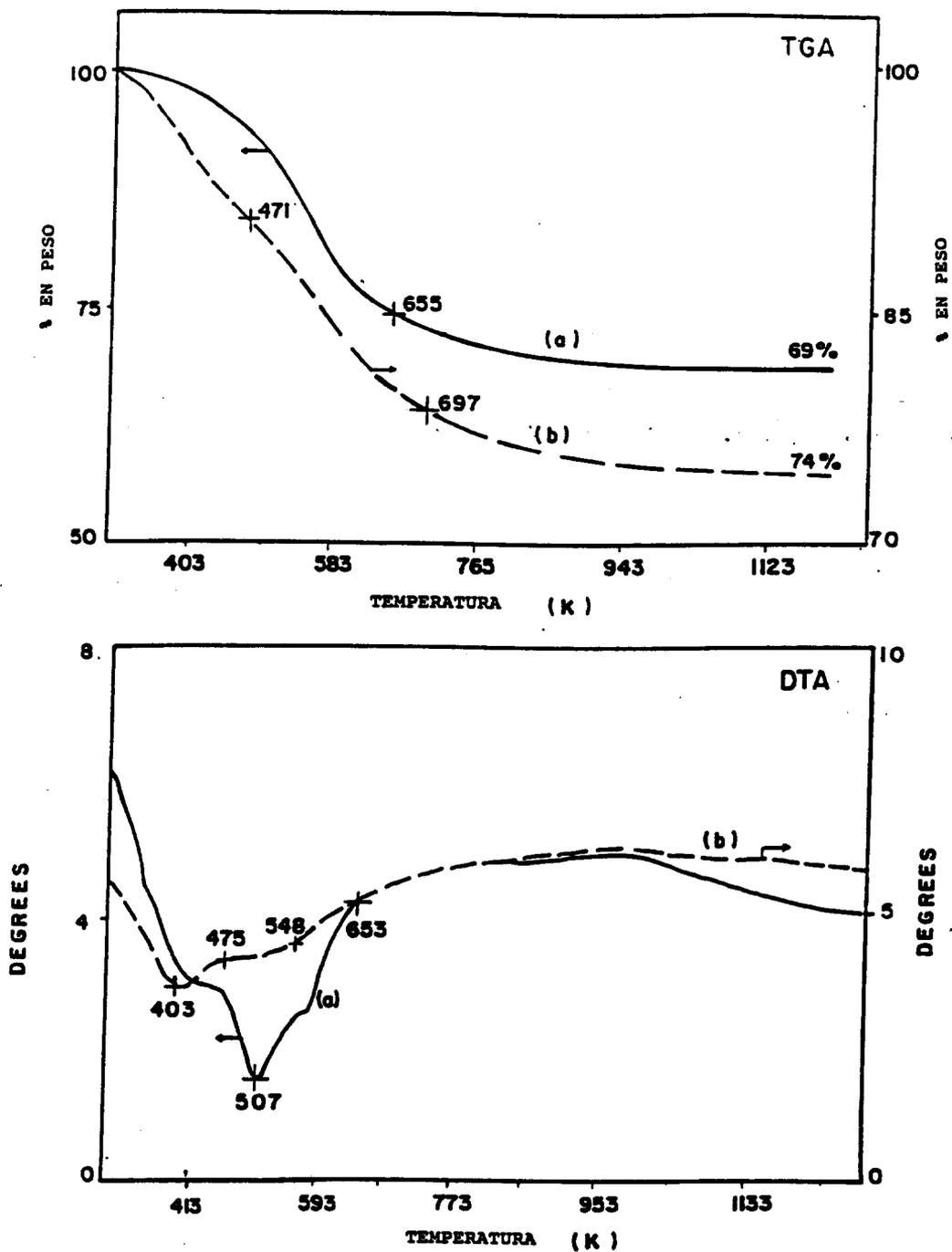


Fig. 9.1 Resultados del análisis térmico gravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) de las muestras coprecipitadas: (a)  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y (b)  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$ .

más agua que el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

En la Tabla 9.1 se muestran los resultados de las medidas de área superficial (A.S.), de volumen de poro (V.P.) y de diámetro promedio de poro (D.P.P) del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y del  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$ . Se puede observar que la adición de estaño al  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  aumenta al doble el área superficial.

Los patrones de difracción de las muestras calcinadas de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y de  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$ , sólo presentan los picos de la estructura espinela del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . En la Fig. 9.2 se muestra el termodifractograma medido desde la temperatura ambiente hasta  $800^\circ\text{C}$ . Los picos bien definidos en  $2\theta = 40.5^\circ$ ,  $47.1^\circ$  y  $68.9^\circ$  se deben a las reflexiones generadas por el portamuestras de Pt-Rh y se pueden considerar como una referencia. Aparecen compuestos cristalinos desde la temperatura ambiente hasta  $100^\circ\text{C}$  correspondientes a hidroxinitratos de Al y de  $\text{Zn}^{2,1}$  los que se descomponen entre  $200$  y  $400^\circ\text{C}$ . Esta transición se registra por la pérdida de peso que ocurre alrededor de  $400^\circ\text{C}$  (en el TGA). A temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$ , se inicia la formación del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , que debe ser por la descomposición de los compuestos amorfos hidroxilados de Al-Zn, tal y como se mencionó en el capítulo 2. Esta reacción se lleva a cabo a bajas temperaturas ( $400^\circ\text{C}$ ), pero la estructura cristalina espinela sólo se obtiene a  $800^\circ\text{C}$ , lo que da lugar a una baja área superficial y a un bajo valor del volumen de poro. El  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$  mostró la misma conducta térmica que el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , pero los precursores del  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$  no están bien definidos. La reacción en estado sólido que produce el  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$  empieza a la misma temperatura ( $400^\circ\text{C}$ ) que, en la muestra sin estaño.

#### 9.3.1.2 Tratamiento en $\text{H}_2$ a $800^\circ\text{C}$

En la Fig. 9.3 se muestran los patrones de difracción del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y del  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$  tratados en  $\text{H}_2$  a  $800^\circ\text{C}$ . Se pueden observar varias diferencias entre las muestras calcinadas y reducidas de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ : primera, la reflexión (331) en  $d = 1.84 \text{ \AA}$ , no aparece en la muestra reducida. Segunda, en la muestra reducida, aparece un pico pequeño en  $d = 2.28 \text{ \AA}$  que se atribuye al compuesto  $\text{Al}_{0.71} \text{Zn}_{0.29}$ . Tercera, el tamaño de la celda unitaria cambia ( $a_0 = 7.95 \text{ \AA}$ )

Tabla 9.1

Resultados de fisisorción de N<sub>2</sub> del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y del Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por coprecipitación y calcinados a 800°C.

	A <sub>2</sub> S. (m <sup>2</sup> /g)	V.P. (ml/g)	D.P.P. (Å)
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	20	0.137	250
Sn-ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	39	0.187	191

Tabla 9.2

Resultados de fisisorción de N<sub>2</sub> del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y del Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por el método sol-gel y calcinados a 800°C.

	A <sub>2</sub> S. (m <sup>2</sup> /g)	V.P. (ml/g)	D.P.P. (Å)
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50	0.320	256
Sn-ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90	0.612	200

A.S.= Area superficial

V.P.= Volumen de poro

D.P.P.= Diámetro promedio de poro

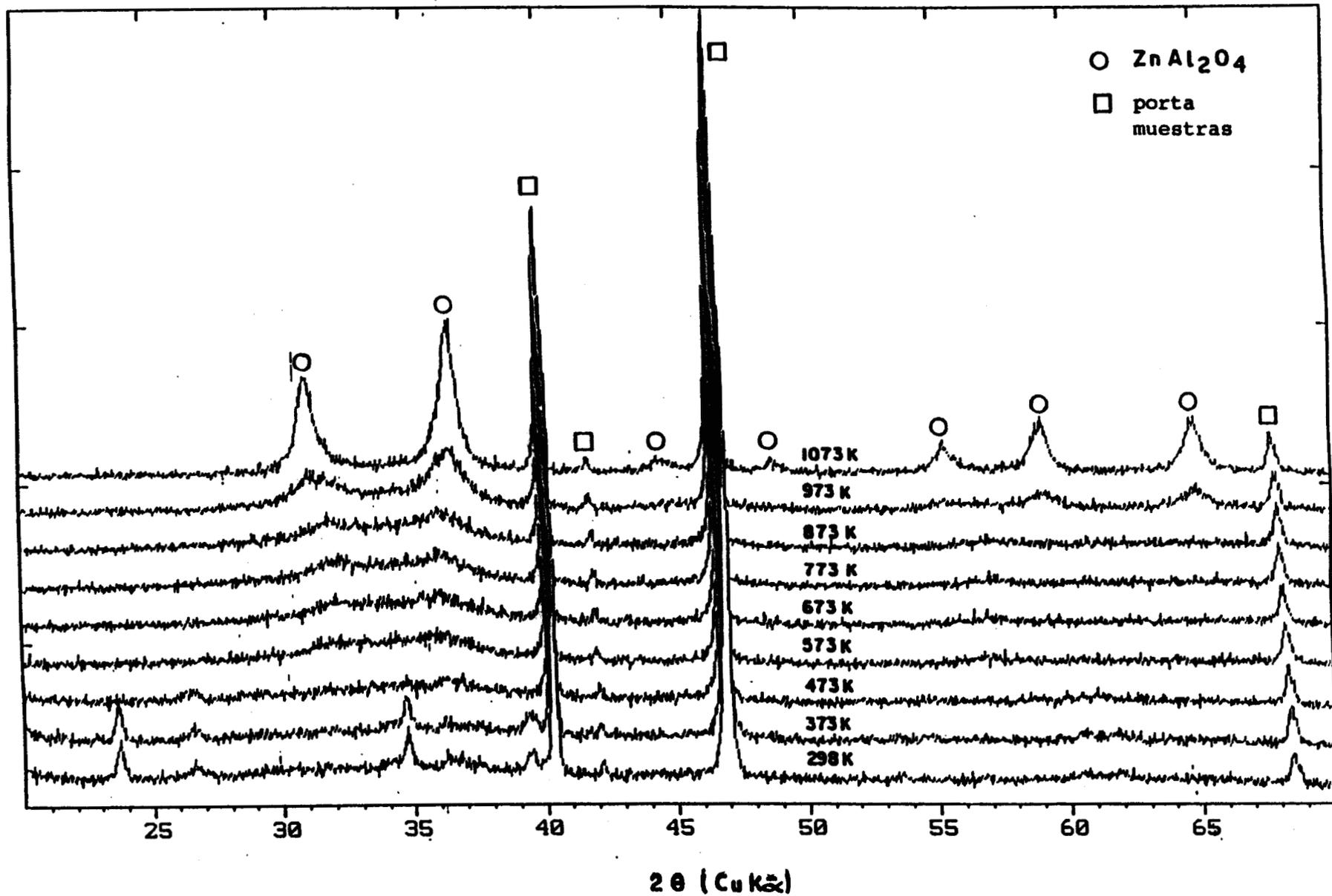


Fig. 9.2 Termodifractogramas del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparado por coprecipitación.

comparado con el de la muestra calcinada de ( $a_0=8.08 \text{ \AA}$ ). En el aluminato estañado  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$ , de nueva cuenta, como en la muestra calcinada, sólo se obtiene la estructura espinela del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Después de la etapa de reducción de esta muestra, se observó a la salida del reactor una película de color grisáceo, se tomó una muestra de esta sección del reactor, y se analizó por difracción de rayos-X, detectándose una mezcla de  $\text{ZnO}$  y  $\text{SnO}_2$ .

