



Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa

Hidrogenación Selectiva de
Crotonaldehído con Catalizadores Pt-Sn y
Pt-Pb Soportado En $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}$
Tesis de Maestría

Presenta:

Q. Carlos Alberto Guzmán González

Asesor:

Dra. Gloria Alicia del Ángel Montes.

Gloria A. del Angel m.

México, D.F., Mayo del 2005.

Jurado:

Dra. Gloria del Ángel:
Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad-
Iztapalapa.
Presidenta.

Dr. Maximiliano Azomosa Palacios:
Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad-
Iztapalapa.
Secretario.

Dr. Juan Navarrete Bolaños:
Instituto Mexicano del Petróleo-IMP.
Vocal.

Agradecimientos

Dra. Gloria del Ángel: por su excelente dirección de tesis además de su apoyo, atención, dedicación y comentarios para la realización de la misma.

Dr. Maximiliano Azomosa: por su atención, comentarios y sugerencias para la realización de ésta tesis.

Dr. Juan Navarrete: por su atención y comentarios para la realización de ésta tesis.

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
CONACYT.

Dedicatoria:

A Dios.

A mis Padres: Martha González Pérez y José Carlos Guzmán Guerrero.

A mis Hermanas: María Guadalupe, Martha Cecilia y Karla Elizabeth.

A mis Sobrinos: Cristian, Fernanda, Javier, Carlos, Karla y Luis Eduardo.

A mis Compañeros y Amigos: Roberto, Noé, Miguel, Felipe, Rosa, Lety, Ezequiel, Yara, Verónica, Irais, David, Nacho, Gilberto, Félix Adriana, Marcial, Albino, Ema, TZ, Juan, Jorge y Mari (la mejor secretaria de catálisis).

	Página.
1. Introducción.	
1. Catalizadores Pt, PtSn y PtPb	1
1.1 Alúmina y Alúmina modificada por La	3
2. Antecedentes.	
2.1 Hidrogenación de Crotonaldehído	5
2.2 Mecanismo de Reacción	6
2.3 Metales Específicos	7
2.4 Formas de Adsorción de Aldehídos α,β -Insaturados	8
2.5 Promotores Catalíticos	9
2.6 Efectos por la adición de un Segundo Metal	10
2.7 Precedentes	12
3. Justificación	20
4. Objetivos	22
5. Técnicas y Procesos experimentales	
5.1 Preparación de los Soportes	23
5.1.1 Preparación de γ -Al ₂ O ₃	24
5.1.2 Preparación de γ -Al ₂ O ₃ -La (1,10,20%La)	24
5.2 Preparación de Catalizadores	25
5.2.1 Preparación del Catalizador Pt/A	27
5.2.2 Preparación de Catalizadores Pt-Sn/A y Pt-Sn/ALa Preparados por coimpregnación.....	28
5.2.3 Preparación de Catalizadores Pt-Pb/A y Pt-Pb/ALa Preparados por coimpregnación.....	29
5.3 Caracterización de los soportes	32
5.3.1 Áreas BET	32
5.3.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN-MAS-Al ²⁷)	33

5.3.3 Difracción de Rayos-x	34
5.3.4 Espectroscopia Infrarroja	35
5.3.5 Espectroscopia FTIR de Adsorción de Piridina	36
5.4 Caracterización de Catalizadores	39
5.4.1 Espectroscopia FTIR de Adsorción de CO	39
5.4.2 Absorción Atómica	40
5.4.3 Qumisorción de Hidrógeno	42
5.4.4 Técnicas de temperatura Programada.	43
5.4.5 Deshidrogenación de Ciclohexano	44
5.4.6 Microscopia Electrónica De Transmisión	46
5.4.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS)	47
5.5 Hidrogenación de Crotonaldehído	51
5.5.1 Reactor Diferencial	53
5.5.2 Actividad Catalítica	54
5.5.3 Selectividad Catalítica	55
6. Resultados y Discusión	
6.1 Caracterización de los Soportes	56
6.1.1 Áreas BET	56
6.1.2 Difracción de Rayos-x	57
6.1.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN-MAS- Al^{27})	58
6.1.4 Espectroscopia FTIR DE adsorción de Piridina	61
6.2 Caracterización de Catalizadores PtSn Preparados por Coimpregnación	66
6.2.1 Absorción Atómica	66
6.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión	67
6.2.3 Espectroscopia de Adsorción de CO	67
6.2.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-x (XPS)	71
6.2.5 Deshidrogenación de Ciclohexano	72
6.3 Hidrogenación Catalítica de Crotonaldehído	

Con Catalizadores Pt-Sn preparados por Coimpregnación.....	74
6.3.1 Actividad Catalítica	74
6.3.2 Selectividad hacia la Obtención del Alcohol Insaturado.....	76
6.4 Hidrogenación Catalítica de Crotonaldehído	
Con Catalizadores Pt-Sn Preparados por Reacción de Superficie Controlada (RSC)	79
6.4.1 Reacción de Superficie Controlada (RSC).....	79
6.4.2 Síntesis de Catalizadores Pt-Sn Preparados por el método de Reacción de Superficie Controlada	80
6.4.3 Actividad Catalítica	81
6.4.4 Selectividad Catalítica	82
6.5 Hidrogenación Catalítica de Crotonaldehído	
Catalizadores PtSn Preparados por Coimpregnación con Una relación Pt:Sn/1:3	85
6.5.1 Actividad Catalítica	85
6.5.2 Selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado.....	87
6.6 Caracterización de Catalizadores PtPb Preparados por Coimpregnación	89
6.6.1 Absorción Atómica	89
6.6.2 Microscopia Electrónica de Transmisión	90
6.6.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-x (XPS)	90
6.6.4 Deshidrogenación de Ciclohexano	93
6.6.5 Hidrogenación Catalítica de Crotonaldehído	
Con Catalizadores PtSn preparados por Coimpregnación.....	96
6.6.5.1 Actividad Catalítica	96
6.6.5.2 Selectividad Catalítica	98
7. Conclusiones	101
8. Anexo	103
Referencias	122

1. INTRODUCCIÓN.

1.1 Catalizadores de Pt, PtSn y PtPb.

La hidrogenación catalítica de compuestos orgánicos fue descubierta por Sabatier y Senderens a finales del siglo XIX, por medio de la utilización de polvos metálicos finamente desintegrados, en donde el metal era utilizado para adsorber hidrógeno y ser adicionado a diferentes tipos de enlaces insaturados como son: $C=C$, $C=O$, $C\equiv N$. Pero no fue hasta los años 30's que ésta se convirtió en una herramienta importante en síntesis orgánica, permitiendo el desarrollo de nuevas investigaciones y la búsqueda de otros metales con un comportamiento similar [1].

El platino en catalizadores se ha utilizado de dos formas, estas son: soportado y sin soportar, los catalizadores soportados tienen un gran número de ventajas sobre los catalizadores sin soportar, ya que el soporte permite una mayor eficiencia en el uso del metal por medio del aumento de la superficie metálica activa, mejorando su resistencia al envenenamiento, y manteniendo el control sobre la selectividad.

El platino ha sido soportado sobre una gran variedad de materiales como son: carbón, alúmina, sílice, óxido de cerio, asbesto, etc. Además, incluyendo diversas sustancias tales como carbonatos y sulfatos de metales alcalino-térreos. Los catalizadores metálicos más utilizados, por décadas, en reacciones de hidrogenación catalítica son el Platino y el Paladio. Sin embargo, el Platino tiene una actividad excepcional en este tipo de reacciones y gran parte de los diferentes grupos funcionales pueden ser hidrogenados [2-5].

Los sistemas catalíticos bimetálicos han sido utilizados en reacciones de hidrogenación selectiva de moléculas orgánicas polifuncionales, ya que este tipo de sistemas mejoran, cambian o aumentan la selectividad hacia alguno de los grupos funcionales que se requiere reducir, debido a sus diferentes aplicaciones tanto en la industria, como en el desarrollo de investigaciones químicas.

En el caso de la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, en los últimos años, el sistema Pt-Sn es uno de los más utilizados, debido a su gran versatilidad para hidrogenar el enlace C=O, comportándose como un sitio electrofílico o sitio Lewis para la activación del enlace C=O, vía el par electrónico del oxígeno, el cual es reducido por una activación electrofílica [6,7].

Los catalizadores Pt-Sn soportados en alúmina pueden ser obtenidos por varios métodos: sol-gel, impregnación, dispersión átomo metal solvatado (SMAD), por química superficial y reacciones óxido-reducción. Se ha establecido que la interacción entre platino y estaño se obtiene preferentemente con estas últimas técnicas [8,9]. Sin embargo por la técnica de coimpregnación también es posible obtener una interacción entre ambos metales.

En las últimas décadas, se ha puesto poca atención del sistema bimetálico Pt-Pb, como catalizador en reacciones de hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados por lo que éste es poco conocido, sin embargo los catalizadores Pt-Pb se han estudiado como catalizadores en procesos de reformación del naphtha con excelentes resultados [10].

1.2 Alúmina y Alúmina modificada por La.

Generalmente la alúmina tiene una área específica alta y un diámetro de poro grande por lo que es ampliamente usada como soporte de metales, permitiendo una alta dispersión del metal.

Las principales causas de la pérdida de actividad catalítica de metales soportados son el depósito de coque y la sinterización metálica [11]. A pesar de las buenas características que presenta la γ -alúmina, se ha observado sinterización del metal soportado cuando los catalizadores se utilizan a alta temperatura y cuando existen procesos exotérmicos, reduciendo la actividad catalítica. Por otra parte, se ha mostrado que este efecto es causado parcialmente por recristalización del soporte, en este caso γ -alúmina [12,13] en la cual se promueve la transformación en corundum (α -alúmina) cambiando la superficie activa y produciendo una estructura de baja área específica que a su vez genera una modificación en las partículas de metal dispersas. [14].

Recientemente se han descubierto un gran número de aditivos que mejoran las características de la alúmina e inhiben la sinterización y transformación de fase de la γ -alúmina mejorando así su estabilidad térmica, por ejemplo SiO_2 , BaO , CeO_2 , La_2O_3 [11,12,15-17]. Incluso se ha encontrado que algunos de estos aditivos mejoran las características de dureza, las temperaturas de transición y durabilidad química en vidrios que consisten de silicatos-aluminatos [18].

En el caso específico del óxido de lantano, se han desarrollado diversos estudios para determinar cuáles son las especies o el tipo de interacciones que se generan para dar mayor estabilidad al soporte. Schaper [13] y Oudet [15,17] encontraron, por medio de resonancia electrónica de spin (E.S.R.) y espectroscopia ultra violeta visible (UV-Vis) respectivamente, que la especie responsable de la estabilización del soporte es el aluminato de lantano LaAlO_3 , el cual se concentra en sitios superficiales que poseen una alta acidez Lewis (aristas o esquinas) donde forman microdominios que obstaculizan el rearrreglo estructural que conduce a α -alúmina. Oudet [17] concluye que la alúmina de transición se estabiliza por interacciones superficiales con un óxido tipo perovskita, LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

La fuerza de interacción entre LnAlO_3 y Al_2O_3 que da la estabilidad, podría ser resultado de analogías estructurales entre estos dos óxidos considerados como empaquetamientos de oxígeno fcc. Técnicas como espectroscopia Raman [19] y microscopia revelan importantes diferencias desde el punto de vista de morfología y cristalinidad. La alúmina dopada aparece estructuralmente menos organizada que la alumina pura, aún después de tratamientos a alta temperatura. [17].

De igual manera se ha reportado que la presencia de lantano sobre la superficie de alúmina promueve la homogeneidad en la repartición metálica y la estabilidad térmica de la dispersión de cristalitas de platino a alta temperatura (900°C) [17]. En alúmina preparada por el método sol-gel, con adición de lantano, se ha reportado un aumento en la acidez Lewis y una mayor estabilidad de estos sitios [20] además, la caracterización por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS) indican la formación de la especie LaAlO_3 que ha sido ampliamente mencionada como la causa de la estabilidad de la alúmina [21].

2 ANTECEDENTES.

2.1 HIDROGENACIÓN DE CROTONALDEHÍDO.

Los alcoholes insaturados obtenidos a partir de la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados tiene un gran número de aplicaciones en la síntesis a gran escala de productos químicos (química fina). Entre las aplicaciones de la química fina esta, la producción de perfumes, productos farmacéuticos, saborizantes, productos petroquímicos etc. [22-23].

La hidrogenación selectiva de estos aldehídos al correspondiente alcohol insaturado, es un proceso difícil de realizar, ya que estas moléculas tienen simultáneamente enlaces C=C y C=O, que por razones cinéticas y termodinámicas es favorecida, principalmente, la hidrogenación del doble enlace C=C, dando como producto principal el aldehído saturado [24].

2.2 MECANISMO DE REACCIÓN.

La hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados puede proceder por diferentes rutas [25-27]; la adición 1,2 da el alcohol insaturado, la adición 3,4 da el aldehído saturado, la adición 1,4 da el enol, el cual se isomeriza para formar el aldehído saturado, así como la hidrogenación total para dar el hidrocarburo saturado. Sin embargo los alcoholes insaturados se pueden isomerizar a aldehídos saturados. Estas reacciones, de isomerización fueron principalmente reportadas en fase gas, en la hidrogenación de Crotonaldehído. Estos estudios cinéticos hechos por Vannice y Sen [25], Simonik y Banerek [26], muestran que se isomerizan cantidades significativas de alcohol crotilico a butiraldehído.