En el aluminato de zinc tratado en  $\text{H}_2$  a  $800^\circ\text{C}$ , la reflexión (331) desaparece, lo que se puede interpretar como una orientación preferencial del aluminato después del tratamiento, por lo que la morfología de los cristales seguramente varía. Esta conclusión se confirma al medir las intensidades relativas de los picos de difracción. En la muestra calcinada, Fig. 9.3a, la razón entre las intensidades relativas  $I_{(220)}/I_{(331)} = 0.71$ , pero en la muestra reducida  $I_{(220)}/I_{(331)} = 0.48$ . Probablemente el  $\text{H}_2$  sigue fronteras de grano en ciertas direcciones cristalográficas y reacciona con el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  produciendo  $\text{Al}_{0.71}\text{Zn}_{0.29}$ . En el  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$ , tanto la estructura espinela como la morfología se mantienen a pesar de la reacción superficial entre el  $\text{H}_2$  y el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  produciendo  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , la espinela resultante debe tener por lo tanto una deficiencia de zinc. La adición de estaño evita, entonces, una drástica reducción del volumen del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y tiende a estabilizarlo.

En la Fig. 9.4 se muestran las imágenes de microscopía de barrido del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparado por coprecipitación y reducido en  $\text{H}_2$  a  $800^\circ\text{C}$ . Se pueden observar agregados de partículas del orden de  $1 \mu$ , y partículas irregulares, cuyo tamaño promedio de partícula es del orden de  $0.3 \mu$ .

El efecto del tratamiento con  $\text{H}_2$  del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se puede resumir en tres puntos: i) aparentemente el  $\text{H}_2$  reacciona con las partículas grandes del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , obteniéndose una disminución preferente en ciertas direcciones del tamaño de partícula, ii) el  $\text{H}_2$  puede modificar la composición de la red del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  provocando la formación de nuevos compuestos, por ejemplo,  $\text{Al}_{0.71}\text{Zn}_{0.29}$  y iii) el  $\text{H}_2$  elimina los oxígenos superficiales de la red cristalina del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  formando agua.

En el  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$ , la estructura espinela se mantiene, el  $\text{H}_2$  reacciona principalmente con las partículas de  $\text{SnO}_2$  superficial y

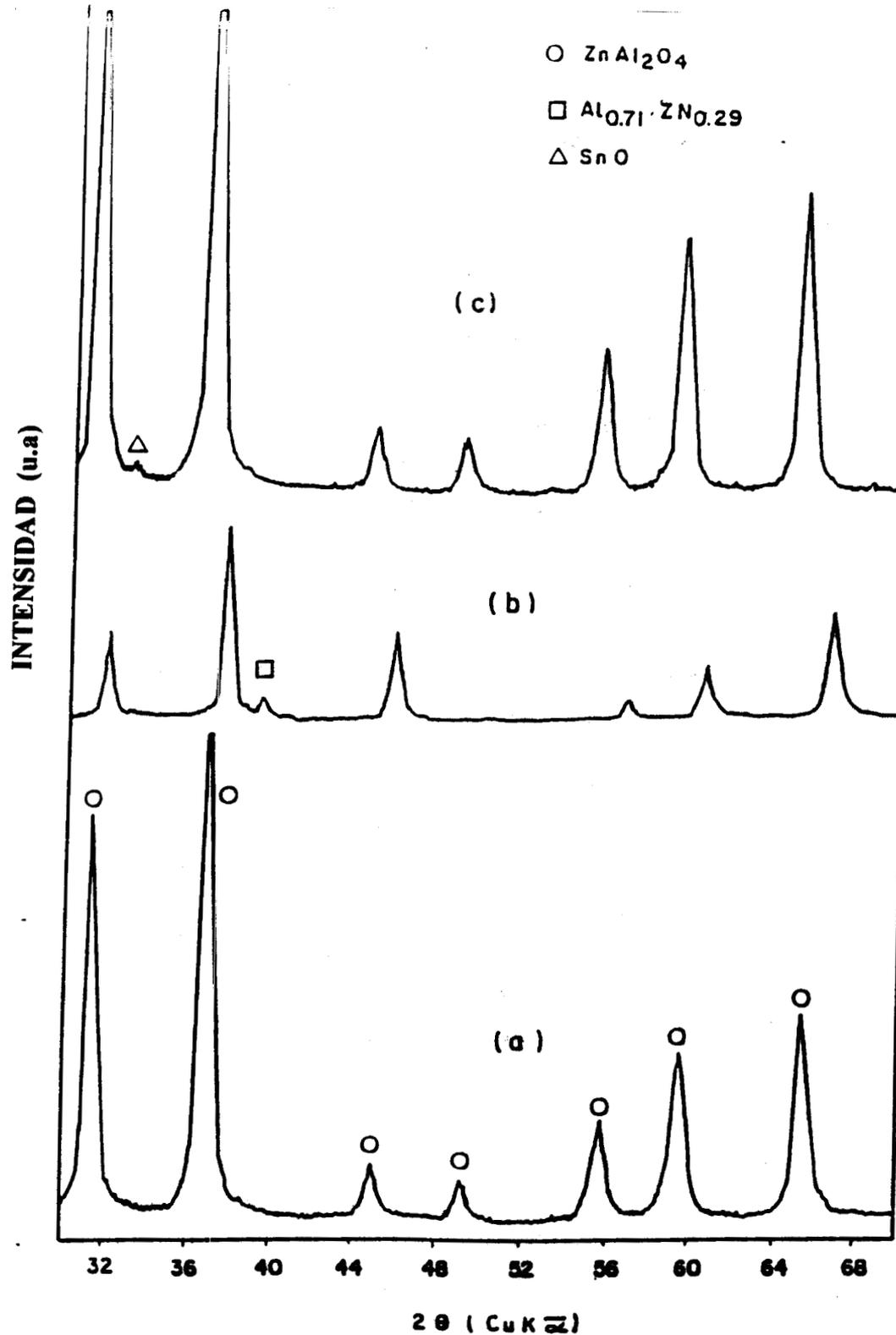


Fig. 9.3 Patrones de difracción de rayos-X de:  
 (a)  $ZnAl_2O_4$  coprecipitado y calcinado a  $800^\circ C$ .  
 (b)  $ZnAl_2O_4$  coprecipitado, calcinado a  $800^\circ C$  y reducido a  $800^\circ C$ .  
 (c)  $Sn-ZnAl_2O_4$  coprecipitado, calcinado a  $800^\circ C$  y reducido a  $800^\circ C$ .

después con el volumen del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , segregándose  $\text{ZnO}$ .

### 9.3.2 Muestras preparadas por sol-gel (soportes $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ y $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$ )

#### 9.3.2.1 Tratamiento en aire a $800^\circ\text{C}$

Los resultados presentados en la Fig. 9.5 corresponden a las curvas del TGA y DTA del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparado por sol-gel. En la curva del TGA (Fig. 9.5a), son tres las zonas de pérdida de peso: la primera de temperatura ambiente hasta  $110^\circ\text{C}$  la cual corresponde a la eliminación de la humedad de la muestra; la segunda, en el intervalo de  $210$  a  $340^\circ\text{C}$ , que se puede atribuir a la pérdida de agua de cristalización del hidrato de Al-Zn y la última, entre  $340$  y  $800^\circ\text{C}$  se puede asignar a la eliminación del alcóxido de Al y nitratos residuales, además de la deshidroxilación. La pérdida total de peso a  $800^\circ\text{C}$  fué de 49.5%. En la curva del DTA del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparado por sol-gel, (Fig. 9.5b), se observan dos picos endotérmicos bien definidos entre  $60$  y  $200^\circ\text{C}$  y entre  $200$  y  $340^\circ\text{C}$ .

En la tabla 9.2 se muestran los resultados de fisisorción de  $\text{N}_2$  correspondientes al  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y al  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$ . Al igual que en las muestras preparadas por coprecipitación, la adición de estaño aumenta el área superficial y el volumen de poro, aproximadamente al doble de los valores del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

En la Fig. 9.6 se presenta el termodifractograma del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  en el intervalo de  $25$  a  $800^\circ\text{C}$ . Si se compara con la Fig. 9.2, la composición y la cristalinidad de los materiales iniciales es diferente. En efecto, a temperatura ambiente la estructura del precursor es similar a la de una hidrotalcita  $\text{Al-Zn}^{19-20}$ . Al aumentar la temperatura, se pierde el orden y se obtienen compuestos microcristalinos y amorfos en ambos casos (coprecipitación y sol-gel), de tal forma que a  $500^\circ\text{C}$  los difractogramas en ambas muestras son iguales, y la estructura obtenida es microcristalina. Sin embargo a  $700^\circ\text{C}$ , en la muestra preparada por coprecipitación, el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  no cristaliza completamente, lo que sí sucede en la muestra preparada por sol-gel, aunque el tamaño de cristal debe ser pequeño, ya que los picos de difracción están ensanchados.

Se determinó el parámetro de la celda unitaria del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

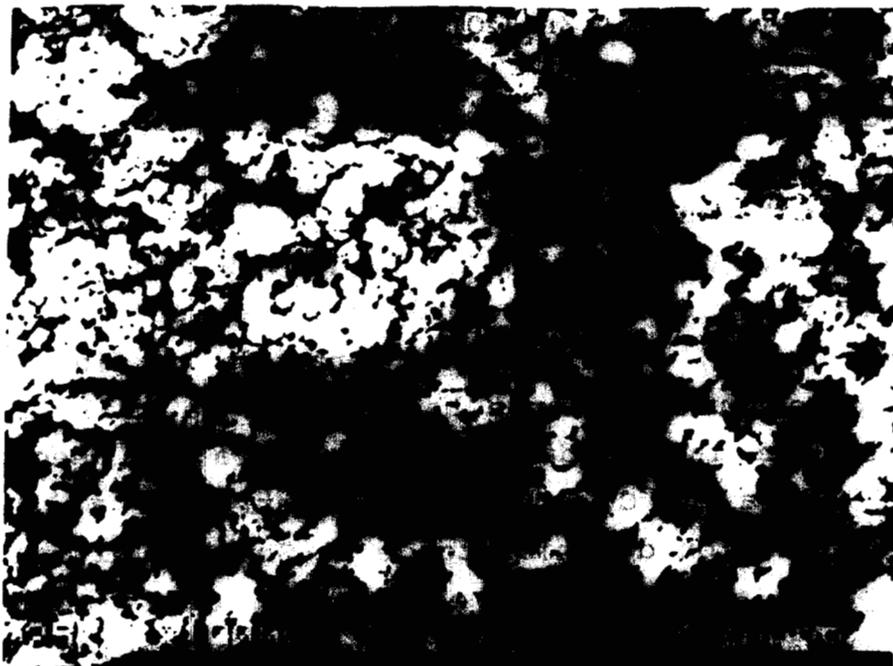


Fig. 9.4 Imagen de microscopía de barrido del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparado por coprecipitación, calcinado a  $800^\circ\text{C}$  y reducido a  $800^\circ\text{C}$ .

sol-gel calcinado a  $800^\circ\text{C}$  ( $a_0 = 8.08 \text{ \AA}$ ) y resultó igual al de la muestra preparada por coprecipitación. En el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparado por sol-gel, el precursor es cristalino y probablemente el mecanismo de formación del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sea distinto al del método de coprecipitación, ya que se requiere una menor temperatura de cristalización, además de que la textura, después de la calcinación es diferente.

#### 9.3.2.2 Tratamiento en $\text{H}_2$ a $800^\circ\text{C}$

En la Fig. 9.7 se muestran los patrones de difracción del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y del  $\text{Sn-ZnAl}_2\text{O}_4$  tratados en  $\text{H}_2$  a  $800^\circ\text{C}$ . En el caso del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  los picos están ensanchados y son dobles, este efecto se observa claramente en ángulos grandes. No se detectó óxido de zinc libre, pero en  $d=2.32 \text{ \AA}$  se observó un pico pequeño que se atribuyó al compuesto  $\text{Al}_{0.71}\text{Zn}_{0.29}$ . En el aluminato con estaño, la estructura del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se mantiene y la cantidad de  $\text{ZnO}$  contenida

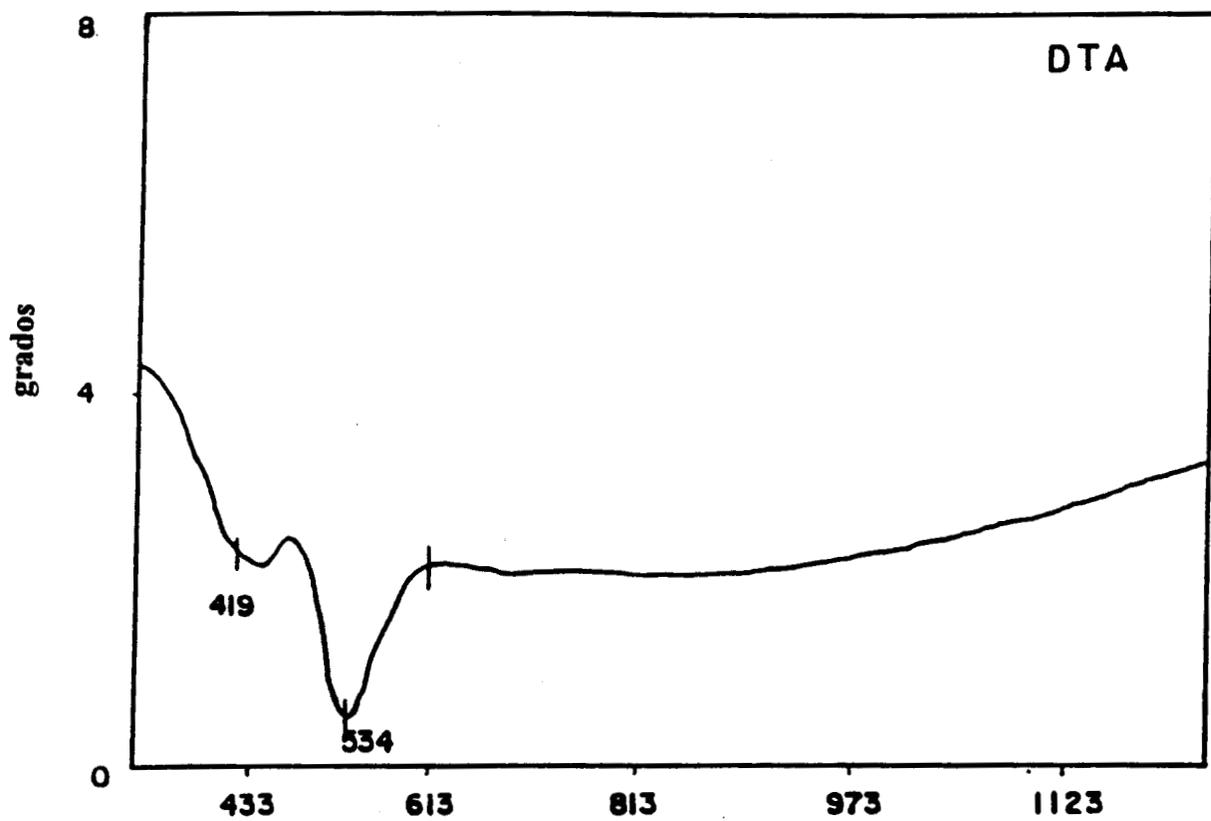
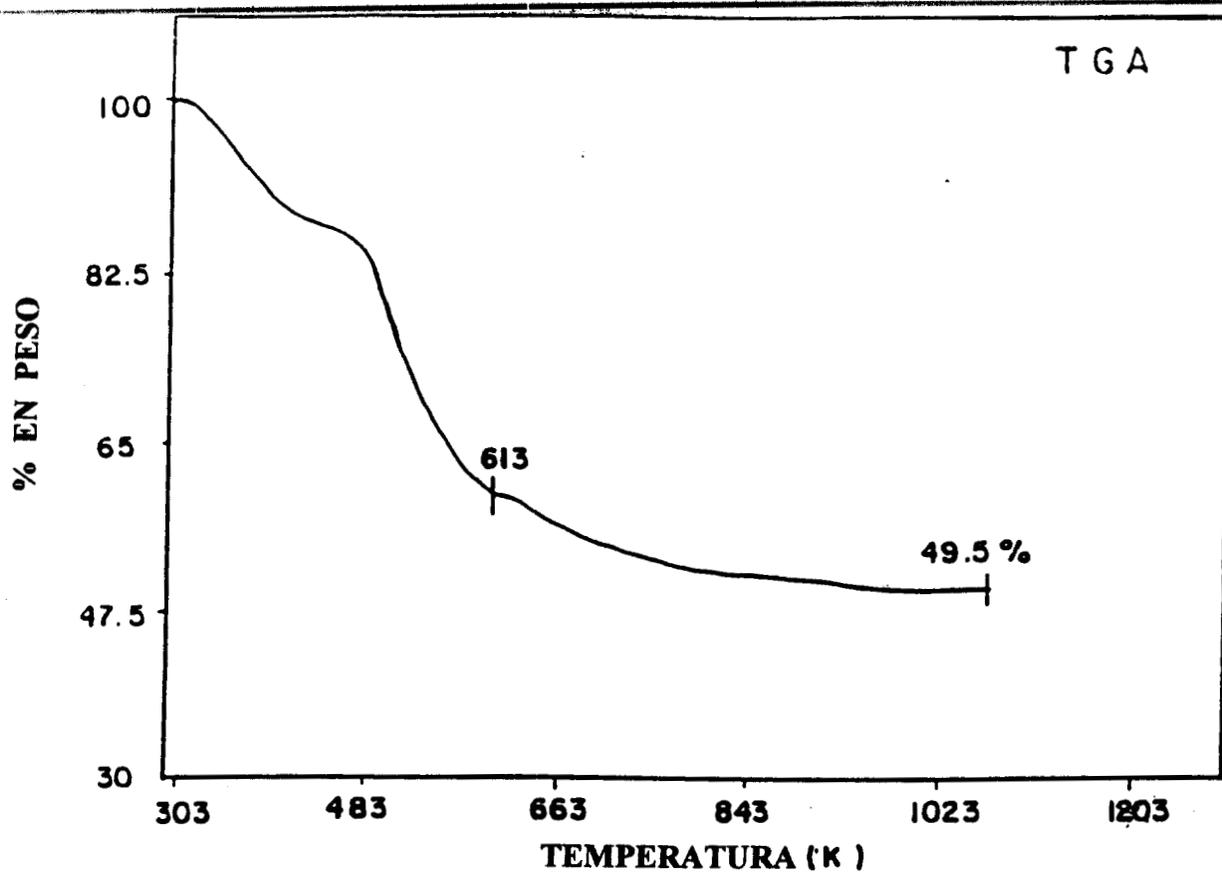


Fig. 9.5 Resultados del análisis térmico gravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) del  $ZnAl_2O_4$  preparado por el método sol-gel.