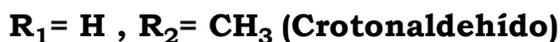
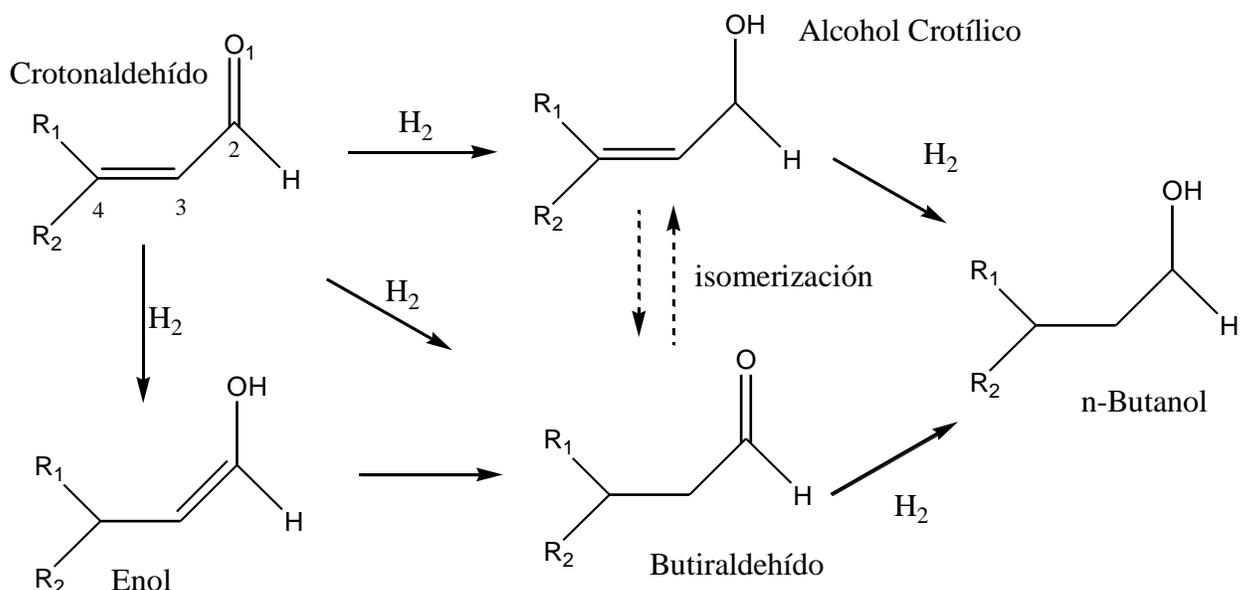


Fig.1 Esquema de la Hidrogenación de Aldehídos α,β -Insaturados

La reducción selectiva de este tipo de aldehídos puede ser lograda utilizando cantidades estequiométricas de agentes reductores tales como; hidruros metálicos [27], así el cinnamaldehído fue reducido hasta alcohol cinnamico. Este método es usado sólo para la producción en pequeña escala de químicos finos, debido a que en su obtención se involucran procesos muy costosos. Sin embargo las investigaciones están dirigidas al desarrollo de procesos de hidrogenación, basados en catalizadores heterogéneos. Los trabajos de Adams [28-30] en los años 20's, dieron la pauta para seguir subsecuentes investigaciones en catálisis heterogénea. Por lo tanto, durante la última década se han desarrollado muchas investigaciones en la hidrogenación catalítica de aldehídos α,β -insaturados debido a que se han elegido como reacción modelo ya que se puede establecer una relación entre la selectividad y la estructura del catalizador.

Además debemos hacer hincapié en los factores que juegan un rol importante en el arte de la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados como son: La influencia de la estructura molecular (efectos estéricos y electrónicos producidos por los sustituyentes), así como la estructura del catalizador (en donde interviene la naturaleza de los átomos metálicos, la geometría de su arreglo, además de la estructura local y textura del soporte) y los efectos geométricos y electrónicos ocasionados por la adición de un segundo metal [31-33].

2.3 METALES ESPECÍFICOS.

Los metales catalíticos universalmente más utilizados en las reacciones de hidrogenación son: El platino, rutenio, rodio, Osmio, iridio, níquel, cobalto y paladio. En estudios recientes se muestran que éstos tienen selectividades específicas hacia la obtención del alcohol insaturado por ejemplo: Iridio y Osmio son muy selectivos; Paladio, Rodio y Níquel no son selectivos, pero Platino, Rutenio y Cobalto son moderadamente selectivos [34].

Estas tendencias fueron confirmadas por los datos de reacción proporcionados por Sokol'skii [35] en la hidrogenación catalítica de Crotonaldehído ($Os > Ir > Ru > Rh \approx Pt \approx Pd$). Sin embargo la selectividad con este tipo de catalizadores son generalmente bajas, y ésta puede estar influenciada además por el tamaño de partícula así como también por cambios en el soporte generalmente inducidos por la adición de aditivos o promotores.

2.4 FORMAS DE ADSORCIÓN DE ALDEHÍDOS α,β -INSATURADOS.

La probabilidad de hidrogenar tanto el doble enlace C=C como el enlace C=O para la obtención del alcohol insaturado depende estrictamente del modo de adsorción de la molécula y de la estructura electrónica de la superficie metálica.

Delbecq y Sautet [36-38] usaron cálculos semiempíricos de Hückel para estudiar la adsorción de varios aldehídos α,β -insaturados (acroleína, Crotonaldehído, prenal y cinnamaldehído) sobre diferentes caras cristalinas de platino y paladio.

Se encontró que el modo de adsorción de las moléculas es con frecuencia dependiente de la naturaleza del metal y del tipo de cara expuesta. Además una forma di- $\sigma_{C=O}$ es preferida sobre Pt(111) en forma de escalones, una forma planar η^4 en Pd(111) y Pt(100) y de forma $\pi_{C=C}$ sobre Pt(110).

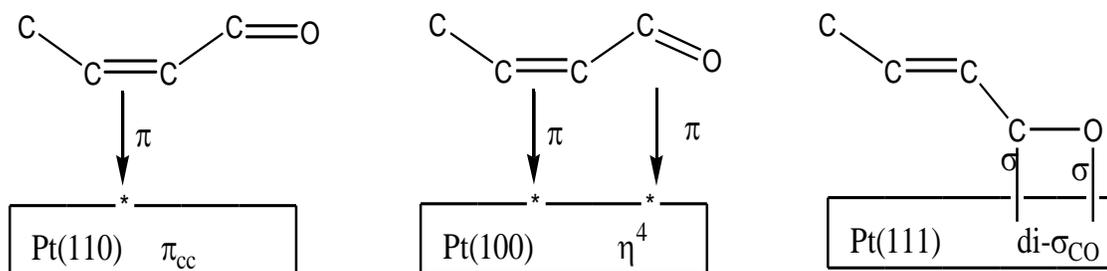


Fig.2 Estructuras de adsorción propuestas para el crotonaldehído sobre Pt.

2.5 PROMOTORES CATALÍTICOS.

Pease y Taylor [39] definen a los promotores catalíticos como sustancias las cuales son capaces de producir un mayor efecto catalítico que el producido por cada componente por separado, los promotores actúan independientemente y en proporción a la cantidad presente. Los autores no limitan sólo este efecto a las reacciones de hidrogenación sino que también incluyen a otras reacciones catalíticas. Sin embargo para fines prácticos éstos se han utilizado más en reacciones de hidrogenación. Una definición de promotor que podría ser más aplicable para los procesos de hidrogenación sería aquella sustancia la cual cuando esta presente en pequeñas cantidades puede incrementar la velocidad de reacción o puede ayudar a que un proceso de reducción se lleve de manera completa.

Los aditivos usados para promover la actividad catalítica incluyen una gran variedad de materiales. La mayor parte de los aditivos aumenta la actividad catalítica en las reacciones de hidrogenación pero éstos son inactivos para la reducción catalítica.

2.6 EFECTO DE LA ADICIÓN DE UN SEGUNDO METAL.

Muchos de los reportes sobre la hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados fueron dedicados a sistemas catalíticos donde la actividad y selectividad de los metales del grupo del platino fueron modificados con un metal más electropositivo [40-42]. Estos se han clasificado de la siguiente manera:

- A) Catalizadores con partículas bimetálicas preparadas ex situ, donde átomos metálicos electropositivos son asociados en la misma partícula con átomos metálicos de mayor potencial redox (usualmente Pt-M) [24,40].

- B) Catalizadores con especies metálicas oxidadas en la interfase entre el Pt-M y el soporte o de óxidos que migran del soporte a la superficie del catalizador a una temperatura alta de reducción. En cualquier caso considerado, los átomos metálicos de alto potencial redox A, oxidan a las especies metálicas B. Pueden ser tomados en cuenta 2 mecanismos para el efecto promotor [41,42].

1.- El metal electropositivo B actúa como un ligante electrodonador que incrementa la densidad electrónica del metal A, además disminuye la energía de enlace, particularmente del doble enlace C=C favoreciendo la hidrogenación del C=O.

2. Los metales electropositivos, o especies metálicas oxidadas sobre la superficie de A, actúan como un sitio electrofílico o sitio Lewis para la activación del enlace C=O, vía el par electrónico del oxígeno, el cual podría ser reducido por una activación electrofílica.

En casi todas las investigaciones llevadas a cabo con catalizadores bimetálicos, la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado fue mejorada cuando el metal B (el promotor) fue más electropositivo que el metal A.

Sin embargo casi todos los sistemas involucran un metal del grupo del platino con el primer periodo de los metales de transición (Fe ó Co) o metales con electrones p (Ge ó Sn), pero tambien han sido utilizados sistemas bimetálicos involucrando a 2 metales del mismo periodo de los metales de transición [43].

2.7 PRECEDENTES.

El aumento de la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado puede ser atribuido al tamaño de partícula o a la morfología de la misma, ya que estudios anteriores en la hidrogenación de Crotonaldehído con catalizadores de cobalto soportados en sílice, Nitta y colaboradores [44] encontraron un efecto marcado con el tamaño de partícula; ya que la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado mejoró cuando el tamaño de partícula se incrementaba de 2.5 a 18 nm.

Por otra parte Gallezot y colaboradores [45,46] presentaron extensas revisiones sobre la hidrogenación quimioselectiva de aldehídos α,β -insaturados sobre todos los factores que podrían afectar la selectividad hacia el alcohol insaturado en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados tales como: La naturaleza del catalizador (metal, soporte y condiciones de preparación), el disolvente y la adición de promotores. Diferentes resultados han podido obtenerse dependiendo de la naturaleza misma del metal. Los efectos de promoción fueron recientemente discutidos en detalle por Ponec [40].

Los promotores son necesarios para la activación del grupo carbonilo debido a la formación de un enlace químico entre el oxígeno de este grupo y el promotor en su estado catiónico. Por ejemplo, en la hidrogenación del crotonaldehído en fase gas, se ha puesto mucha atención en el

comportamiento de los catalizadores Pt-Sn [41] en los cuales la selectividad hacia el alcohol insaturado depende de la relación Sn/Pt, del método de preparación y de las interacciones de los óxidos. Respecto a los efectos del soporte se ha reportado que el uso de soportes con interacciones fuertes entre el metal y el soporte (SMSI) produce un aumento importante de la selectividad hacia el alcohol insaturado.

Vannice y colaboradores [25] compararon la hidrogenación de crotonaldehído en catalizadores de Pt soportado sobre sílice, alúmina, y óxido de titanio, reducidos a diferentes temperaturas. Sin embargo se obtuvo un 100% de selectividad hacia el butiraldehído con los catalizadores Pt/Al₂O₃ y Pt/SiO₂. Con el catalizador Pt/TiO₂ reducido a 773K se tuvo una selectividad del 34% hacia el alcohol insaturado. Se especula que después de una alta temperatura de reducción se crean sitios interfaciales Pt-titania los cuales son los responsables de tal aumento en la selectividad.

Las interacciones platino-óxido de cerio [42] inducidas a alta temperatura de reducción, han sido usadas para mejorar la selectividad hacia el crotonaldehído en fase gas. Los catalizadores que se utilizaron en este trabajo fueron; Pt/CeO₂, Pt/SiO₂ y Pt/CeO₂/SiO₂.

Los resultados obtenidos en la hidrogenación del crotonaldehído en fase gas muestran que la presencia de óxido de cerio claramente promueve la hidrogenación del enlace carbonilo cuando la muestra es reducida a altas temperaturas, esto es atribuido a vacancias de oxígeno o cationes Ce³⁺ vecinos a las partículas de platino que son inducidas por el tratamiento térmico con H₂. La hidrogenación del crotonaldehído con Pt/CeO₂ tiene una selectividad del 80% hacia el alcohol insaturado durante los primeros 20 minutos de reacción, pero esta selectividad disminuye con el tiempo de reacción.

Consonni y colaboradores [47] realizaron la hidrogenación del crotonaldehído con catalizadores de 5% Pt/ZnO preparados con diferentes precursores tales como; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y H_2PtCl_6 a diferentes temperaturas de reducción. La mayoría de los catalizadores presentaban actividades muy similares, sin embargo, el catalizador Pt/ZnO preparado con H_2PtCl_6 y reducido a 673 K presentaba la mayor selectividad hacia el alcohol crotilico (75-80%). Por otro lado Touroude [48] encontró que cuando se utiliza 1%Pt/ZnO es mas eficiente debido a una menor cantidad de cloruros en la superficie, permitiendo una mayor cantidad de sitios activos, aumentando la selectividad hacia el alcohol insaturado de 75-80% hasta un 90%.

Otro trabajo publicado por Dandekar y colaboradores [49] fue la hidrogenación del crotonaldehído con diferentes catalizadores de Cu soportados en diferentes tipos de carbón: carbón activado, polvo de diamante y fibra de grafito, teniendo diferentes actividades en función del soporte, temperatura de pre-tratamiento y técnicas de preparación. Los resultados obtenidos mostraron que el catalizador de Cu soportado en fibras de grafito exhibía la menor actividad por sitio TOF (actividad por sitio s^{-1}) pero presentaba la mayor selectividad hacia el alcohol crotilico (15%).

Noller y Lin [50] prepararon catalizadores bimetalicos de Ni -Cu soportados en alúmina con diferentes proporciones de Ni y Cu, además de diferentes temperaturas de reducción y reacción de hidrogenación del crotonaldehído. El mejor catalizador fue aquel que tenía una relación en peso de 1.3 de NiO y 2.9 de CuO, reducido a 430 K presentando una actividad catalítica elevada además de una selectividad del 54% hacia el alcohol insaturado.

Englisch y Jentys [31], realizaron la hidrogenación de crotonaldehído utilizando catalizadores de Pt/SiO₂ y Pt/TiO₂. Con respecto al catalizador soportado en sílice, observaron que la selectividad hacia el alcohol insaturado dependía del tamaño de partícula y establecieron que la selectividad aumentaba con el incremento en el tamaño de partícula.

En el caso del catalizador Pt/TiO₂ encontraron que la actividad y la selectividad se comportaba de manera similar que el catalizador Pt/SiO₂ cuando éste era reducido a 473K. Sin embargo la selectividad hacia el alcohol insaturado aumentó de 45% a 70%, esto se debía a la decoración del Pt por partículas de TiO₂ en la superficie metálicas inducidas después de una temperatura alta de reducción a 773K.