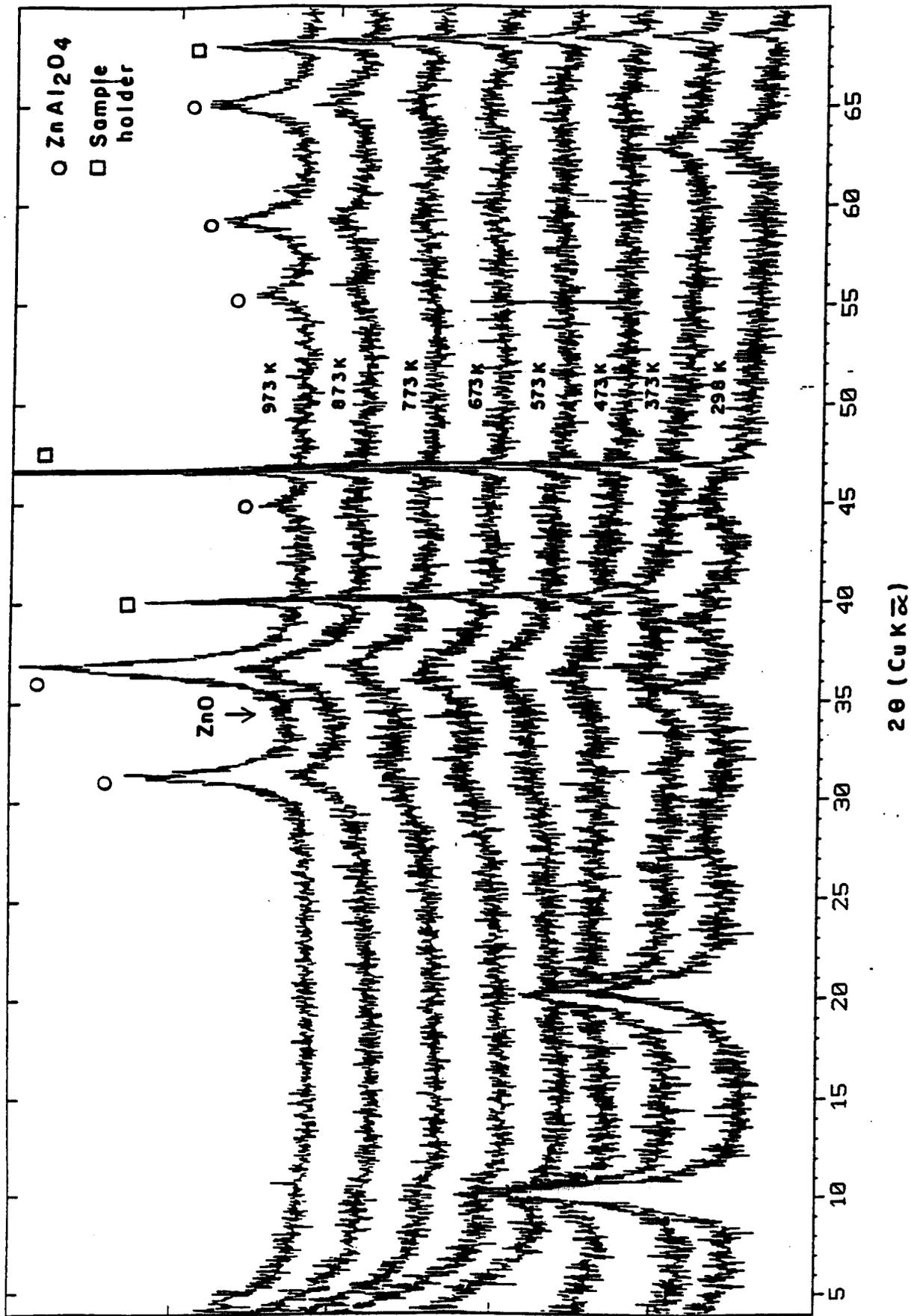


Fig. 9.6 Termodifractogramas del  $ZnAl_2O_4$  preparado por el método sol-gel.

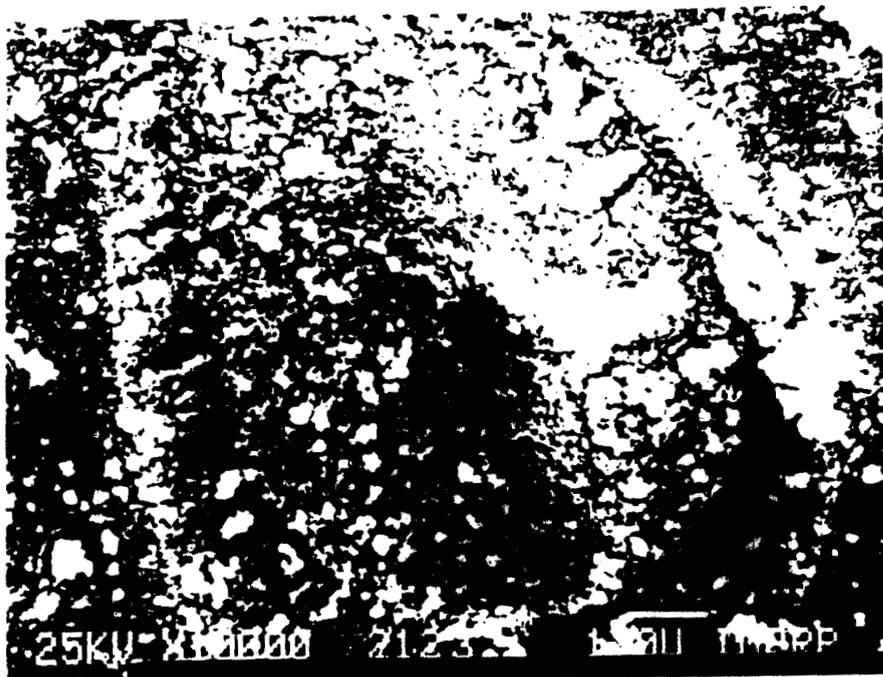


Fig.9.8 Imagen de microscopía de barrido del  $ZnAl_2O_4$  preparado por el método sol-gel, calcinado y reducido a  $800^\circ C$ .

en la muestra calcinada se eliminó. En la Fig. 9.8 se presenta la imagen de microscopía de barrido del  $ZnAl_2O_4$ , calcinado y reducido a  $800^\circ C$ . Si se compara esta micrografía con la del  $ZnAl_2O_4$  obtenido por coprecipitación (Fig. 9.4) se observan las siguientes diferencias. Primero, el tamaño de partícula es del orden de  $0.1 \mu$  y segundo los agregados de partículas son escasos.

### 9.3.3 Muestra de $Sn-ZnAl_2O_4$ preparada por impregnación

#### 9.3.3.1 Tratamiento en $H_2$ a $800^\circ C$

En la Fig. 9.9 se muestra el patrón de difracción del  $ZnAl_2O_4$  impregnado con 1.5% de estaño, calcinado a  $500^\circ C$ , y reducido en  $H_2$  a  $800^\circ C$ . Se observan picos ensanchados y dobles. La estructura espinela se mantiene, y sólo se observa como en los casos anteriores el compuesto  $Al_{0.71}Zn_{0.29}$ . Después de la etapa de reducción, se detectó  $SnO_2$  en el efluente del reactor. Al parecer el estaño interacciona más débilmente con el soporte en comparación con las otras preparaciones. Todo el estaño se debe reducir y sólo después se produce un ataque reductor sobre el  $ZnAl_2O_4$ .

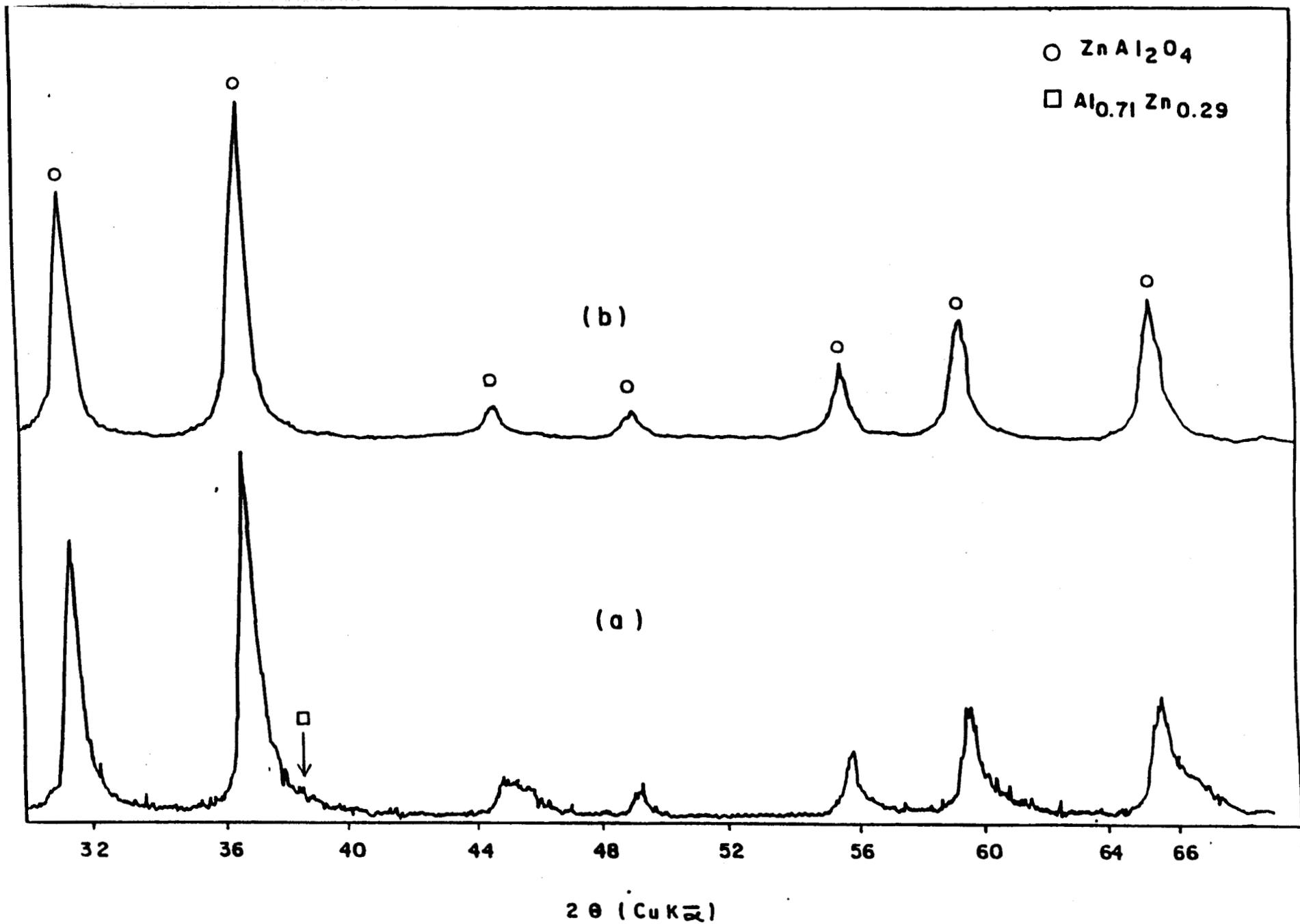


Fig. 9.7 Patrones de difracción de rayos-X de las muestras preparadas por el método sol-gel, calcinadas y reducidas a 800°C:  
(a) ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y (b) Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