Kijenski y Winiarek [51] realizaron la hidrogenación de diferentes aldehídos α,β -insaturados desarrollando una forma nueva de depositar átomos de platino sobre una monocapa de TiO₂, este soporte fue preparado por la reacción selectiva de entre los grupos hidroxilos de la superficie del hidróxido de magnesio y alcoxido de titanio, seguido de la descomposición de los complejos en la superficie.

Con respecto al crotonaldehído se observó un aumento en la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado en comparación con los catalizadores comúnmente usados como son Pt/SiO₂, y Pt/Al₂O₃, obteniendo conversiones menores del 12% y una selectividad de un 40%.

Por otro lado concluyeron que este sistema de monocapa puede ser usado como soporte de metales activos ya que pueden influenciar las interacciones entre el metal y soporte mejorando así la selectividad hacia el alcohol insaturado.

Baeza y colaboradores [52] utilizaron Ce y Mg como promotores en dos series de catalizadores de rutenio soportados en alumina y en carbón activado, los resultados obtenidos nos dicen que la adición de Mg o Ce disminuye la actividad catalítica esto debido a la reducción de átomos activos en la superficie del catalizador. Sin embargo con respecto a la selectividad la adición de CeO₂ aumenta la selectividad en comparación del catalizador monometálico de Ru de 15 a 20 % mientras que los catalizadores que contienen MgO₂ establecieron que no modifican o influyen en la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado.

Abid y Tourude [4] realizaron un estudio entre las propiedades estructurales y el comportamiento catalítico por medio de microscopia de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) en la reacción de hidrogenación de crotonaldehído, tres catalizadores fueron preparados por la impregnación de un CeO₂ comercial con diferentes precursores Pt(NH₃)₄(NO₂)₂, H₂PtCl₆ y Pt(NH₃)Cl₂, calcinados a 673K y reducidos a 473 y 973K. Ellos observaron que la actividad disminuyó en todos los casos cuando los catalizadores eran reducidos a 973K independientemente del tamaño de partícula. Esto debido a una disminución en el área del soporte y por lo tanto una disminución en la cantidad de sitios activos en la superficie metálica del catalizador. La disminución en la actividad en el caso de los catalizadores libres de cloro se debe probablemente a una evolución nanoestructural cuando se incrementa la temperatura de reducción con la formación de partículas epitaxiales CePt₅ sobre el soporte, este fenómeno no ocurría cuando el cloro no estaba presente en el catalizador.

Con respecto a la selectividad se observó claramente que la presencia del cloro preservaba las propiedades del platino metálico (hidrogenación C=C), mientras que los catalizadores que estaban formados por las unidades epitaxiales CePt₅ sobre el CeO₂ tenían una selectividad del 80% hacia la obtención del alcohol insaturado pero con altas conversiones 45%.

Marinelli, Nabuurs y Ponec [33] realizaron un estudio de la actividad y selectividad en una serie de aldehídos α,β -insaturados con una serie de catalizadores de platino soportados en sílice utilizando diferentes promotores: como son metales alcalinos I (Na), metales de transición II (V, Ti, Fe) y metaloides III (Ga, Sn, Ge). En todos los casos se observó que la actividad y selectividad hacia el alcohol insaturado se incrementa conforme aumenta la sustitución del enlace olefínico, también se observó que el efecto promotor entre los diferentes grupos de aditivos tiene el siguiente orden: I<II<III, siendo los elementos del grupo III los que presentaron la mayor selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado.

Rodríguez Reinoso y colaboradores [53] realizaron la hidrogenación de crotonaldehído con catalizadores de Pt y Pt-Sn soportados sobre óxido de titanio y preparados por impregnación. Las características superficiales de ambos catalizadores fueron analizadas por medio de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) después de los tratamientos de reducción. Estos resultados mostraron que en el catalizador Pt-Sn, el estaño se encuentra principalmente en estado oxidado aun después de reducirlo a 773K. También se observó que la presencia de estaño y el incremento en la temperatura de reducción aumentaba de manera importante la actividad de la hidrogenación catalítica de crotonaldehído aun cuando el catalizador Pt-Sn era reducido a 523K, sin embargo éste era menos selectivo hacia la obtención del alcohol insaturado.

Por otro lado cuando el catalizador Pt-Sn/TiO₂ era reducido a 773K presentó la mayor selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado (50%). Manifestándose de manera importante un efecto promotor por la adición de estaño al catalizador de platino así como también las interacciones metal soporte (SMIS) inducidas a una temperatura de reducción alta, que consisten en la decoración parcial de los átomos de Pt con subóxidos de titanio (TiO_{2-x}) creando nuevos sitios catalíticamente activos necesarios para la hidrogenación del enlace carbonilo del crotonaldehído.

Reinoso y Silvestre [54] realizaron la hidrogenación de crotonaldehído con catalizadores Pt/CeO₂-SiO₂ y Pt-Zn/CeO₂-SiO₂ preparados a partir de precursores libres de cloro, con el fin de observar las interacciones metal-soporte inducidas a una mayor temperatura de reducción.

Los resultados de la hidrogenación catalítica de crotonaldehído muestran que la presencia de Zn en el catalizador bimetalico Pt-Zn/CeO₂-SiO₂ produce un incremento en la actividad en un factor de 5 cuando este se redujo a 773K comparado con el catalizador monometalico que utiliza al CeO₂ como promotor Pt/CeO₂-SiO₂. Este efecto promotor, por la adición de un metal más electropositivo como el Zn al platino, esta acompañado por una mayor selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado debido a que éste permanece en estado oxidado aun después del tratamiento de reducción a 773K, actuando como un sitio ácido Lewis cercano a los átomos de platino, los cuales interactúan con el átomo de oxígeno del enlace carbonilo, como tambien lo hacen las vacancias de oxígeno producidas en el CeO₂ parcialmente reducido en la interfase del catalizador, mejorando la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado.

Guerrero, Rodríguez y Bachiller, [55] realizaron la hidrogenación de crotonaldehído con catalizadores de platino y rutenio soportados en grafito con diferentes tratamientos oxidantes, preparados además con diferentes precursores metálicos. De acuerdo con los resultados con respecto a los catalizadores soportados Pt y Pt-Sn, se ha encontrado que la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado es independiente de la cantidad de oxígeno en la superficie. Sin embargo la presencia de cloro en los catalizadores que provienen de precursores clorados el cual actúa como un sitio de anclaje por medio de iones cloruro que promueven la hidrogenación del grupo carbonilo, además que la adición de estaño al catalizador de platino mejora la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado. Con respecto a los catalizadores de rutenio en comparación con los catalizadores de platino los resultados están en concordancia con la literatura, que dice que en reacciones de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, el platino es más selectivo que el rutenio.

3. JUSTIFICACIÓN.

Nuestra propuesta es estudiar el comportamiento catalítico de los catalizadores bimetálicos Pt-Pb y Pt-Sn soportados en alúmina y alúmina modificada con lantano, ya que estos catalizadores cuentan con algunos factores que suponemos podrían modificar la selectividad hacia la obtención del alcohol-insaturado en la hidrogenación de crotonaldehído.

En cuanto al **soporte**, se utilizó γ -alúmina debido a que ésta presenta una área específica alta y esto es aprovechado para utilizarla como soporte de metales en catálisis heterogénea, además permite una alta dispersión del metal catalítico. Sin embargo las principales causas de la pérdida de actividad catalítica de metales soportados son el depósito de impurezas y pérdida de dispersión metálica.

Se han descubierto que los **aditivos** mejoran la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado a través de interacciones fuertes entre el metal y el soporte (SMSI) inducidas a altas temperaturas de reducción por medio de óxidos como son: TiO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 y La_2O_3 , por lo tanto será interesante estudiar este tipo de interacciones en estos catalizadores soportados sobre alúmina modificada con lantano.

Promotor Metálico, en las reacciones de hidrogenación catalítica de aldehídos α,β -insaturados con catalizadores monometálicos permiten en su mayoría, la formación de aldehídos saturados, por lo que la adición de un segundo metal, como el Sn al Pt podría modificar de manera importante la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado en la hidrogenación de este compuesto. Respecto a los catalizadores bimetálicos Pt-Pb, este sistema ha sido poco estudiado en estas reacciones de hidrogenación selectiva de aldehídos α,β -insaturados. Sin embargo la utilización de este metal en catalizadores bimetálicos se debe principalmente al interés de analizar

si existe algún efecto promotor en la hidrogenación catalítica de crotonaldehído por la adición de Pb al catalizador monometálico de Pt. Además el plomo podría originar una disminución de los átomos de Pt en la superficie por lo que algunas reacciones intermediarias se verían afectadas, siendo aquellas que utilizan sitios constituidos por varios átomos contiguos, esto se ha reportado que ocurre en la reacción de hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados por lo que se podría modificar la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado.

La **Hidrogenación catalítica de Crotonaldehído** es una reacción modelo interesante para el desarrollo de investigaciones académicas debido a que esta molécula contienen simultáneamente un enlace C=C y C=O, siendo la hidrogenación del enlace carbonilo una tarea difícil de realizar para la obtención del alcohol insaturado por cuestiones cinéticas y termodinámicas. Además el alcohol insaturado tiene un gran número de aplicaciones en la industria petroquímica, alimenticia y en la síntesis de productos químicos llamada química fina [45].

4. OBJETIVOS.

Objetivo General:

- Estudiar el comportamiento catalítico de catalizadores bimetálicos Pt-Sn y Pt-Pb soportados en alúmina y alúmina modificada con lantano en la hidrogenación selectiva de Crotonaldehído.

Objetivos Específicos:

- Determinar el efecto en la actividad y selectividad catalítica, por la adición Pb y Sn al Pt soportado en alúmina, en la hidrogenación de Crotonaldehído.
- Estudiar el efecto en la actividad y selectividad catalítica hacia la obtención del alcohol insaturado, con catalizadores bimetálicos Pt-Sn y Pt-Pb, soportados en alúmina modificada con lantano, en la hidrogenación de Crotonaldehído.

5. TÉCNICAS Y PROCESOS EXPERIMENTALES.

5.1 PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES

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

Las fases de alúmina que son relevantes en este trabajo son la γ -alúmina y la α -alúmina. La γ -alúmina se obtiene por calcinación de boehmita en un intervalo de temperaturas de 500 a 700 °C. La α -alúmina se obtiene también por la calcinación de boehmita o por calentamiento de γ -alúmina hasta temperaturas de alrededor de 1100°C donde es completamente anhidra y de área específica baja.

Es de suma importancia mencionar que la γ -alúmina consiste de un arreglo cúbico cercanamente empaçado (tipo espinela), esquemáticamente ABCABC, en el cual hay espacios octaédricos y tetraédricos donde se pueden acomodar los cationes. La α -alúmina tiene un arreglo hexagonal cercanamente empaçado, ABAB, en el que los cationes ocupan huecos octaédricos. [58,59].

5.1.1 PREPARACIÓN DE γ -ALÚMINA.

La γ -alúmina se obtuvo mediante la calcinación de Boehmita Catapal B, en este proceso ésta es colocada en un reactor de lecho fijo por el cual se hace pasar un flujo continuo de aire $1\text{cm}^3/\text{s}$. El reactor a su vez se encuentra en un horno para la calcinación, a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ (a esta temperatura se obtiene la fase γ -alúmina) durante cuatro horas. Este soporte será identificado en lo sucesivo como: **A**, Alúmina.

5.1.2 PREPARACIÓN DE γ -ALÚMINA CON 1,10 y 20% DE LANTANO.

El lantano es incorporado a la Boehmita, mediante impregnación, con una solución acuosa de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La elaboración se realiza en un rotavapor utilizando el siguiente proceso: la Boehmita se coloca en el matraz de bola con una pequeña cantidad de agua y se agita unos minutos para que se mezclen. Por otra parte la cantidad necesaria de sal, para obtener el porcentaje en peso requerido de lantano, se disuelve en la cantidad mínima de agua; esta solución se agrega a la Boehmita y se deja en agitación durante 3 horas, pasado este tiempo y con ayuda de un baño de agua a 60°C es evaporada, con vacío, el agua restante hasta sequedad.

Posteriormente se seca en una estufa a 120°C durante 12 horas. Se calcina a una temperatura de 650°C en flujo de aire $1\text{cm}^3/\text{s}$ durante 24 h. Estos soportes serán identificados como: ALa1, ALa10 y ALa20.

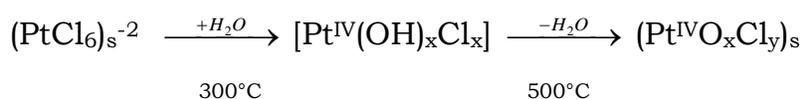
5.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Existe una gran cantidad de literatura empírica acerca de la preparación de catalizadores metálicos soportados. Muchas combinaciones de metal y soporte son posibles y los catalizadores pueden ser preparados por diferentes técnicas, por ejemplo: sol-gel, impregnación, adsorción de solución y coprecipitación, reacción de superficie controlada. Con base a esto la actividad catalítica puede ser sensible a la concentración de la solución, tiempo de contacto, lavado y método de reducción. Cuando un soporte poroso es adicionado a una solución que contiene el compuesto del metal activo en agitación, fuerzas capilares de tal vez varios cientos de atmósferas atraen el líquido en los poros y los componentes activos pueden ser adsorbidos sobre las paredes del poro. La eliminación del solvente por la evaporación, concentra la solución impregnada a un punto donde se inicia la cristalización de la sal del metal. Cuando se preparan catalizadores, se involucra la elección de un compuesto metálico que es colocado sobre el soporte y reducido al metal.

Los factores que involucran la selección de un compuesto metálico son, la disponibilidad de compuestos solubles y la razonable solubilidad en agua, sales como H_2PtCl_6 o $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ resultan adecuadas cuando el metal a depositar es platino. El compuesto debe ser fácilmente adsorbido; La adsorción muy fuerte puede ser una desventaja, haciendo que la distribución sea difícil de alcanzar y compuestos débilmente adsorbidos pueden ser lavados y perderse. La movilidad subsecuente durante el secado, calcinación y reducción es también una consideración para el control del tamaño del cristalito. El compuesto del metal adsorbido debe ser fácilmente reducido al metal [58,59].

Los catalizadores industriales Pt/alúmina son preparados principalmente por impregnación de alúmina γ o ρ con una solución acuosa de H_2PtCl_6 . Con la finalidad de que haya suficiente dilución, la impregnación procede como un verdadero proceso de adsorción. El ion $(\text{PtCl}_6)^{-2}$ es adsorbido sobre sitios ácidos de la alúmina hasta que el equilibrio es alcanzado. El número de aniones adsorbidos es del mismo orden de magnitud que el número de hidroxilo por cm^2 . Lo anterior indica una interacción química directa con grupos funcionales en la superficie.

Si además la impregnación se realiza utilizando una solución de HCl, damos lugar a una adsorción competitiva entre Cl^- y $(\text{PtCl}_6)^{-2}$. El dianión es adsorbido rápidamente en la superficie del soporte y se propicia la formación de grandes cristales; esto es superado con la adición de HCl, la adsorción se hace más lenta y resulta en platino altamente disperso. Cuando se usa HCl se incrementa la penetración de la sal y simultáneamente el cloro es adicionado al soporte como componente activo el cual aumenta la función ácida de los catalizadores. Después de la impregnación las muestras son usualmente secadas y calcinadas en temperaturas cercanas a 500°C y según Lietz se propone el siguiente esquema de reacción:



donde el índice s denota la formación de una superficie compleja con alumina. Las reacciones propuestas son un intercambio de ligando hidrolítico en temperaturas medias y una deshidratación en 500°C . El complejo formado en altas temperatura podría tener la fórmula $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{O}_2\text{Cl}_2)]^{-2}$ siendo doble coordinado por la alumina.

Los catalizadores bimetálicos se prepararon en una relación molar 1:1 Pt-Sn así como también en PtPb. para ello se tomo como base un 0.5% en peso de platino dando lugar al requerimiento del 0.3% en peso de estaño y 0.5% en peso de Plomo. Los soportes utilizados es γ -alúmina y γ -alúmina modificada con lantano. Los procedimientos de preparación se presentan a continuación.

5.2.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR DE REFERENCIA

Pt/ γ -Al₂O₃.

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

- 1.- Se coloca el soporte en un matraz redondo y se agrega un volumen de 50-70 ml de una solución de ácido clorhídrico 0.001M, en este caso el soporte es **(A)** γ -alúmina.
- 2.- Se agita media hora en un rotavapor.
- 3.- Se prepara la cantidad de sal de platino para obtener una composición 0.5% en peso de platino, en el catalizador, disolviéndola en una solución ácida requerida.
- 4.- Se agrega, a la mezcla de alúmina, la solución con platino y se mezcla durante 3 horas.
- 5.- Después de ese tiempo se calienta a 60°C en un baño de agua con agitación, mientras se permite la completa eliminación de la humedad con vacío.
- 6.- Posteriormente se seca en la estufa a 120°C durante 24horas
- 7.- Se calcina a 500°C durante 4 horas con flujo de aire 1cm³/s.
- 8.- Se reduce a 500 °C durante 5 horas con flujo de hidrógeno 1cm³/s.

El catalizador obtenido se identifica como:

Pt/A.

5.2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES PREPARADOS POR COIMPREGNACIÓN Pt-Sn SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-La.

En este proceso se utilizan los soportes modificados y sin modificar ya calcinados y se utiliza SnCl₄*5H₂O como precursor del estaño. El proceso es como sigue:

- 1.- Se disuelve en HCl 0.001M la cantidad de sal necesaria para obtener una composición del 0.3% en peso de Sn y la cantidad de sal necesaria para tener un 0.5% en peso de Pt, en HCl 0.001M por separado.
- 2.- Se mezcla la cantidad necesaria de alumina en HCl 0.001 M
- 3.- Se adicionan simultáneamente la soluciones conteniendo el estaño y platino a la mezcla de alumina y se agita durante 3 horas en el rotavapor.
- 4.- Se continúa la agitación y se evapora a sequedad con vacío en un baño de agua a 60°C.
- 5.- Se seca en la estufa a 120°C durante 24horas
- 6.- Se calcina a 500°C durante 4 horas con flujo de aire 1cm³/s.
- 7.- Se reduce a 500 °C durante 5 horas con flujo de hidrógeno 1cm³/s.

Los catalizadores obtenidos se identifica como:

Pt-Sn/A.

Pt-Sn/ALa1.

Pt-Sn/ALa10.

Pt-Sn/ALa20.

**5.2.3 PREPARACION DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS POR
COIMPREGNACIÓN Pt-Pb SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃ y γ -Al₂O₃-La.**

Este proceso es similar al descrito anteriormente, la diferencia es que se utiliza PbCl₂ como precursor de plomo. El proceso es el siguiente:

- 1.- Se disuelve en HCl 0.1M la cantidad de sal necesaria para obtener una composición, en el catalizador de 0.5% en peso de Pb y la cantidad de sal necesaria para tener un 0.5% en peso de Pt, en HCl 0.1M por separado.
- 2.- Se mezcla la cantidad necesaria de alumina en HCl 0.1 M
- 3.- Se adicionan simultáneamente las soluciones conteniendo el plomo y platino a la mezcla de alúmina y se agita durante 3 horas en el rotavapor.
- 4.- Se continúa la agitación y se evapora a sequedad con vacío en un baño de agua a 60°C.
- 5.- Se seca en la estufa a 120°C durante 24horas
- 6.- Se calcina a 500°C durante 4 horas con flujo de aire 1cm³/s.
- 7.- Se reduce a 500 °C durante 5 horas con flujo de hidrógeno 1cm³/s.

Los catalizadores obtenidos se identifica como:

- Pt-Pb/A,**
- Pt-Pb/ALa1,**
- Pt-Pb/ALa10,**
- Pt-Pb/ALa20.**

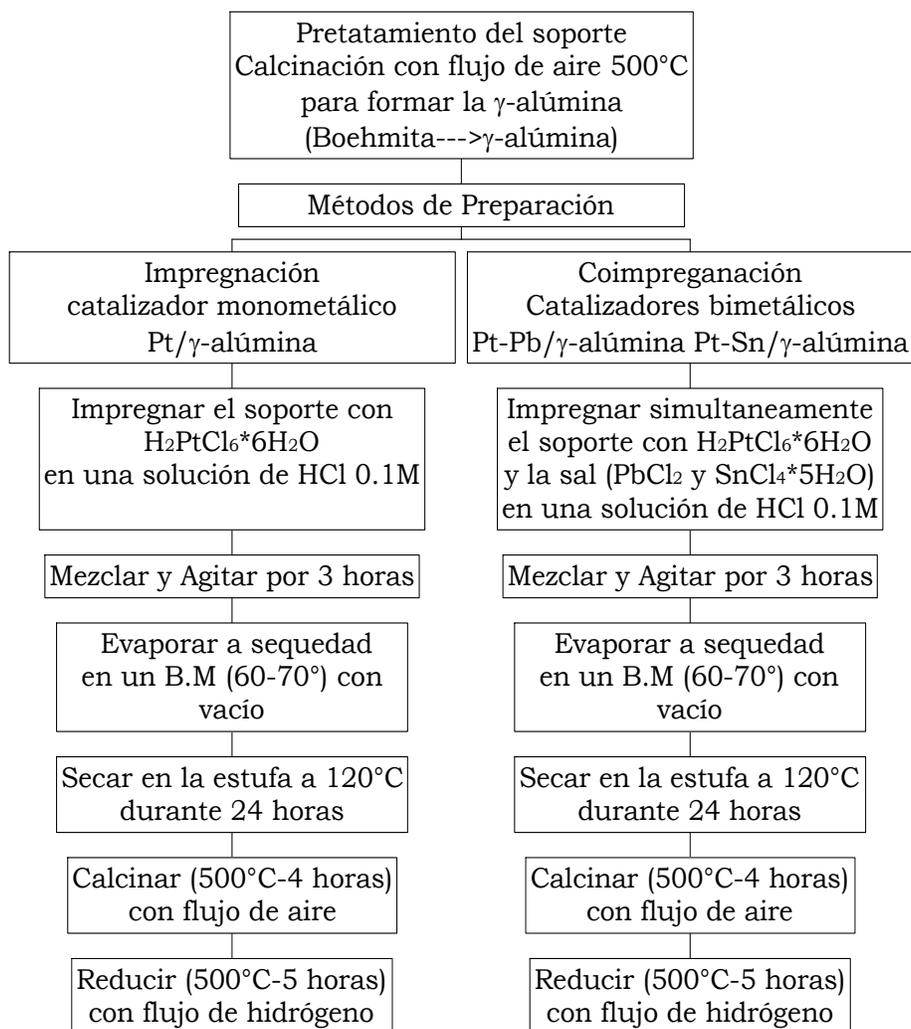


Fig.3 Esquema de la Preparación de Catalizadores Bimetálicos Pt-Pb y Pt-Sn Soportados en $\gamma-Al_2O_3$.

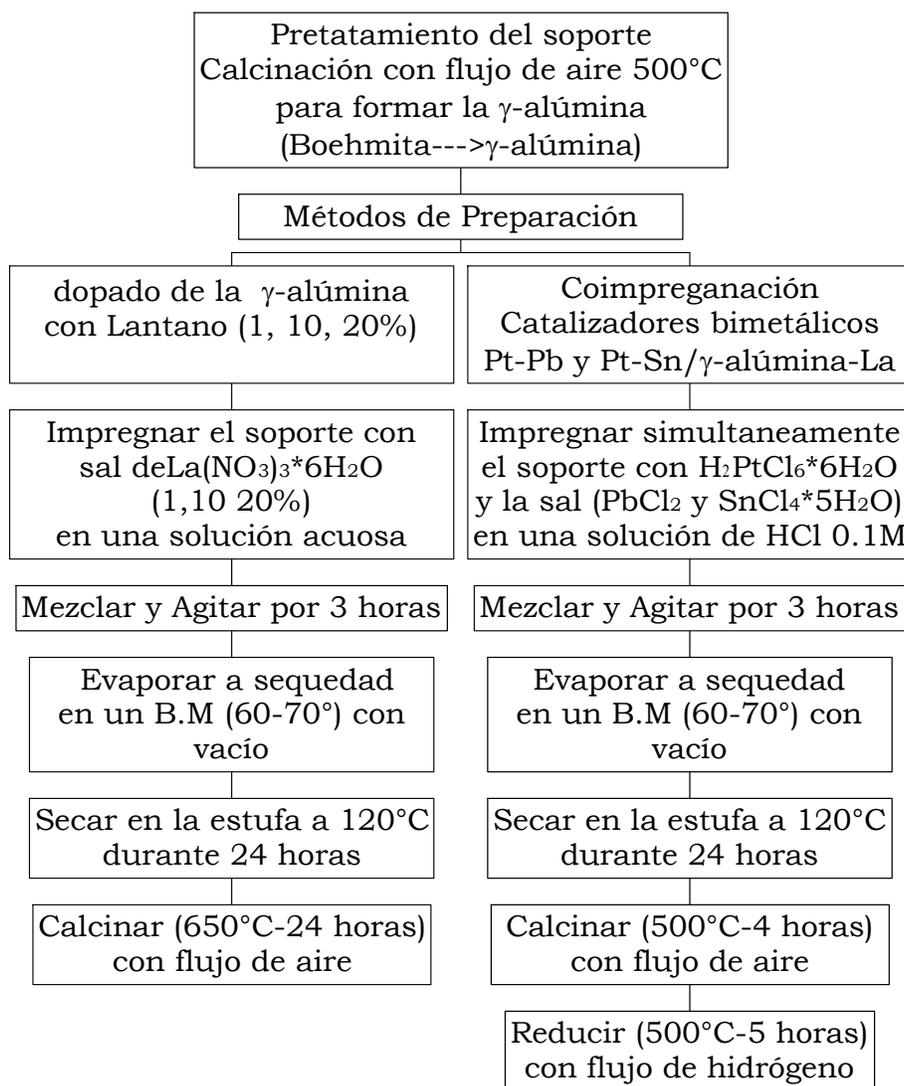


Fig.4 Preparación de Catalizadores Bimetálicos Pt-Pb y Pt-Sn Soportados en γ -Al₂O₃-La.

5.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

5.3.1 ÁREA ESPECÍFICA, BET.

Es importante el uso de medidas de adsorción de gases para la determinación del área superficial y la distribución de tamaños de poro de una variedad de materiales sólidos, tales como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, materiales cerámicos y de construcción. La medida de adsorción en la interfase gas/sólido forma también parte esencial de muchas investigaciones fundamentales y aplicadas sobre la naturaleza y comportamiento de la superficies sólidas.

El área específica de sólidos generalmente es determinada con la metodología diseñada por Branauer, Emmett y Teller (BET) donde la muestra es desgasificada con tratamiento térmico en un sistema con vacío, posteriormente se enfría 77K, una cantidad de nitrógeno gaseoso es admitida, se espera el equilibrio.

De la presión relativa (P/P_0) y el volumen de adsorbato, se calcula la cantidad de nitrógeno adsorbido. El proceso se repite generando una serie de valores de volumen adsorbido correspondiente a una serie de datos de la presión de equilibrio (isotermas de adsorción). De estas isotermas de adsorción de la muestra, encontradas experimentalmente, se determina la cantidad de gas necesario para formar una monocapa. Conociendo el área ocupada por cada molécula de gas adsorbida, se puede determinar el área específica para todos los sólidos finamente divididos sin importar su composición química.

Parte experimental.

La determinación del área superficial se realizó en un equipo Micromeritics ASAP 2000. El procedimiento consiste en introducir una cantidad del sólido en un reactor donde es desgasificada a 400°C.

Posteriormente la muestra en el reactor se enfría progresivamente hasta alcanzar la temperatura del nitrógeno líquido. Después se introduce nitrógeno en fase gas y el consumo de nitrógeno es monitoreando con ayuda de un detector y calculado por medio de un programa que también lleva a la determinación del área por el método BET.