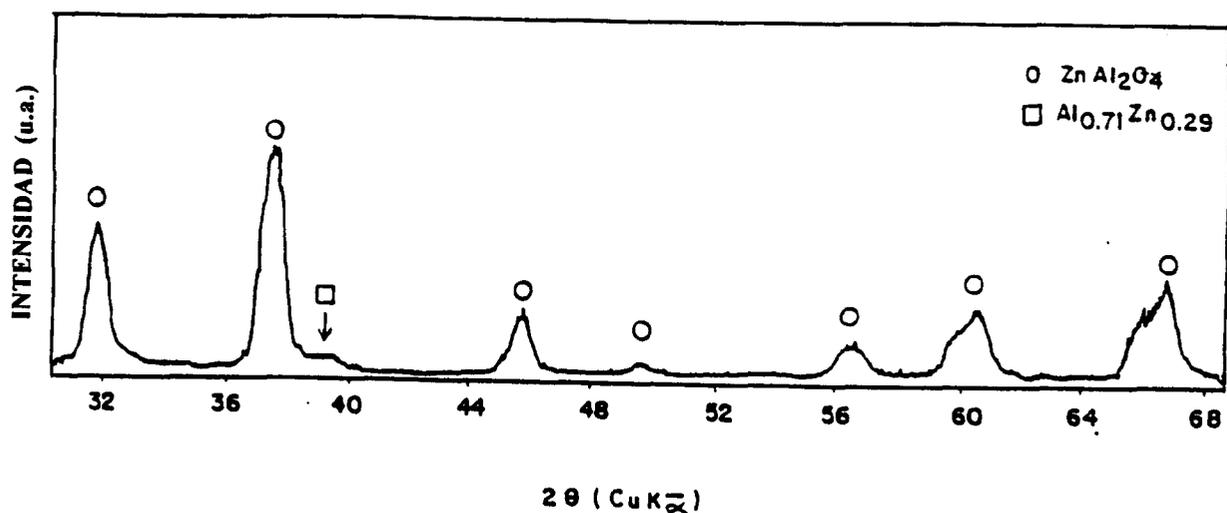


Fig. 9.9 Patrón de difracción de rayos-X del  $ZnAl_2O_4$  preparado por impregnación con estaño, calcinada a  $500^\circ C$  y reducida a  $800^\circ C$

#### 9.3.4 Catalizadores bimetálicos Pt/Sn- $ZnAl_2O_4$

##### 9.3.4.1 Composición química y características texturales de los soportes empleados

En la Tabla 9.3 se presentan los resultados de composición química, de área superficial (A.S.) y de volumen de poro (V.P.) de las tres muestras de Sn- $ZnAl_2O_4$  preparadas por coprecipitación. En todas las preparaciones se observa un exceso de aluminio, con respecto al estequiométrico, para formar el aluminato de zinc. Esta deficiencia de zinc, se puede explicar por la variación en el pH durante la coprecipitación, ya que al sintetizar estos materiales a pH constante, la composición nominal es la misma que la real (Cap. 2).

El área superficial aumenta ligeramente al aumentar el contenido de estaño, sin embargo estos valores representan el doble de los encontrados para el aluminato de zinc sin estaño. Esto se podría atribuir al exceso de aluminio que quizás forme

**Tabla 9.3**  
**Composición química y propiedades texturales de los soportes**  
**Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por coprecipitación**  
**y calcinados a 800°C.**

Muestra	% en peso			rel. atómica	A.S.	V.P.
	Al	Zn	Sn	Al/Zn	m <sup>2</sup> /g	ml/g
0.5 % Sn	33.8	30.6	0.5	2.7	42	0.267
1.6 % Sn	33.3	28.1	1.6	2.9	39	0.187
3.0 % Sn	34.1	29.5	3.0	2.8	48	0.186

**Tabla 9.4**  
**Resultados de quimisorción de H<sub>2</sub> de los catalizadores**  
**bimetálicos Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reducidos a 550 y 800°C.**

Catalizador	μmol H <sub>2</sub> /g		% Dispersión		dp (Å)	
	550°C	800°C	550°C	800°C	550°C	800°C
1%Pt-0.5%Sn	7.16	4.60	33	21	34	53
1%Pt-1.6%Sn	3.13	2.66	13	11	90	100
1%Pt-3.0%Sn	6.04	3.41	47	27	24	43

dp = tamaño de partícula

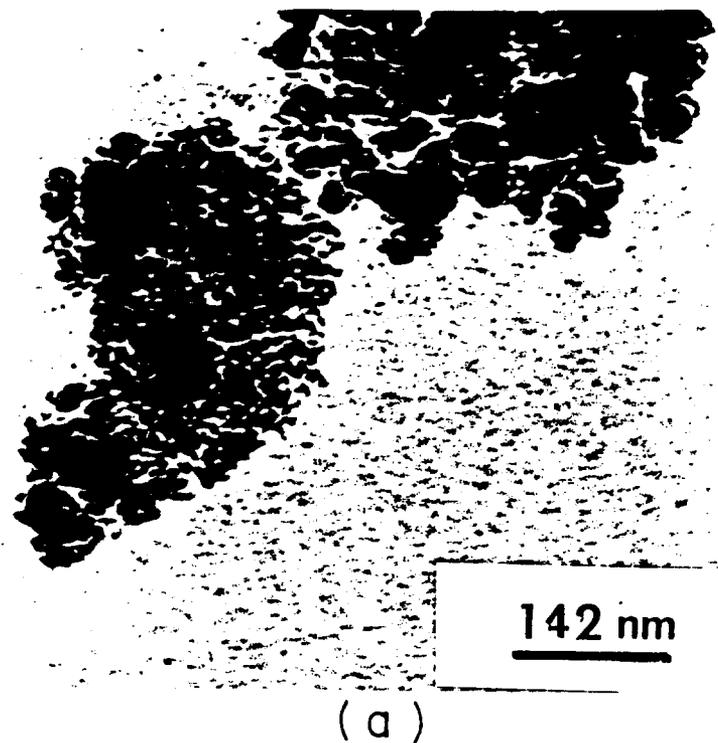


Fig. 9.10 Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) obtenidas con el catalizador de 1%Pt-1.6%Sn reducidas a 800°C. (a) campo claro y (b) campo oscuro.

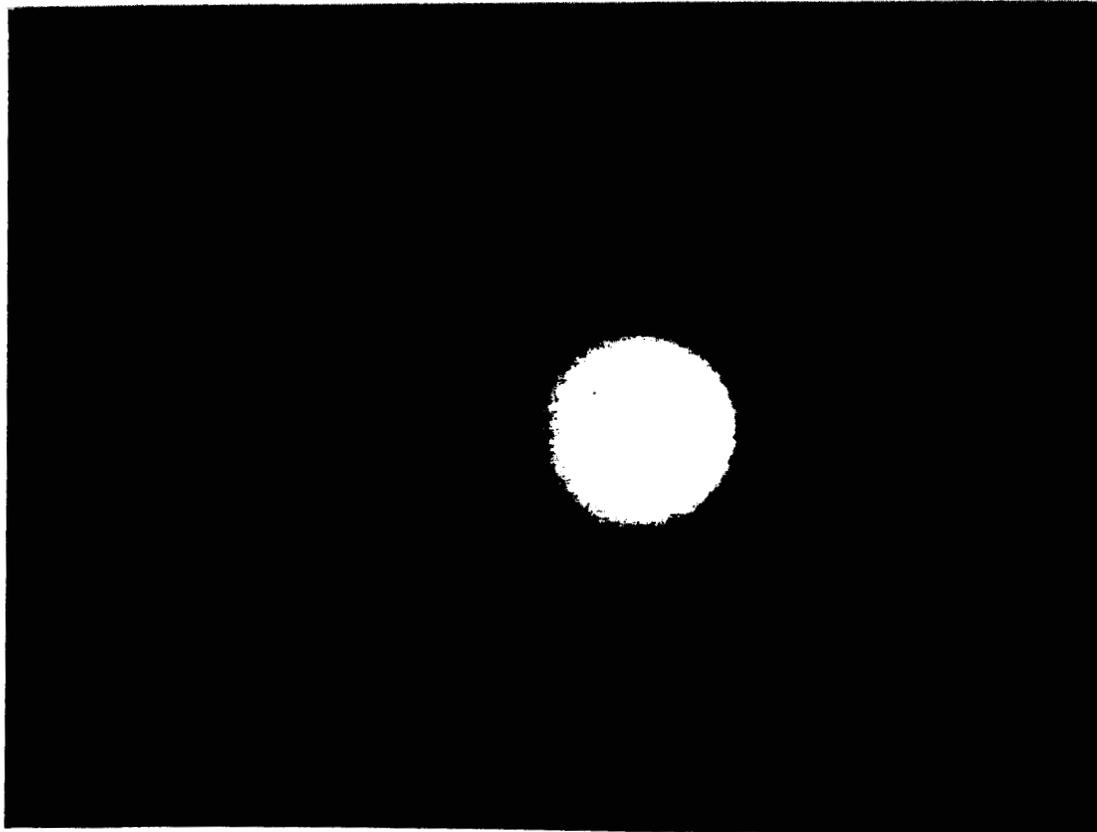


Fig. 9.11 Patrones de difracción electrónica de área selecta (SAED) de una partícula de la Fig. 9.10, mostrando la refelexión (311) del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

alúmina o bien a los los compuestos de estaño (no detectados por difracción de rayos-X).