5.3.2 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (RMN-MAS AL²⁷)

La resonancia magnética nuclear de sólidos estudia la interacción de momentos magnéticos nucleares con ondas electromagnéticas en la región de radio frecuencia. En el experimento una muestra sólida cristalina o amorfa es colocada en un campo magnético muy fuerte (1-14 Tesla) y se irradia con pulsos intensos de radio frecuencia en un intervalo de frecuencias requerido para excitar un núcleo atómico específico del estado magnético basal del radio en la frecuencia de excitación, la cual es detectada por inducción electromagnética y transformadas de Fourier que proporciona una gráfica de intensidad contra frecuencia.

El espectro obtenido identifica la presencia del átomo y su concentración relativa (respecto a un estándar) y es un sensible indicador de propiedades estructurales y enlace químico. Puede servir para la identificación de fase así como para la caracterización de enlaces locales en materiales desordenados. La técnica de RMN-MAS (Magic Angle Spinning NMR) es efectiva para estudiar núcleos con espín de un medio tal como Si²⁹.

Sin embargo, para núcleos cuadrupolares tales como Al^{27} , anchos espectros de interacciones cuadrupolares anisotrópicas de segundo orden no pueden ser eliminadas con RMN-MAS.

El uso de RMN-MAS es una herramienta útil para comprender la estructura de sólidos y de esta manera entender los cambios generados por la introducción de promotores. La distinción entre aluminio coordinado en forma tetraédrica y octaédrica se muestran claramente usando Al^{27} RMN-MAS. El aluminio octaédrico aparece entre 0 –10 ppm, mientras que aluminio tetraédrico aparece entre 60 y 70 ppm [60-62].

Parte experimental

El análisis se realizó en un equipo BRUKER ASX300 en donde se utilizó una sonda de 4mm para llevar a cabo el experimento. CPMAS es una metodología de polarización cruzada (CP) para obtener resultados específicos, a temperatura ambiente y 12 KHz.

5.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

En difracción de rayos X un haz colimado de rayos X, con longitud de onda de 1.546 \AA , incide sobre una muestra y es difractado por las fases cristalinas presentes de acuerdo a la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d\text{sen}\theta$$

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

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

Esta técnica también nos permite determinar el espesor de la capa y los arreglos atómicos, así como, la determinación de multicapas en materiales cristalinos. Ésta también es útil en la determinación de la estructura cristalográfica del interior de materiales catalíticos.

A partir de los patrones de difracción de rayos-X, se pueden determinar con gran exactitud los espaciamientos para los diferentes planos cristalográficos en un metal o aleación. Uno puede determinar todas las fases presentes en un sólido al comparar el patrón de difracción desconocido con patrones conocidos de metales, aleaciones y demás sólidos.

Parte experimental.

El equipo utilizado fue un difractómetro marca SIEMENS D500 con un ánodo de Cu y monocromador de haz secundario con sistema computarizado.

La determinación del compuesto se hizo con referencia a tarjetas 10-0425 y 40-184 que corresponden a la γ -alúmina, óxido de lantano (La_2O_3), según archivo JCPDS.

5.3.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Su principal aplicación dentro de la catálisis es la de identificar especies adsorbidas y estudiar la forma en la cual estas especies son quimisorbidas sobre la superficie del catalizador.

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

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

Parte experimental

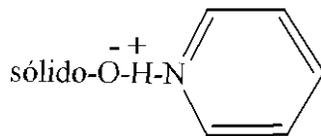
En este análisis la muestra consiste de 10-100mg de catalizador, comprimido en una pastilla. La espectroscopia infrarroja de transmisión se puede aplicar si el interior del catalizador absorbe débilmente como es el caso de óxidos utilizados como soportes que responden a frecuencias arriba de 1000 cm^{-1} , otra condición es que las partículas del soporte deben ser más pequeñas que la longitud de onda de la radiación infrarroja, de otra manera la pérdida de señal llega a ser importante.

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

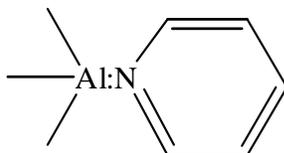
5.3.5 ESPECTROSCOPIA FTIR DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA

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

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



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



Y cada una de ellas tiene un modo vibracional fácilmente distinguible en espectroscopia infrarroja. En la espectroscopia infrarroja, la muestra consiste de 10-100mg de catalizador, comprimidas en forma de pastilla circular de 1 cm² de diámetro y unas décimas de milímetro de espesor. Esta oblea es suspendida en una celda, la cual permite desgasificación y tratamiento térmico de la muestra.

El espectro de absorción de piridina puede ser registrado a alta temperatura de la muestra, siempre que el diseño del espectrómetro sea de tal forma que la radiación emitida por la muestra caliente no sea modulada.

Parte experimental

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

1.- La muestra es pulverizada en un mortero de ágata y es pastillada sin aglutinantes.

2.- La muestra se coloca en un porta muestra de acero inoxidable y se coloca en una celda de vidrio pyrex con ventanas de fluoruro de calcio, que cuenta con termopares tipo K para medir la temperatura.

3.- La celda se coloca en un espectrofotómetro de IR (FTIR Nicolet modelo 170-SX y 710 controlado con una unidad de procesamiento de datos Nicolet 660, celdas de vidrio pirex y ventanas CaF_2 , acopladas a líneas de vacío y líneas de gases.

4.- Se da un pretratamiento en vacío (1×10^{-6} torr) a una temperatura de 400°C . La duración del tratamiento depende de la muestra y se toma como criterio la banda ancha e intensa que aparece en la región de los 3400cm^{-1} que al ser removida permite observar los grupos $-\text{OH}$ estructurales del material.

5.- Se lleva a cabo la adsorción de piridina a temperatura ambiente desde un saturador por arrastre con N_2 (4L/h) durante 30 minutos para luego ser extraído el exceso con vacío por media hora. Después de este tiempo se toma el primer espectro, los siguientes se toman a diferentes temperaturas según se considere.

6.- Se integra la absorbancia de la banda a 1545cm^{-1} correspondiente a sitios Brönsted y la banda a 1450cm^{-1} correspondiente a sitios Lewis para las diferentes temperaturas. La integración se realiza de acuerdo a la ley de Lambert-Beer.

5.4 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

5.4.1 ESPECTROSCOPIA FTIR DE ADSORCIÓN DE CO

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

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

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

Parte experimental

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

- 1.- La muestra es pulverizada en un mortero de ágata y es pastillada sin aglutinantes.

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

5.4.2 ABSORCIÓN ATÓMICA.

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

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

En espectroscopia atómica de absorción la muestra líquida se aspira hacia una flama, con temperatura de 2000 a 3000 K.

La muestra se atomiza, es decir, se separa en átomos, en la flama, la cual corresponde a la celda de la espectrofotometría ordinaria.

Parte experimental

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

1.- Con la solución estándar de platino se prepararon soluciones a diferentes concentraciones de forma que estuvieran dentro del intervalo observable para el metal, de igual manera se hizo con la solución estándar de estaño. Estas soluciones se pasan por el espectrofotómetro de absorción atómica (A.A), para obtener una determinada curva de calibración.

2.-Posteriormente se hace la digestión, la cual consiste en colocar 300mg de muestra junto con 10 ml de agua regia ($1\text{HCl}/3\text{HNO}_3$) en un recipiente de teflón herméticamente cerrado. Este recipiente se introduce en un horno de microondas durante 10 min. El proceso se realiza para cada una de las muestras.

3.- La muestra que se obtiene de este tratamiento es diluida en agua desionizada a un volumen de 25 ml y entonces se analiza en el espectrómetro de A.A con ayuda de la curva de calibración.

Las lecturas que así se obtienen están dadas en ppm de metal, que con una serie de cálculos nos permiten conocer la cantidad de metal en el catalizador.

5.4.3 QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO.

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

La quimisorción resulta de mucha utilidad para determinar la dispersión de un metal, la cual se define como el cociente entre los átomos superficiales de metal y los átomos totales de metal en una muestra. Los átomos metálicos superficiales se calculan a partir del número de sitios de adsorción, los cuales son cuantificados mediante quimisorción. Esta técnica depende del conocimiento de las condiciones bajo las cuales los gases se adsorben sobre los metales con estequiometría conocida. Comúnmente se observa que la relación adsorbato-metal es cercana a la unidad para catalizadores en los cuales el tamaño promedio de partícula metálica es cercano a 10 Å o más pequeña, lo cual implica que la mayor parte de los átomos de metal se encuentran en la superficie.

Los gases que se utilizan en los experimentos de quimisorción son H₂, O₂ y CO. El hidrógeno y el oxígeno se disocian sobre metales y son atómicamente adsorbidos. El CO forma especies carbonílicas móviles sobre varios metales y se disocia sobre unos pocos.

5.4.4 TÉCNICAS DE TEMPERATURA PROGRAMADA.

Las técnicas de temperatura programada son una serie de métodos de caracterización de catalizadores que involucran análisis térmicos transitorios.

Durante los experimentos de temperatura programada, una muestra se expone a diferentes ambientes gaseosos, y la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo.

La respuesta del sistema a los análisis térmicos transitorios, es monitoreada al medir: variación de peso de la muestra por análisis termogravimétrico (TGA); variación de la temperatura para un calentamiento constante por análisis térmico diferencial (DTA); el calor de reacción a temperatura constante por calorimetría de barrido diferencial (DSC); concentración del gas consumido por temperatura programada de reducción u oxidación (TPR/TPO); o la concentración del gas desarrollado por temperatura programada de desorción o superficie de reacción (TPD/TPSR).

Las técnicas de temperatura programada (TGA, DTA, DSC) proporcionan información acerca de la naturaleza de los compuestos sólidos, calor de reacción (DSC), cinética de reducción de óxidos metálicos (TPR), cinética de oxidación de óxidos metálicos (TPO), cinéticas de adsorción/desorción (TPD), número de sitios activos superficiales (TPD), cinéticas de reacción y mecanismos de intermediarios superficiales (TPSR).

5.4.5 DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO.

Con el objeto de medir los sitios superficiales, existen reacciones, como la deshidrogenación de ciclohexano, que complementan los estudios de quimisorción. Las reacciones pueden ser clasificadas como insensibles o sensibles a la estructura de las partículas del metal.

El término insensible a estructura es aplicado a reacciones cuya actividad específica no varía con el porcentaje expuesto o con la estructura de los sitios activos, lo cual es importante para una reacción sensible a estructura.

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

Las reacciones sensibles a la estructura, en contraste, requieren un sitio catalítico complejo el cual es fácilmente bloqueado por contaminación superficial. (65)

Parte experimental

La deshidrogenación de ciclohexano se llevó a cabo en un sistema de flujo continuo, en el cual el catalizador es colocado en un reactor de lecho fijo operado en modo diferencial. La metodología consiste en lo siguiente:

1. Activación del catalizador a una temperatura de 500°C durante una hora, con flujo de hidrógeno (1ml/s).
2. Posteriormente se disminuya la temperatura a 300°C manteniendo el flujo de hidrógeno.

3. Inicio de la reacción. Por medio de una válvula de 3 vías, se hace pasar un flujo de hidrógeno a través de un saturador que contiene ciclohexano a una temperatura de 12°C lo que corresponde una presión de vapor de 48.19 torr. Esta mezcla de moléculas ciclohexano e hidrógeno fluye a través del sistema de líneas y llegan a un reactor de lecho fijo en el que está contenido el catalizador.
4. La cantidad de catalizador así como el flujo de hidrógeno se ajustan de tal manera que la conversión total no exceda un 15%.
5. Análisis. Los productos de reacción que salen del sistema en fase gas fueron analizados en un cromatógrafo de gases. El análisis se realizó, haciendo una primera inyección a los diez minutos de iniciado el burbujeo del reactivo, posteriormente las inyecciones se hicieron cada 10 minutos que es lo que dura el análisis cromatográfico. La reacción fue monitoreada durante 2 horas.
6. Especificaciones.
 - El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases Varian 3400 Cx con detector de ionización de flama (FID).
 - Inyección continua con válvula automática.
 - Columna DB-WAX de 30m x 0.53mm x 1µm.
 - Temperatura de la columna 60°C.
 - Flujo de la columna 1ml/s de nitrógeno.

5.4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA TRANSMISION.

Es una técnica bastante útil para determinar el tamaño y forma de partículas soportadas. Puede también revelar información sobre la composición y estructura interna de partículas cuando se detectan los rayos-X característicos que son producidos por la interacción de los electrones con la materia o al analizar como son difractados estos electrones.

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

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

En microscopia de transmisión electrónica una delgada capa de muestra sólida es bombardeada en vacío con un haz monoenergético de electrones de alta energía e intensidad.

Una serie de lentes electromagnéticas magnifican esta señal electrónica transmitida. Las condiciones típicas de operación del microscopio electrónico son de 100-200 KeV, 10^{-4} mbar de vacío, 0.5 nm de resolución y una amplificación de 3×10^5 a 1×10^6 . La información que se genera sobre el tamaño de partícula generalmente se presenta en histogramas, el cual muestra un gráfico de números de partículas en intervalos específicos de tamaños de partícula.

Parte experimental

En el estudio de microscopia se utilizó un equipo JEOL 100CX. El tamaño de la población a la que se determinó el tamaño de partícula para cada catalizador fue de la siguiente manera:

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

donde: d_s = El tamaño promedio de partícula.

d_i = es el diámetro de partícula.

n_i = es número de partículas con diámetro d_i .

5.4.7 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS).

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

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

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

Donde:

EC = energía cinética del electrón emitido.

h = cte. de Planck.

ν = frecuencia de la radiación excitante.

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

ϕ = la función trabajo del espectrómetro.

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

Los picos de fotoelectrones son etiquetados de acuerdo a los números cuánticos del nivel que se origina el electrón. Un electrón con momento orbital l (0, 1, 2, 3 se indica como s, p, d, f) y momento espín s tiene un momento total $j = l + s$.

Cuando el spin puede estar hacia arriba (+1/2) o hacia abajo (-1/2) cada nivel con $l \geq 1$ tiene dos subniveles, con una diferencia en energía llamada división espín-orbital. Así, el nivel de Pt4f produce 2 picos de fotoemisión, $4f_{7/2}$ (con $l = 3$ y $j = 3 + 1/2$) y $4f_{5/2}$ (con $l = 3$ y $j = 3 - 1/2$).

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

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

Un espectrómetro de XPS contiene una fuente de rayos-X, usualmente Mg K α (1253.6eV) o Al K α (1486.3eV) y un analizador. El analizador hemisférico es usado en al menos todos los espectrómetros comerciales.