#### 9.3.4.2 TEM/HRTEM

En los tres catalizadores analizados por TEM, en las imágenes de campo claro, se observaron racimos de cristalitas como se muestra en la Fig. 9.10a. No se detectaron partículas metálicas por esta técnica. En las imágenes de campo oscuro se observaron partículas pequeñas de forma redondeada, que se señalan en la Fig.9.10b. En la Fig.9.11 se muestra el patrón de difracción electrónica de área selecta (SAED de Selected area electron diffraction) de una zona de la Fig. 9.10a. No se encontraron reflexiones características de compuestos que no fueran  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

La Fig.9.12 es una imagen de HRTEM de la muestra con 1%Pt-1.6%Sn en la que se observan claramente las diferentes orientaciones de la estructura cristalina del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Se

Fig. 9.12 Imagen de microscopia electrónica de alta resolución del catalizador bimetálico 1%Pt-1.6%Sn reducido a 800°C.





Fig. 9.13 Imagen de potencial proyectado obtenida por HRTEM del catalizador bimetalico 1%Pt-0.5%Sn reducido a 800°C.

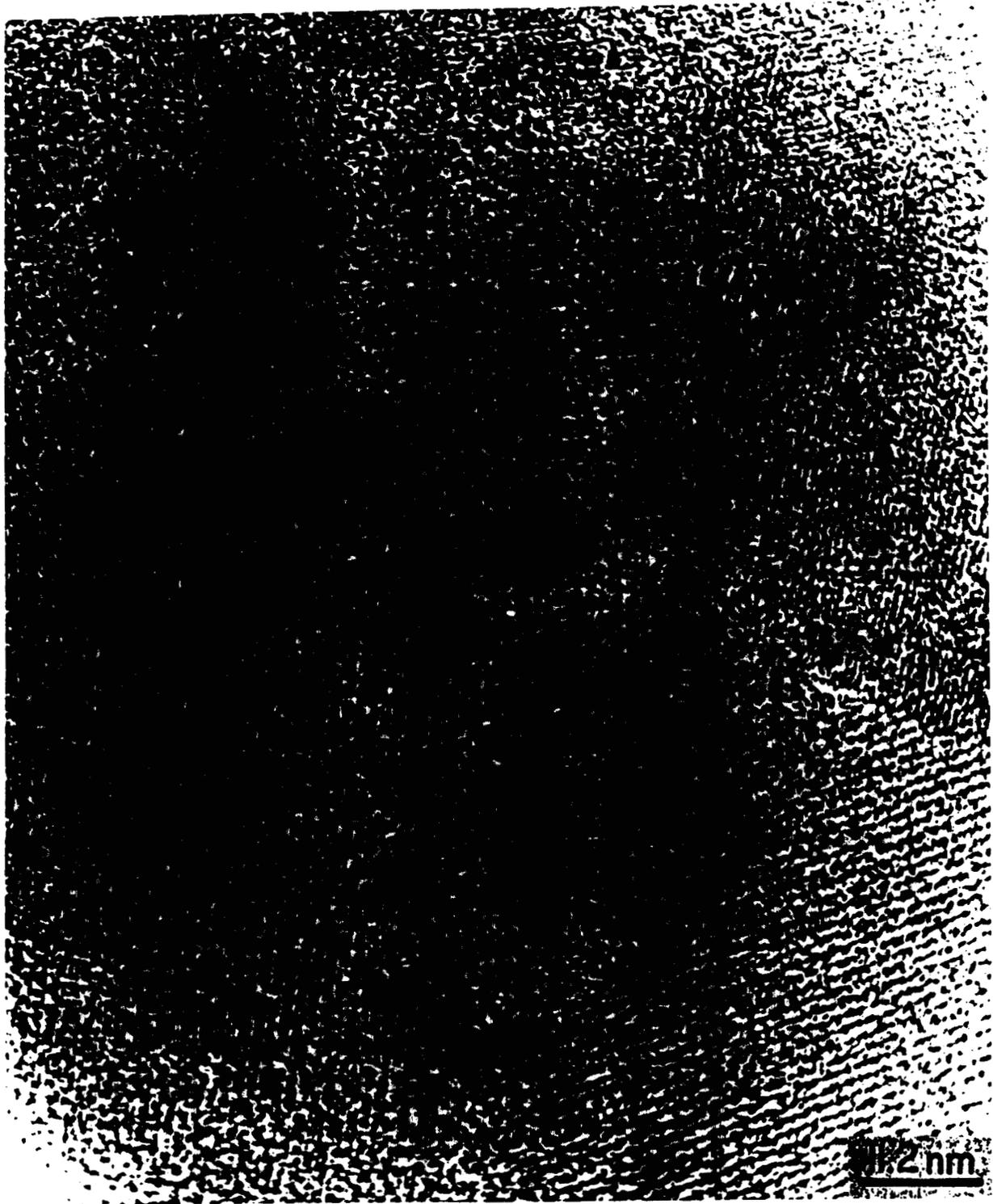


Fig. 9.14 Imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) del catalizador bimetalico 1%Pt-3%Sn reducido a 800°C.

detectaron, con dificultad, partículas metálicas con diámetros entre 92 y 136 Å. La Fig. 9.13 es una imagen de potencial proyectado obtenida por HRTEM de la muestra con 1%Pt-0.5%Sn en la que se muestran una gran cantidad de partículas metálicas de Pt dispersas sobre el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . En la parte inferior de esta micrografía, se muestra una ampliación de una de las partículas de Pt. No se observaron combinaciones de los planos cristalográficos entre el Pt y el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . El tamaño de las partículas de Pt varió entre 13 y 21 Å. Finalmente, la Fig. 9.14 es una imagen de HRTEM del catalizador con 1%Pt-3%Sn, se observó un número reducido de partículas metálicas. Se midieron las distancias interplanares de una de las partículas señaladas y se obtuvo una de ellas  $d = 3.5$  Å. Este valor no corresponde ni al Pt ni al Sn (según las tarjetas del JCPDS), por lo que se podría atribuir a aleaciones Pt-Sn, formadas después del tratamiento en  $\text{H}_2$  a  $800^\circ\text{C}$ . El tamaño de la partícula mencionada fue de  $24 \times 30$  Å.

#### 9.3.4.3 Difracción de rayos-X

En la Fig. 9.15 se presentan los patrones de difracción de los tres catalizadores tratados a  $800^\circ\text{C}$  en  $\text{H}_2$ . Los picos del soporte no son tan agudos y bien definidos como los que muestra el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  calcinado (Cap. 2). Se observa un ensanchamiento en las reflexiones (311) y (200), lo que se atribuye a la reacción del  $\text{H}_2$  con el soporte, formándose un nuevo compuesto (deficiente en oxígenos) además de un aumento en el tamaño del cristalito del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Aunque el contenido de Pt fue de 1% (nominal) en todas las muestras, los picos del Pt sólo se observan en las de 0.5 y 3% de Sn. En los tres catalizadores se identificaron aleaciones Pt-Sn, que fueron más intensas en el de 1.6% de Sn. Al parecer, con este catalizador se favorece la formación de las aleaciones de Pt-Sn y en los otros dos se tiene muy poco o demasiado estaño, de tal forma que permanece una fracción del Pt sin combinarse con el estaño. A pesar de que no es seguro predecir con un diagrama de fases Pt-Sn, las aleaciones que se pueden formar en función de la temperatura y de la concentración utilizadas, debido a que no se toma en cuenta al soporte, sí puede ser una consulta cualitativa. Con base en la

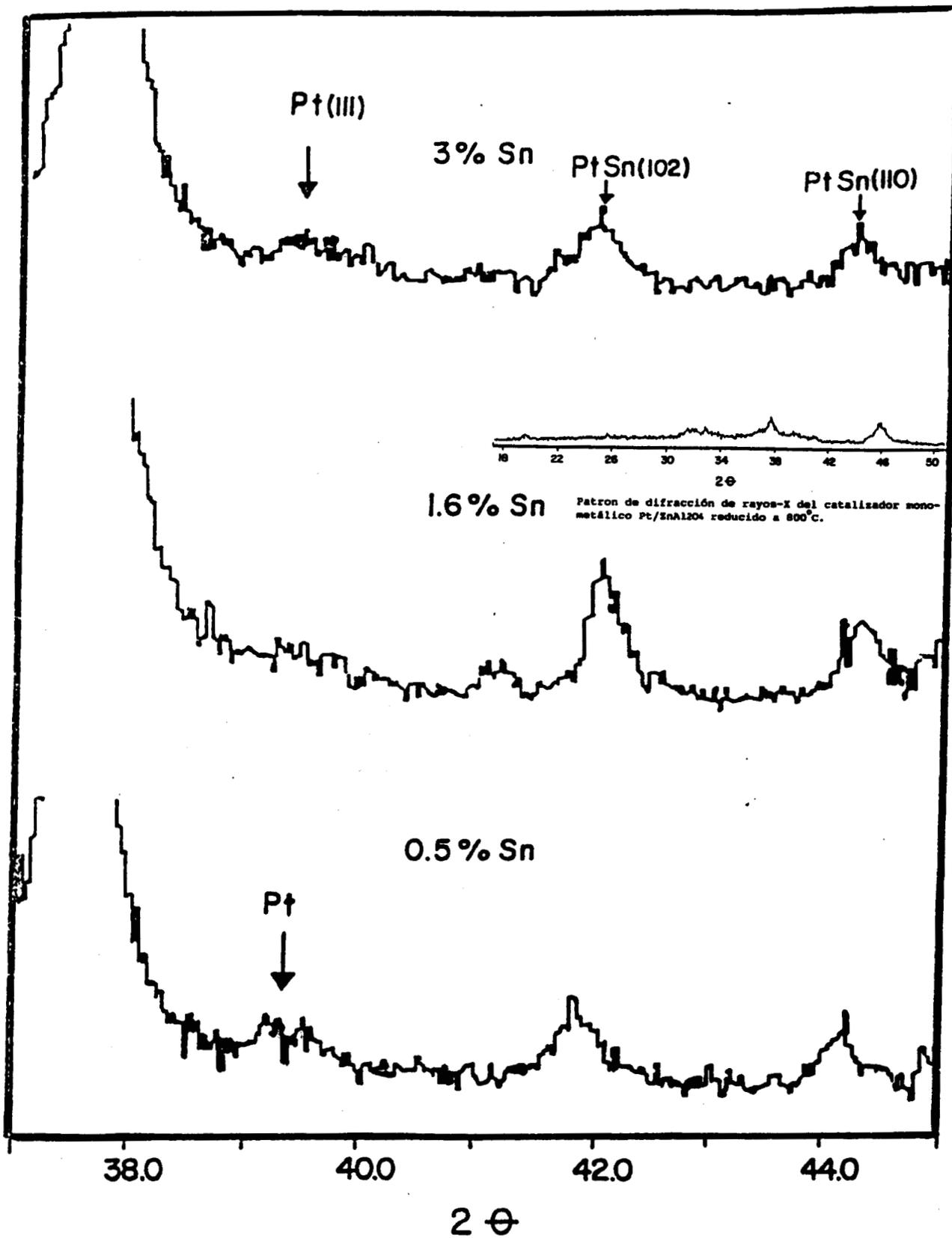


Fig. 9.15 Patrones de difracción de rayos-X de los catalizadores bimetálicos Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reducidos a 800°C.

composición química de los tres catalizadores y la temperatura de tratamiento, lo más probable es que siempre se formen aleaciones del tipo Pt-Sn.<sup>22</sup>

#### 9.3.4.4 Quimisorción de H<sub>2</sub>

En la Tabla 9.4 se presentan los resultados de quimisorción de H<sub>2</sub>. Los catalizadores bimetálicos presentaron una mayor dispersión que los monometálicos (Cap. 4) , después del tratamiento con H<sub>2</sub> a 550°C, excluyendo la muestra con 1.6% Sn. La reducción a 800°C causa una disminución en la adsorción de H<sub>2</sub>, lo que se atribuye a la formación de aleaciones Pt-Sn. Además, disminuye el área metálica de Pt, sin embargo, la sinterización de las partículas de Pt no es tan significativa como sucede con otros catalizadores metálicos<sup>20</sup>.

#### 9.3.4.5 Actividad catalítica

##### Deshidrogenación de isobutano

En la tabla 9.5 se comparan los resultados de velocidad de reacción y de selectividad de los catalizadores tratados a 550 y 800° C. En el primer caso, la actividad más alta se obtuvo con el catalizador de 0.5%Sn. Al aumentar el contenido de estaño hasta 1.6 y 3%, la actividad disminuye. Si los resultados anteriores se comparan con los que se obtuvieron con el catalizador monometálico de Pt, el estaño no altera la selectividad pero sí influye sobre la actividad, sobre todo cuando la relación atómica Sn/Pt es del orden de 1.

Cuando los catalizadores se tratan a 800°C en H<sub>2</sub>, con el de 0.5%Sn, la selectividad es similar que cuando se trata a 550°C, sin embargo la actividad aumenta. Con el resto de los catalizadores, incluyendo el monometálico de Pt, la actividad disminuye en más del 50%. En la Fig. 9.16 se presentan los perfiles de desactivación de los catalizadores tratados en H<sub>2</sub> a 550 y 800°C. Todos los catalizadores fueron más estables a la mayor temperatura de reducción, excepto el monometálico de Pt (que no se muestra). Es probable que las aleaciones Pt-Sn formadas durante el tratamiento reductivo a 800°C contribuyan a aumentar la selectividad y, evitar la sinterización del platino. Por otro lado, una mayor dispersión

Tabla 9.5

Resultados de actividad y selectividad en la deshidrogenación de isobutano\* con el catalizador de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y los bimetálicos Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tratados en H<sub>2</sub> a 550 y 800°C.

Catalizador	$-r \times 10^5$ (mol/g-s)		Selectividad (%mol)	
	550°C	800°C	550°C	800°C
1%Pt	3.5	1.2	97	96
1%Pt0.5%Sn	4.0	4.5	98	97
1%Pt1.6%Sn	2.5	1.3	99	93
1%Pt3.0%Sn	1.6	0.7	97	81

\* Todos los valores se tomaron después de una hora de reacción

Temperatura de reacción= 550°C

W/F= 75 g-s/l

del platino no aumenta la actividad, sin embargo, aunque este resultado era el esperado, debido a que esta reacción es insensible al tamaño de partícula, a menor contenido de estaño (0.5%) se tienen sitios más activos y selectivos en la deshidrogenación del isobutano.

#### Deshidrociclación de n-heptano

En la Tabla 9.6 se comparan, una vez más, las propiedades catalíticas de las muestras tratadas a 550 y 800°C. A la temperatura de tratamiento menor, los tres catalizadores mostraron casi la misma selectividad a tolueno (78-82% mol), pero la conversión del catalizador de 1.6% Sn resultó ser la mitad de los valores que se obtuvieron para el de 0.5 y 3% de Sn. A 800°C, la selectividad del catalizador de 0.5% Sn aumenta al doble del valor encontrado para el de 1.6%Sn y es cuatro veces mayor que el del de 3%Sn. La conversión no sigue la misma tendencia ya que los catalizadores con 1.6 y 3% Sn tienen el mismo valor, pero con el de 0.5%Sn se obtiene el doble de conversión.

Estos resultados se tienen que interpretar en función de la estructura del catalizador, debido a que la reacción es sensible al tamaño de partícula. Como se mostró en los patrones de difracción (Fig. 9.15), la intensidad relativa de los picos de Pt y de PtSn varía en cada muestra: el pico de difracción de aleación Pt-Sn con mayor intensidad, apareció con el catalizador (1.6% Sn) con menor conversión; el pico de Pt es imperceptible en esta muestra. Por tal motivo, si se requiere una elevada conversión, se debe evitar la formación de aleaciones Pt-Sn. En las muestras con 0.5 y 3% Sn tratadas a 550°C, en las que se observó el pico del Pt, la conversión fue alta. La diferencia en los valores de conversión de las muestras tratadas a 800°C (22 y 58 % mol) se atribuye a diferentes grados de sinterización. Con bajos contenidos de estaño se inhibe el crecimiento de las partículas de Pt al elevar la temperatura. Esta observación se confirma por los cambios en la selectividad. Fue el catalizador con 3% Sn el que presentó la menor selectividad debido al mayor tamaño de partícula, mientras que con el catalizador de 0.5%Sn la selectividad no cambió a las dos temperaturas de reducción. Con el catalizador de 1.6%Sn, que tiene

Tabla 9.6

Resultados de conversión y selectividad en la deshidrociclación del n-heptano, con los catalizadores bimetalicos Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> reducidos a 550 y 800°C.\*

catalizador	Conversion (%mol)		Selectividad (%mol)	
	550°C	800°C	550°C	800°C
1%Pt 0.5%Sn	82	58	80	87
1%Pt 1.6%Sn	40	30	79	45
1%Pt 3.0%Sn	87	22	83	19

\* Todos los valores se obtuvieron extrapolando a t=0  
 Temperatura de reacción = 550°C  
 W/F= 57 g-h/mol

una cantidad mínima de partículas de Pt, que no están estabilizadas, por lo que sinterizan y se provoca una disminución de la selectividad, de 79 a 45% mol al aumentar la temperatura de reducción.

Los resultados de la adsorción de H<sub>2</sub> contradicen estas observaciones: con el catalizador con 0.5% Sn, al parecer, hay sinterización con la temperatura ( $D_{550^{\circ}\text{C}} = 34 \text{ \AA}$  y  $D_{800^{\circ}\text{C}} = 52 \text{ \AA}$ ). Sin embargo, como una fracción variable del platino total se combina para formar aleaciones Pt-Sn, los valores de la adsorción de H<sub>2</sub> no se pueden ni deben comparar.

#### 9.4 CONCLUSIONES

En el caso de los soportes Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, el estaño forma una capa protectora que evita, parcialmente, la reducción del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Este comportamiento es independiente del método de preparación (coprecipitación y sol-gel), excepto cuando el estaño se adiciona por impregnación.

El tratamiento en H<sub>2</sub> a 800°C del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> promueve la formación de aleaciones Al<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>, cuando éste se prepara por coprecipitación e impregnación, y cuando se utiliza el método sol-gel se forma ZnO.

Con lo anterior se demuestra que el estaño interacciona con el ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, protegiendo la superficie del ataque reductor del H<sub>2</sub>, sin embargo esta interacción es débil, de tal manera que el estaño se reduce a su estado metálico y se sublima.

En cuanto a los catalizadores bimetálicos Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, se concluye que son más estables que los monometálicos de Pt. El estaño altera las propiedades del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y resulta una mayor estabilidad térmica, además de la inhibición de la sinterización del Pt.

Los catalizadores bimetálicos Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con bajas concentraciones de estaño (0.5% en peso), son activos, selectivos y estables al tratarse en H<sub>2</sub> a 800°C. Si se agrega estaño en más de 1% en peso, la actividad y la selectividad disminuyen, aunque se logra una mayor estabilidad.

Estos resultados, junto con la disminución de la adsorción de

H<sub>2</sub>, la formación de aleaciones y las observaciones de microscopía electrónica sugieren que la interacción principal se da entre el platino y el estaño, favoreciéndose con el tratamiento en H<sub>2</sub> a elevadas temperaturas.

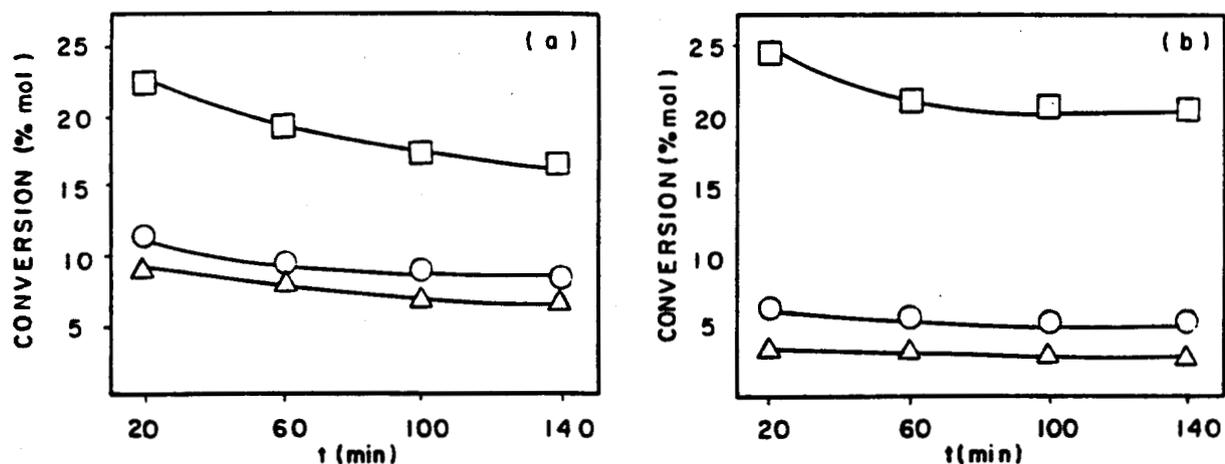


Fig. 9.16 Perfiles de desactivación de los catalizadores bimetalicos Pt/Sn-ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:

(□) CAT. A ; (○) CAT. B ; (Δ) CAT. C.