En el tubo de entrada, los electrones son retardados o acelerados a un valor llamado el paso de energía, en el cual ellos viajan a través del filtro hemisférico. Tanto más bajo el paso de energía, tanto mas pequeño el número de electrones que alcanzan el detector pero su energía es determinada con mayor precisión. A pesar de ello, el filtro de energía es el detector actual. El cual consiste de un multiplicador de electrones que amplifica los fotoelectrones generando corrientes medibles. Al menos todos los fotoelectrones utilizados en XPS tienen energías cinéticas en el rango de 0 a 1.5 keV.

Estados de oxidación y energías de enlace

Las energías de enlace contienen información química dado que los niveles de energía de los electrones contienen información química del estado del átomo. Cuando hay cambios químicos en el átomo se detectan variaciones de 0-3 eV en la energía de enlace correspondiente a un electrón.

Por ejemplo, en compuestos de platino la energía de enlace aumenta con el estado de oxidación del platino. La razón es que los 74 electrones en el ion Pt $^{4+}$ sienten una mayor fuerza de atracción del núcleo con carga positiva de 78+, que los 76 electrones en Pt $^{2+}$ o los 78 en el átomo neutro Pt. En general, la energía de enlace se incrementa con el incremento en el estado de oxidación, y para un estado de oxidación fijo con la electronegatividad de los ligandos, con la serie FeBr $_3$, FeCl $_3$, FeF $_3$ (Tabla.1).

Tabla.1 Energías de enlace de electrones 2p_{3/2} de Fe en algunos compuestos

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

Dispersión de partículas soportadas

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

Parte Experimental

Los estudios de XPS se registraron utilizando un espectrómetro de electrones VG Escalab 200R equipado con un analizador hemisférico, cuyo modo de operación fue a paso de energía constante. La fuente de rayos-X MgK α ($h\nu=1253.6$ eV, 1 eV= 1.603×10^{-19} J) no-monocromática fue operada a 10mA y 12kV. Una computadora (digital Co) a PDP 11/04 fue utilizada para el registro y análisis de los espectros. Todas las muestras fueron reducidas *in situ* con atmósfera de hidrógeno a 300°C durante 1 h. Las intensidades de los picos fueron estimadas mediante el cálculo de la integral de cada pico (al cual previamente se eliminó un fondo en forma S) y, ajustando el pico experimental a una combinación de líneas Lorentz/Gaussiana de proporciones variables. Las energías de enlace (EE) tomaron como referencia el pico Al 2p cuya EE se fijó en 74.5 eV.

5.5 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE CROTONALDEHÍDO.

Parte experimental

La hidrogenación de crotonaldehído se realizó en un sistema de flujo continuo, en el cual el catalizador es colocado en un reactor de lecho fijo operado en modo diferencial. El proceso de hidrogenación es el siguiente:

- 1.- Activación del catalizador a una temperatura de 500°C durante una hora, con flujo de hidrógeno (1ml/s).
- 2.- Posteriormente se disminuye la temperatura a 80°C manteniendo el flujo de hidrógeno.
- 3.- inicio de la reacción. Por medio de una válvula de 3 vías, se hace pasar un flujo de hidrógeno a través de un saturador que contiene crotonaldehído a una temperatura de 0°C lo que corresponde una presión de vapor de 9 torr. Esta mezcla de moléculas crotonaldehído e hidrógeno fluye a través del sistema de líneas y llegan a un reactor de lecho fijo en el que esta contenido el catalizador.
- 4.- la cantidad de catalizador así como el flujo de hidrógeno se ajustan de tal manera que la conversión total no exceda un 15%.
- 5.- Análisis. Los productos de reacción que salen del sistema en fase gas se analizaron en un cromatógrafo de gases. El análisis se realiza, haciendo una primera inyección a los diez minutos de iniciado el burbujeo del reactivo, posteriormente las inyecciones se hacen cada 10 minutos que es lo que dura el análisis cromatográfico. La reacción se siguió durante 2 horas.

6.- Especificaciones:

- El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases Varian 3400 Cx con detector de ionización de flama (FID).
- Inyección continua con válvula automática.
- Columna DB-WAX de 30m x 0.53mm x 1 μ m.
- Temperatura de la columna 60°C.
- Flujo de la columna 1ml/s de nitrógeno.

Los productos principales de la hidrogenación del crotonaldehído son: n-butanol, butiraldehído y el alcohol crotilico. Siendo éste, el producto de mayor interés por sus amplias aplicaciones en la industria.

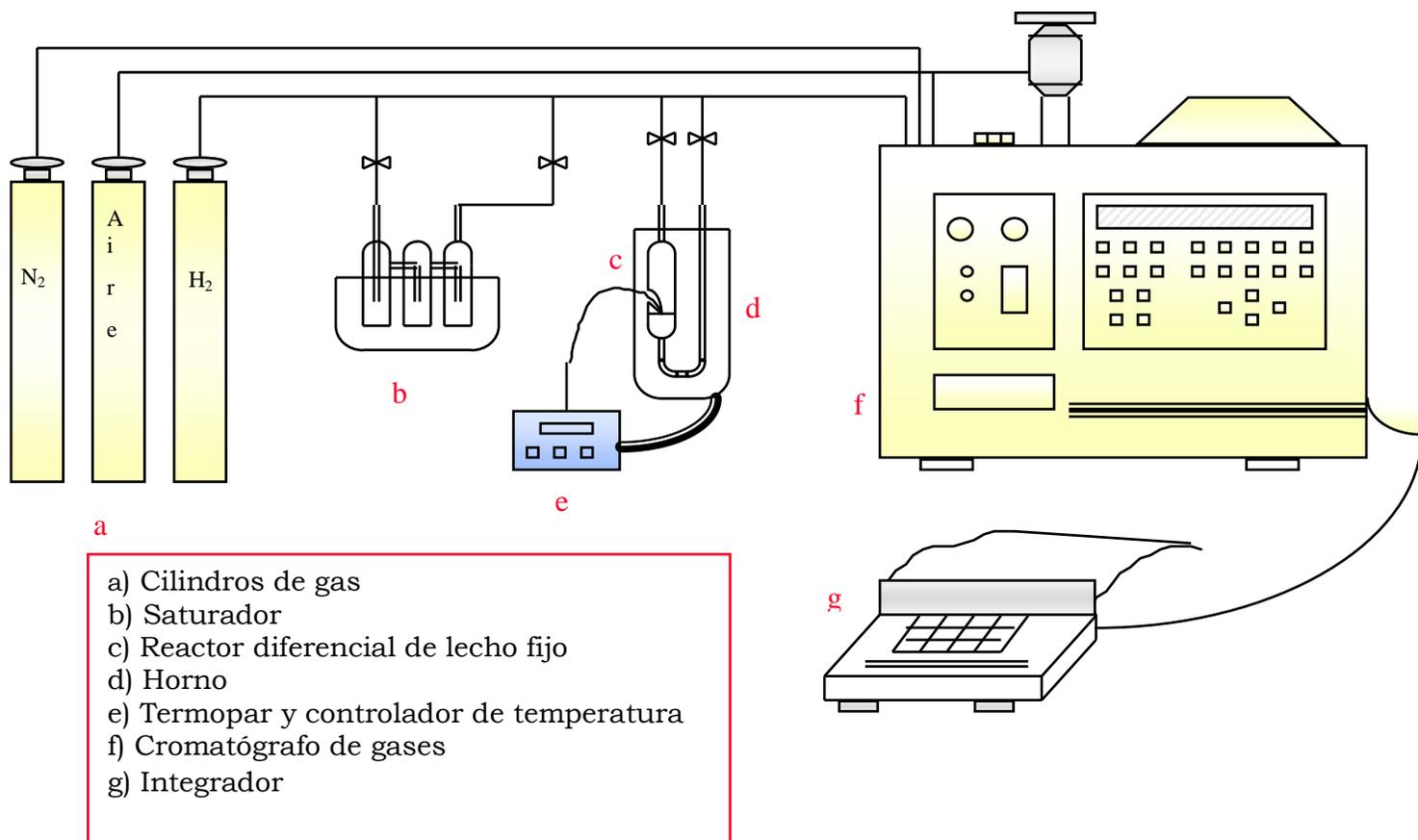


Fig.5 Sistema de reacción para la hidrogenación de crotonaldehído

5.5.1 REACTOR DIFERENCIAL.

Un reactor diferencial es la mejor opción para realizar estudios cinéticos. En un reactor de este tipo, la composición del sólido y del gas, la presión y la temperatura son uniformes a través del reactor. En un reactor diferencial la conversión esta limitada a no mas de un cierto porcentaje (<15%).

El modelo más utilizado en el laboratorio es el reactor de lecho fijo el cual consiste en un tubo con forma de U con un diámetro interior de cerca de 6mm; el catalizador se sostiene en una placa, de vidrio poroso, fija a una temperatura específica. Un gas inerte o uno de los reactivos se hace fluir continuamente a través de la placa que soporta el catalizador. El gas que sale puede ser analizado directamente en un cromatógrafo de gases u otro sistema para el análisis en línea.

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

5.5.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Frecuentemente, la actividad catalítica se expresa como velocidad específica cuyas unidades son moles de un producto dn_i , por unidad de tiempo dt y unidad de Volumen V :

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

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

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

La velocidad de reacción expresa:

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

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

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

Donde:

F= flujo de reactivo en ml/s.

Pv= presión de vapor del reactivo expresada en torr.

m= masa de catalizador expresada en mg.

Ct= % conversión total de reactivo.

T= temperatura ambiente en K.

5.5.3 SELECTIVIDAD CATALÍTICA.

En general, se entiende por selectividad de un determinado producto, la cantidad del mismo obtenido con relación al total de reactante transformado. Sin duda la selectividad es uno de los factores de mayor importancia en la consideración de un catalizador [67].

La forma de calcular la selectividad a un determinado producto A es de la siguiente manera:

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

La selectividad usualmente varía con la presión, temperatura, composición de reactivos y el grado de conversión, como también con la naturaleza del catalizador.

6.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES.

6.1.1 ÁREAS ESPECÍFICAS (BET).

La Tabla.2 muestra que los soportes con lantano incrementan el tamaño del poro, con respecto a alúmina, cuando el contenido de lantano aumenta, debido probablemente a un reacomodo estructural de la alúmina. La adición de lantano, a la bohemita, produce una disminución de área específica del soporte tratado térmicamente. Esta disminución es mayor con alto contenido de lantano. Cuando el contenido de lantano es de 20% el área específica se reduce aproximadamente 50%, en contenidos de 1 y 10 % de lantano la disminución es aproximadamente de 25%.

Tabla.2 Áreas específicas y diámetros de poro de los soportes

Soportes	Area BET (m²/g)	Diámetro de poro (Å)
A	220	59
ALa1	171	78
ALa10	170	67
ALa20	122	68

6.1.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La difracción de R-X de los soportes que contienen lantano, presentan únicamente señales correspondientes a γ -alúmina, y se observa una disminución de la cristalinidad cuando el contenido de lantano aumenta a 20 % en peso Fig.6, ésto concuerda con estudios de microscopia [11-13] en los que se ha observado la formación de aglomerados de alúmina cuando se adiciona lantano, dando como resultado, alúmina menos estructurada.

Este análisis no muestra evidencia directa de algún aluminato u óxido de lantano aun cuando el lantano se adiciona en porcentajes de 20%. Los difractogramas de los soporte con 10% de lantano, calcinados a 500, 650 y 900°C, muestran la conservación de la fase γ -alúmina en la figura 7.

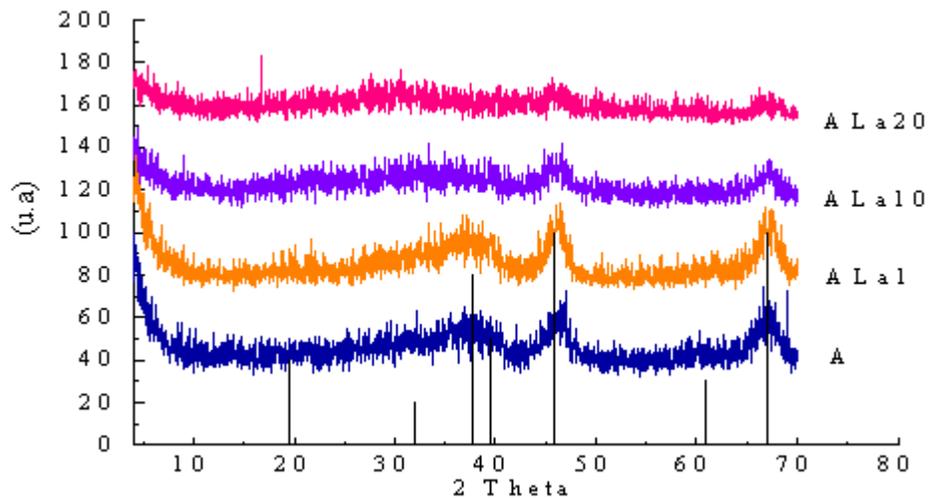


Fig.6 Comparación del difractograma de R-X de alúmina y alúmina modificada con lantano.

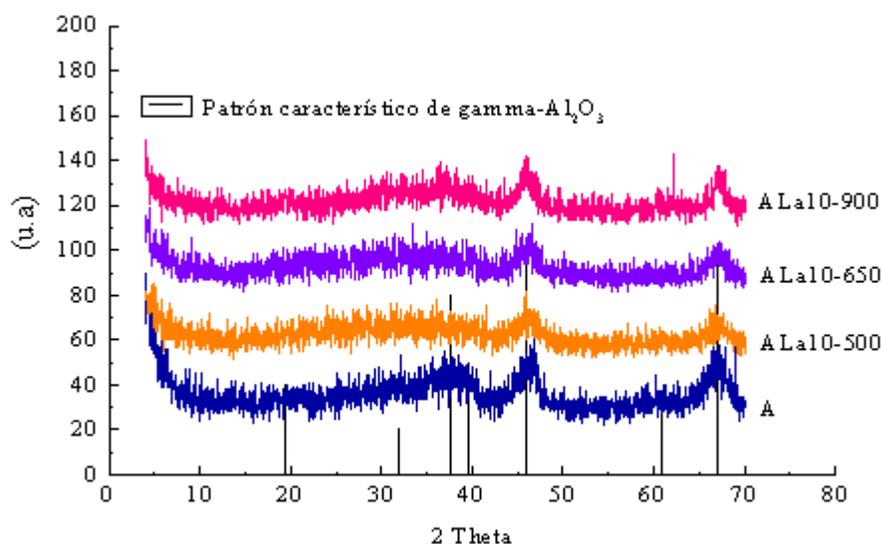


Fig.7 Comparación del difractograma de R-X de alúmina (A) con el de **ALa10** calcinado a 500, 600 y 900°C.