(a) T. REDUCCION = 550° C, (b) T. REDUCCION = 800° C

## BIBLIOGRAFIA

- 1 A.B. Stiles, Symp. on Catalyst Supports, Am. Chem. Soc., N. York Meeting, 461 (1991).
- 2 H.H. Kung, "Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis", Elsevier Science Publ.Co. (1989).
- 3 F.E. Massoth y D.A. Scarpiello, J. Catal., 21, (1971) 294.
- 4 S.J. Tauster, S.C. Fung y R.L. Garten, J. Am. Chem. Soc., 100, 170 (1978).
- 5 Z. Paál y P.G. Menon (eds.) "Hydrogen Effects in Catalysis". Marcel Dekker Inc., New York (1988).
- 6 S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker y J.A. Horsley, Science, 211, 1121 (1981).
- 7 A.T. Bell en "Catalyst Design: Progress and Perspectives", L.L. Hegedus (ed.), John Wiley, New York (1987).
- 8 G.C. Bond y R. Burch en "Catalysis", G.C. Bond y G. Webb (eds.), A Specialist Periodical Report, The Royal Society of Chemistry, London, 6, 27 (1983).
- 9 G. Den Otter y F. Dautzenberg, J. Catal., 53, 116 (1979).
- 10 G.A. Martin y J.A. Dalmon, J. Catal., 75, 233 (1982).
- 11 G.A. Martin, R. Dutartre y J.A. Dalmon, React. Kinet. Catal. Lett., 16, 329 (1981).
- 12 P.G. Menon y G.F. Froment, J. Catal., 59, 138 (1979).
- 13 R. Burch, Plat. Met. Rev., 22, 57 (1978).
- 14 F. M. Dautzenberg, J.H. Helle, P. Biloen y W.M.H. Sachtler, J. Catal., 63, 119 (1980).
- 15 G. Aguilar Ríos, M.A. Valenzuela, H. Armendariz, P. Salas, J.M. Dominguez, D.R. Acosta y I. Schifter, Appl. Catal., 90, 25 (1992).
- 16 M.A. Valenzuela, P. Bosch, G. Aguilar Ríos, B. Zapata, H. Armendariz, P. Salas y I. Schifter, React. Kinet. Catal. Lett., 48, 1, 121 (1992).
- 17 M.A. Valenzuela, P. Bosch, G. Aguilar Ríos, B. Zapata, C. Maldonado y I. Schifter, J. Mol. Catal., 84, 177 (1993).
- 18 M. A. Valenzuela, P. Bosch, G. Aguilar, C. Maldonado, H. Armendariz, P. Salas y A. Montoya, XIII Simp. Iber. Catal., 681 (1992).
- 19 F. Thevenot, R. Szymanski y P. Chaumette, Clays and Clay

Minerals, 37, 396 (1989).

20 G.W. Brindley y S. Kikkawa, Amer. Miner., 64, 836 (1979).

21 Miguel A. Valenzuela Z., Tesis de Maestría, IPN-ESIQIE, (1990).

22 M. Hanson y K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys", McGraw Hill, Nueva York, (1958) p. 1141.

## CAPITULO 10

### CONCLUSIONES GENERALES

1. Se sintetizó  $ZnAl_2O_4$  por diferentes procedimientos: coprecipitación, mezcla mecánica y sol-gel. Por este último método se obtuvo una mayor área superficial y una distribución porosa más homogénea. Todos los materiales presentaron la estructura espinela del  $ZnAl_2O_4$ , aunque por el método de mezcla mecánica se segregó  $ZnO$ . Sólo en la preparación por coprecipitación a pH constante, la composición fue similar a la estequiométrica.

2. La adición de calcio aumentó el área superficial y modificó la distribución porosa del  $ZnAl_2O_4$  (de bimodal a unimodal). La síntesis del sistema de óxidos mixtos  $Al_2O_3-CaO-ZnO$ , fue reproducible. Aparentemente se forman partículas con un núcleo de  $ZnAl_2O_4$  cuya superficie está cubierta con una capa delgada de compuestos de calcio.

Estos materiales resultaron inertes, al emplearse como catalizadores en la reacción de deshidrogenación de isobutano, sin embargo, se podrían utilizar como soportes de metales nobles.

3. En los catalizadores  $Pt/ZnAl_2O_4$ , se detectaron dos especies superficiales de platino: una que se forma en los catalizadores de bajo contenido metálico (0.16-0.47% en peso de Pt) que se reduce totalmente a  $Pt^0$ , y otra que se obtiene con elevados contenidos de metal (0.81-1.17 % en peso de Pt) que no se reduce completamente a su estado metálico.

En estos catalizadores, después de la reducción en  $H_2$  a  $550^\circ C$ , se detectó una fuerte interacción del metal con el soporte, es decir que parte de la partícula de Pt está atrapada dentro de las primeras capas atómicas del soporte, formando un islote enriquecido en Pt. Lo anterior se pudo inferir de los estudios de TEM/HRTEM. Este tipo de interacción del platino con el soporte podría explicar la mínima sinterización de las partículas de metal. Los resultados de actividad catalítica presentaron máximo en los valores de la actividad específica (TOF) para un contenido de

platino de 0.5% en peso. Además, el efecto del hidrógeno se comparó con el del helio, resultando con el primero una mayor actividad y selectividad, lo que se explicó por la formación de complejos Pt=H.

4. Cuando se utiliza  $ZnAl_2O_4$  sintetizado por coprecipitación ( $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ), las partículas de Pt son grandes y se encuentran en fuerte interacción con el soporte. Cuando se emplea  $ZnAl_2O_4$  preparado por sol-gel ( $75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) las partículas de Pt son pequeñas y también interaccionan con el soporte.

La energía de activación calculada en la deshidrogenación de isobutano, fue del orden de 30-36 Kcal/mol con helio como diluyente, pero en  $H_2$ , fue de 13-16 Kcal/mol. Esto demuestra que según el diluyente el mecanismo de la reacción varía.

5. La adición de estaño no aumenta la dispersión del platino soportado en  $ZnAl_2O_4$  por coprecipitación. Se observó un ligero aumento de la dispersión, cuando el catalizador se preparó por impregnaciones sucesivas (primero Sn, después Pt). El método menos adecuado de preparación fue el de coimpregnación, ya que la dispersión, conversión y selectividad fueron las más bajas. Este comportamiento se interpretó a partir de un cubrimiento de las partículas de Pt por compuestos de estaño.

En general los catalizadores bimetalicos Pt-Sn fueron más activos y selectivos que el catalizador monometálico de Pt. El medio de reacción más favorable para aumentar la actividad fue el vapor de agua, aunque conduce a una menor estabilidad. La selectividad a isobutileno se favorece empleando  $H_2$ .

Del conjunto de resultados se puede sugerir que por los tres métodos se obtienen diferentes especies superficiales después del tratamiento reductivo. En el primer caso, cuando se adiciona primero el Pt y después el Sn, la interacción entre el Sn y el soporte es fuerte minimizándose la interacción Sn-Pt. En el segundo (primero Sn, después Pt), el estaño interacciona débilmente con el soporte, y una parte se combina con el Pt para formar aleaciones. En el último caso, cuando se mezclan las dos soluciones de los metales precursores, la interacción Pt-Sn es más fuerte que con el soporte.

6. En los catalizadores bimetálicos preparados por impregnaciones, en los que se mantuvo constante el Pt(0,5% en peso), y se varió el Sn (0.06 hasta 1.76 % en peso) se observó un aumento en la dispersión del Pt en comparación con el monometálico. Este aumento se detectó sólo para relaciones atómicas Sn/Pt cercanas a 1, además de un aumento significativo de la actividad. Aparentemente, a medida que aumenta el contenido de Sn, se cubre el platino con compuestos de estaño ( $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}$ ) disminuyendo la cantidad de partículas de Pt que son las responsables de la mayor actividad.

7. Cuando el estaño se incorpora al  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  por coprecipitación, después de la calcinación a  $800^\circ\text{C}$ , se distribuye como una capa delgada ( $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}$ ) sobre la superficie del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . La adición de diferentes cantidades de Pt (0.2 a 2.5) a este soporte mixto, genera diferentes especies superficiales después de la reducción. La reducción de la capa superficial de compuestos de estaño conduce a estaño metálico, que se combina con el Pt formándose aleaciones Pt-Sn, con los catalizadores de mayor contenido de Pt.

La selectividad en la deshidrogenación de isobutano y en la deshidrociclación del n-heptano no se altera al aumentar la dispersión del platino. La actividad en las dos reacciones sigue la misma tendencia, sólo en las muestras con la mayor cantidad de platino libre mostraron la mayor actividad.

8. Los soportes mixtos Sn- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparados por diferentes métodos de preparación (coprecipitación, impregnación y sol-gel) y tratados en  $\text{H}_2$  a  $800^\circ\text{C}$ , protegen la destrucción de la estructura espinela del  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , excepto en el de impregnación. La interacción del estaño con el soporte es débil, de tal forma que los tratamientos reductivos causan la sublimación del metal.

Por tal motivo, los catalizadores bimetálicos Pt/Sn- $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  son más estables al ataque reductor que los monometálicos de Pt, debido a que el estaño inhibe la reducción del soporte.

¡Ha sido encontrada!  
¿Qué? La eternidad  
Es el sol mezclado  
con el mar

A. Rimbaud