6.1.3 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (²⁷Al RMN-MAS)

Los estudios de RMN-MAS realizados a soportes modificados con lantano y sin modificar presentan 2 señales Fig.8. La señal de menor intensidad aparece en el intervalo de 66-67 ppm y corresponde a aluminio con número de coordinación cuatro, la otra banda se encuentra entre 9 y 10 ppm y corresponde al aluminio con número de coordinación seis.

La información que nos proporciona este análisis es una relación numérica con base al área de cada uno de los picos que se presentan, de tal manera que los datos que se muestran (relación T_d/O_h) en la figura.8 y en la Tabla 3, corresponden a los valores relativos de área con respecto al área del pico de menor tamaño, en este caso, al aluminio que se encuentra en medio tetraédrico. En los soportes alúmina-lantano se observa que al aumentar la cantidad de lantano se incrementa la relación T_d/O_h Tabla 3.

De acuerdo a estos resultados la adición de lantano da lugar a un reacomodo estructural de la alumina, Oudet y colaboradores [14] señalan que el tamaño del ión lantano es aproximadamente 2 veces el tamaño del ion aluminio, por lo que este desplazamiento de aluminio hacia sitios de menor coordinación, es causado por una ocupación de los huecos octaédricos por el lantano.

Tabla.3 Relación T_d/O_h obtenida de $Al^{27}RMN$ -MAS para alúmina y alúmina modificada con lantano

Soportes	AlT_d^* (ppm)	AlO_d^{**} (ppm)	Relación T_d/O_h
A	67.150	9.342	1.00 / 5.41
ALa1	66.521	9.205	1.00 / 5.83
ALa10	67.001	9.244	1.00 / 5.42
ALa20	67.071	9.642	1.00 / 3.58

*Aluminio tetraédrico
**Aluminio octédrico

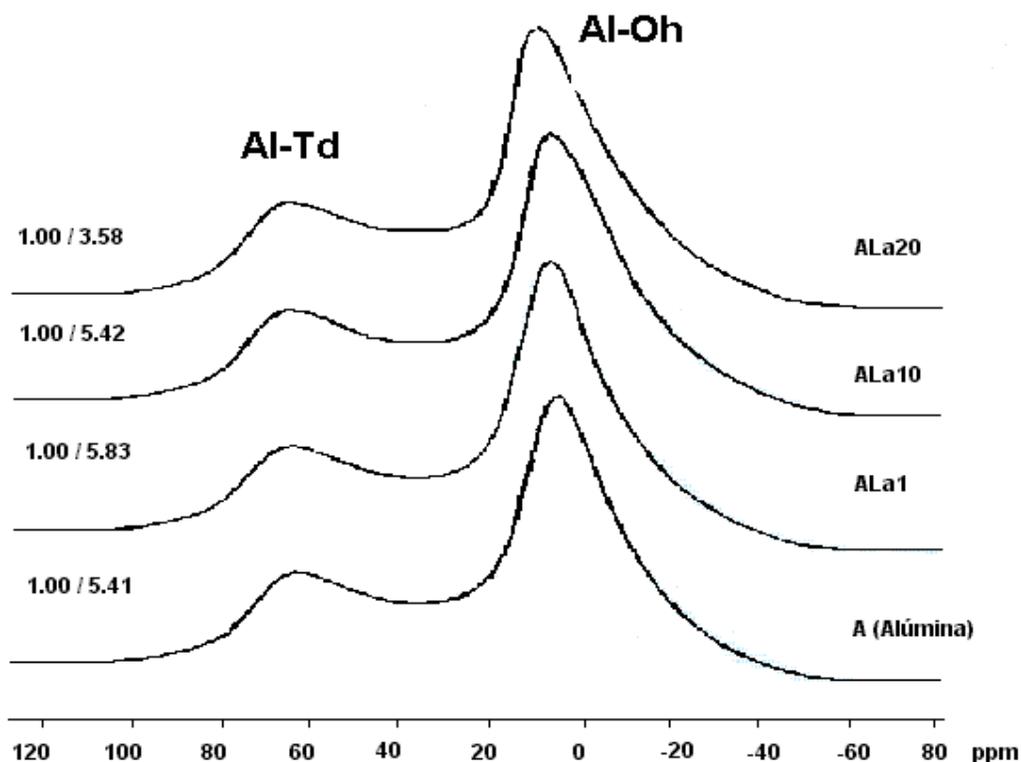


Fig.8 $Al^{27}RMN$ -MAS de alúmina y alúmina modificada con lantano

6.1.4 ESPECTROSCOPIA FTIR DE ADSORCIÓN DE PIRIDINA.

Los espectros de infrarrojo con piridina adsorbida muestran la ausencia de sitios ácidos tipo Brønsted (1545cm^{-1}) y presentando solo sitios ácidos Lewis, no importando que el soporte sea alúmina o alúmina modificada con lantano (Fig.9-12).

En las Tablas 4-7 se muestran los resultados de la integración de las bandas en 1445cm^{-1} y 1490cm^{-1} correspondientes a acidez Lewis. La adición de 1% de lantano en la alúmina tiene el efecto de incrementar ligeramente su acidez respecto a la alúmina sin lantano, a temperatura ambiente, sin embargo a 100°C la acidez, en el soporte ALa1, disminuye de manera importante (48%).

Por otro lado la fuerza de los sitios ácidos aumenta de manera importante con la adición de 1% de lantano. Cuando se adiciona 10 y 20 % de lantano, la cantidad de sitios ácidos decrece hasta desaparecer en la muestra de mayor contenido de lantano a partir de 200°C (Tabla 6-7).

En resumen la fuerza de acidez disminuye con el subsecuente incremento de lantano en el soporte, dado que en el caso de la A (γ -alúmina) aun se tiene acidez de Lewis a temperatura de 500°C (Fig.9), mientras que los sitios ácidos en ALa20 son detectables hasta 100°C únicamente (Fig.12).

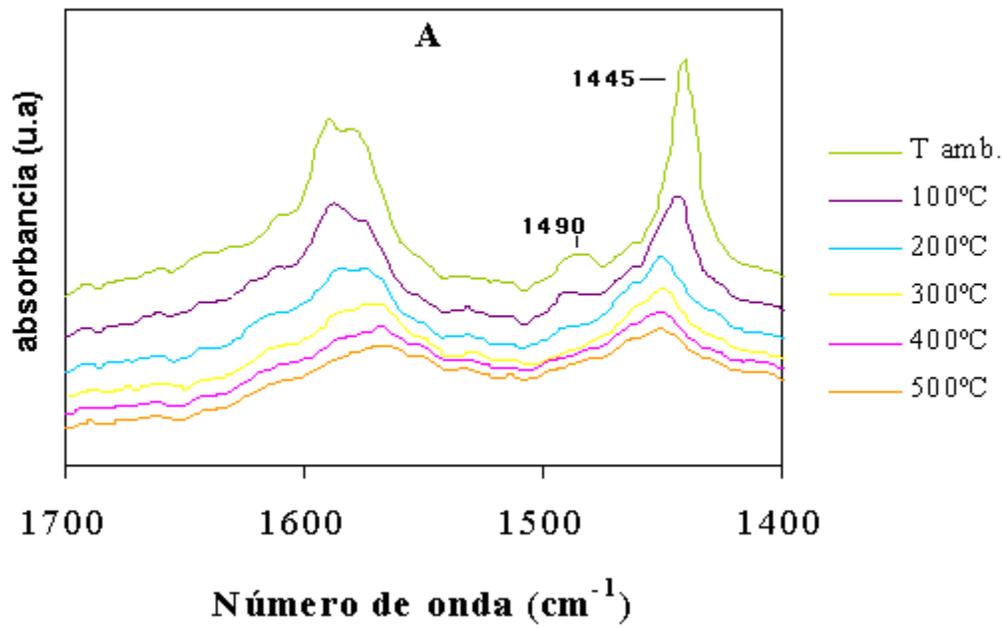


Fig.9 FTIR de adsorción de Piridina en γ -alúmina

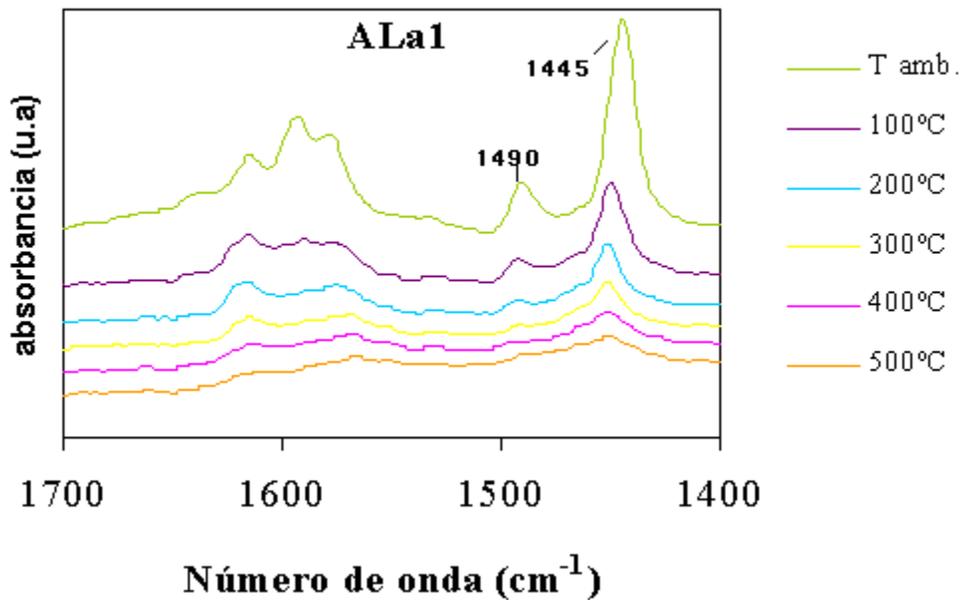


Fig.10 FTIR de adsorción de piridina en γ -alúmina-1% La

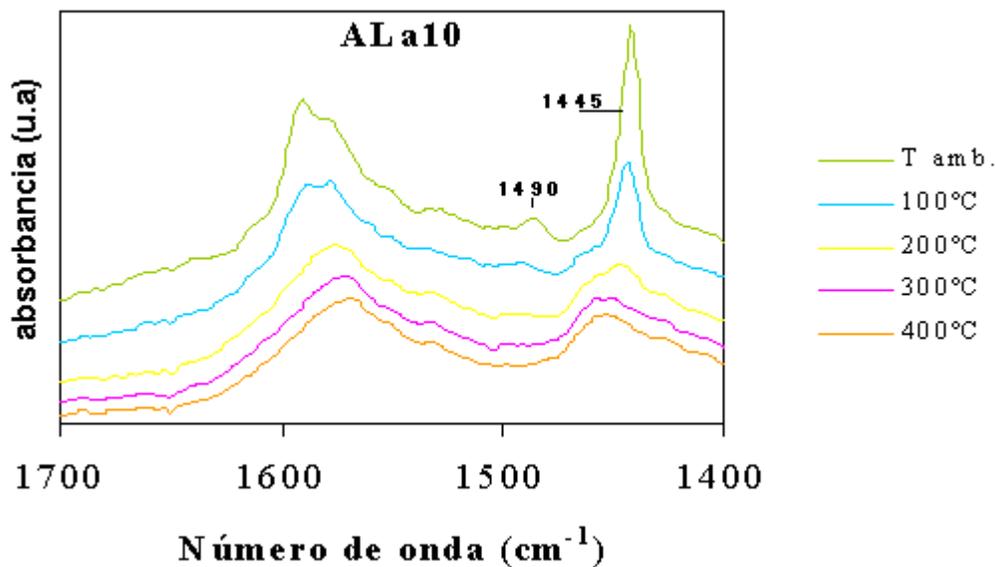


Fig.11 FTIR de adsorción de piridina en γ -alúmina-10% La

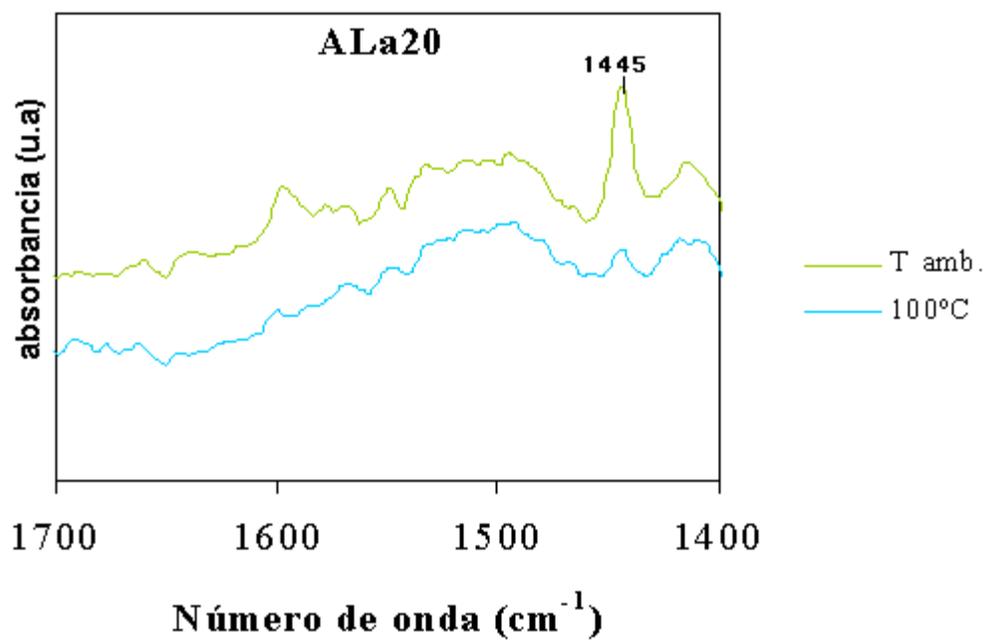


Fig.12 FTIR de adsorción de piridina en γ -alúmina-20% La

Tabla.4 Sitios ácidos y acidez total de la γ -alúmina

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

Tabla.5 Sitios ácidos y acidez total de la γ -alúmina modificada con 1% La

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

Tabla.6 Sitios ácidos y acidez total de la γ -alúmina modificada con 10% La.

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

Tabla.7 Sitios ácidos y acidez total de la γ -alúmina modificada con 20% La

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

6.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Pt-Sn PREPARADOS POR COIMPREGNACIÓN.

6.2.1 ABSORCIÓN ATÓMICA.

Los contenidos de platino y estaño presentes en los catalizadores bimetalicos Pt-Sn preparados por coimpregnación, se muestra en la Tabla.8. Las cantidades necesarias para ajustar el 100% en peso corresponden al soporte utilizado en cada catalizador.

Tabla.8 Contenido metálico para los catalizadores Pt-Sn suportado en alúmina y alúmina modificada con lantano

Catalizador	Pt (% peso)	Sn (% peso)
Pt-Sn/A	0.53	0.15
Pt-Sn/ALa1	0.44	0.47
Pt-Sn/ALa10	0.20	0.39
Pt-Sn/ALa20	0.38	0.45

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

6.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

Por microscopia electrónica de transmisión (TEM), se determinó que el promedio del tamaño partícula fue de 20 Å, la adición de lantano no ejerce algún tipo de influencia que modifique el tamaño de las partículas (Tabla.9).

Tabla.9 Tamaño de partícula y %D.

Catalizador	Tamaño Promedio de Partícula Å	% Dispersión
Pt/A	18	56
Pt-Sn/A	16	62
Pt-Sn/ALa1	26	38
Pt-Sn/ALa10	20	50
Pt-Sn/ALa20	16	62

6.2.3 ESPECTROSCOPIA FTIR DE ADSORCIÓN DE CO.

Cuando un metal que es activo en una reacción forma aleación con uno que es inactivo, se pueden esperar dos efectos, que pueden ser identificados con ayuda del estudio de FTIR por adsorción de CO (68):

1.- Efecto “geométrico” o efecto “tamaño de ensamble” (conjunto de átomos). A causa de la aleación, el número de átomos idénticos contiguos disminuye. Las reacciones catalíticas que requieren grandes “ensambles” de átomos activos obviamente serán suprimidas en mayor grado que aquellas que requieren sólo de pequeños dipolo-dipolo entre las moléculas de CO adsorbidas lo cual genera cambios en las frecuencias de vibración CO-metal.

2.- Efecto “electrónico o efecto “ligando”. La estructura puede ser modificada por la aleación. Si es así, entonces la fuerza del enlace de las especies adsorbidas y por tanto su reactividad también puede cambiar.

La adsorción de CO en Pt tiene 3 diferentes bandas, 2081, 2070 y 2063 cm^{-1} , las cuales han sido asignadas al CO adsorbidos en forma lineal en átomos de caras, esquinas o aristas, respectivamente y que han sido corroboradas en planos de monocristales (69). La interacción CO-Pt se describe en general por el modelo propuesto por Blyholder, quien ha mostrado que existe un enlace π entre un átomo de metal superficial unido a un ligando CO y sus átomos de metal más cercanos, debido a un llenado parcial de los orbitales d del metal. Por tanto, la molécula de CO compite con los átomos de metal vecinos por los electrones d del átomo metálico superficial

En la Figura 13 se presentan los espectros de FTIR de adsorción de CO para catalizadores de Pt y Sn preparados por coimpregnación. El catalizador monometálico de Pt, presenta dos bandas que aparecen en 2067 cm^{-1} y 2120 cm^{-1} , siendo más intensa la primera que la segunda. Comparándolo con el catalizador bimetalico de Pt-Sn/A, este último presenta una pequeña banda en 1830 cm^{-1} ocasionada por interacción de la molécula de CO con 2 átomos de platino, es decir una interacción tipo puente del CO con platino; no se observa un corrimiento en la frecuencia de adsorción lineal Pt-CO en estos catalizadores por la presencia de estaño, cuando lo comparamos con el monometálico correspondiente, parece ser que entre el estaño y el platino no hay interacción directa cuando se encuentran por separado en el soporte. Sin embargo cuando tenemos catalizadores que además de platino y estaño tienen lantano

Fig.13, se observa un incremento en la intensidad y desplazamiento de la banda de 2120 cm^{-1} , 2122 , 2126 y 2130 cm^{-1} en catalizadores Pt-Sn/ALa1, Pt-Sn/ALa10 y Pt-Sn/ALa20 respectivamente. Mientras tanto la intensidad de la banda a $2065\text{-}2067\text{cm}^{-1}$ se ve disminuida hasta que desaparece en el catalizador con 20% Lantano.

La asignación de la banda en 2120 cm^{-1} y 2130 cm^{-1} , como se mencionó anteriormente, difícilmente se puede atribuir a sitios de alta coordinación de platino y podría suponerse que esta señal corresponde al complejo $(\text{PtCl}_2(\text{CO}))_2$ [70], si consideramos que durante el proceso de preparación, se utilizaron soluciones de ácido clorhídrico y del precursor de $\text{Pt}(\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$. Sin embargo, el hecho que se incremente cuando se está en presencia de lantano, permite suponer que existe algún tipo de interacción entre las especies Pt-SnO_x-La₂O₃ e incluso con cloro, que da lugar a un efecto electrodonador generando la oxidación de platino.

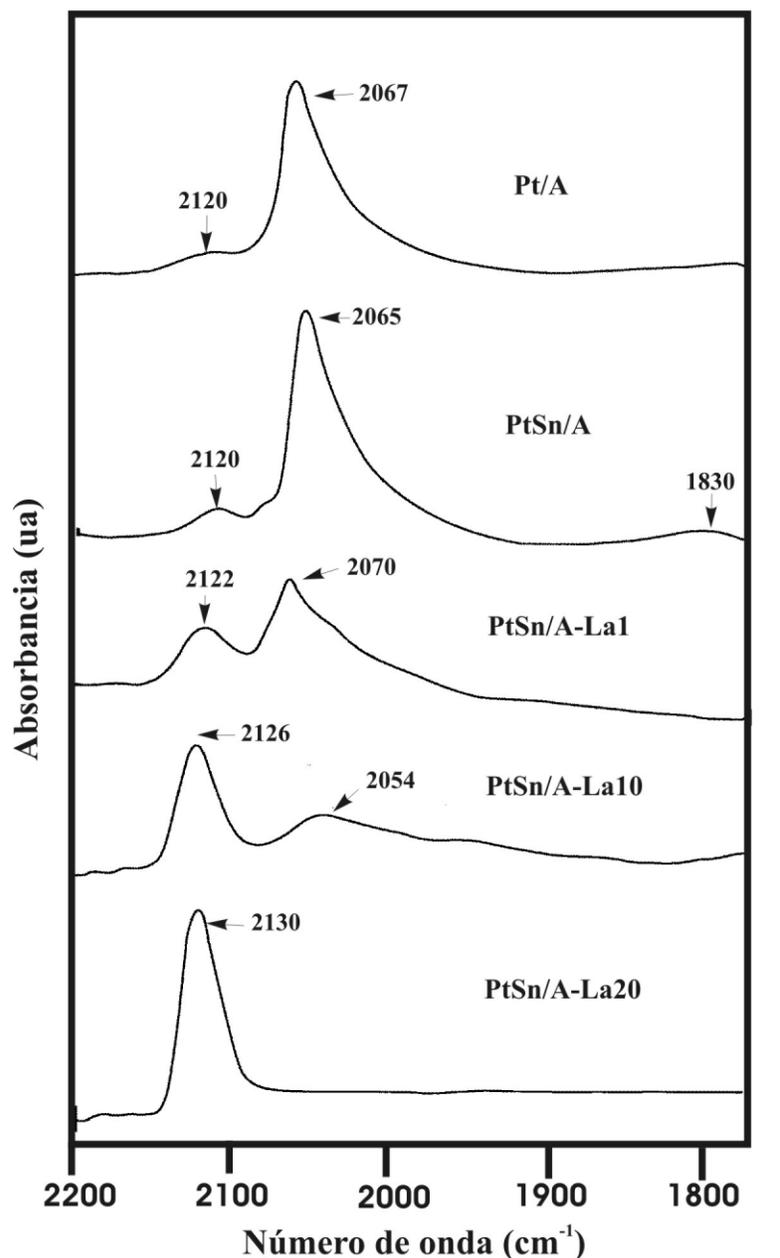


Fig.13 FTIR de adsorción de CO para los catalizadores Pt-Sn soportados en alúmina y alúmina modificada con lantano

6.2.4 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS)

En la Tabla.10 Se presentan los resultados del estudio de XPS que se realizó a los catalizadores Pt-Sn preparados por coimpregnación. En los catalizadores con Sn el pico Sn3d presenta dos componentes, una de baja energía de ligadura que está en menor proporción a 483.9eV en Pt-Sn/A que podría asociarse a una fase aleada SnPt_x alrededor de 484.7eV en catalizadores Pt-Sn con 1 y 10% de lantano, asociada a una fase reducida como Sn⁰ (Tabla.10). La otra componente en mayor proporción es superior al 81% y próximas a 487eV, la cual es característica de especies oxidadas de Sn (Sn²⁺).

Tabla.10 Energías de ligadura para los catalizadores Pt-Sn soportados en alúmina y alúmina modificada con lantano

Catalizador	Al2p (eV)	Pt4d_{5/2} (eV)	Sn3d_{5/2} (eV)	La3d_{5/2} (eV)
Pt/A	74.5	315.7	-	-
Pt-Sn/A	74.5	316.1	483.9 (19) 487.3 (81)	-
Pt-Sn/ALa1	75.5	315.4	484.7 (9) 487.2 (92)	Trazas
Pt-Sn/ALa10	74.5	314.7 (58) 316.9 (42)	484.7 (11) 486.7 (89)	834.9
Pt-Sn/ALa20	74.5	315.0 (53) 317.3 (47)	484.4 (16) 487.0 (84)	835.2

Cuando se incorpora lantano a las muestras con estaño, la energía de ligadura del pico Pt4d_{5/2} disminuye alrededor de 1eV y el porcentaje de área disminuye a medida que aumenta el contenido de lantano (100% en Pt-Sn/ALa1, 58% Pt-Sn/ALa10 y 53% en Pt-Sn/ALa20).

Esta tendencia es la opuesta a la observada en el pico de Sn de la fase reducida, lo cual podría indicar la formación de una fase intermetálica Pt-Sn que se ve favorecida por la presencia del lantano pero que se encuentra en muy pequeña cantidad. En estos dos catalizadores con mayor contenido de lantano se observa una segunda componente de Pt con energía de enlace de ligadura elevada debida a especies oxidadas de Pt (Pt^{2+}).

6.2.5 DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO

En la Tabla.11 se muestran los resultados de actividad para deshidrogenación de ciclohexano con catalizadores Pt-Sn preparados por coimpregnación. Como se puede observar, la adición de Sn al catalizador de Pt/A sin modificar genera una reducción en el número de sitios activos cuando se compara con Pt/A, ya que las velocidades sufren una apreciable disminución. Cuando los catalizadores Pt-Sn son soportados en alumina modificada con lantano, observamos una gran pérdida de sitios activos, que se manifiesta conforme el contenido de lantano aumenta, hasta tener una completa pérdida de actividad metálica cuando se tiene un 20% de lantano en el soporte.

Tabla. 11 Velocidades de reacción para la deshidrogenación de ciclohexano.

Catalizador	Velocidadx10 ⁶ (mol/ gcat*s)	TOF(s ⁻¹)
Pt/A	304	7.8
Pt-Sn/A	175	10.3
Pt-Sn/ALa1	12.8	1.5
Pt-Sn/ALa10	1.28	0.25
Pt-Sn/ALa20	0.04	0.003

Esta pérdida de actividad la podemos explicar al considerar los resultados proporcionados por los estudios de espectroscopia FTIR de adsorción de CO. En la presencia de lantano se promueve la formación de una especie en la cual el Pt está oxidado y por lo tanto el platino metálico, quien hace la función de deshidrogenar, está en cantidades muy pequeñas.

En la Tabla.11 se reporta también la actividad por sitio TOF (s^{-1}). Los catalizadores monometálico Pt/A y bimetálico Pt-Sn/A muestran una actividad muy parecida 7.8 y 10.3 s^{-1} respectivamente. Esto de acuerdo con el tipo de clasificación de reacción insensible a la estructura. Al incrementar el contenido de lantano en los catalizadores bimetálicos PtSn, la actividad por sitio disminuye de manera importante aun a bajos contenidos de lantano de 1%.

En contenidos de lantano mayores (20%) la actividad es nula. De acuerdo con los estudios de FTIR de CO se observa que el Pt se encuentra en estado oxidado (Pt^{2+}) desde contenidos de 1% hasta 20% de lantano en los catalizadores PtSn.

La baja actividad del platino en la deshidrogenación de ciclohexano es debido a la interacción de platino con el óxido de lantano y óxido de estaño lo que provoca una estabilización del platino en estado oxidado, llevando a una pérdida de las propiedades metálicas del platino. El cual es la fase activa para esta reacción

6.3 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE CROTONALDEHÍDO CON CATALIZADORES Pt-Sn SOPORTADOS EN γ -AL₂O₃ y γ -AL₂O₃-La PREPARADOS POR COIMPREGNACIÓN.

6.3.1 ACTIVIDAD CATALÍTICA.

En la Tabla.12 se reporta la actividad, expresada como velocidad específica (mol/gcat*s) para los catalizadores de Pt-Sn soportados sobre alúmina y en alúmina modificada con La al 1, 10 y 20%, en la reacción de hidrogenación catalítica de crotonaldehído, también se presentan los perfiles de Actividad y Selectividad en función del tiempo Figuras14-16.

Tabla.12 Hidrogenación catalítica de Crotonaldehído

Catalizadores	Vel x10 ⁷ ^a (mol/gcat*s)	% Conversión	% Butiraldehído	% Selectividad ^b Butanol	Crotialcohol
Pt/A	1.68	4.38	90	5	5
Pt-Sn/A	2.16	5.54	72	20	8
Pt-Sn/ALa1	0.42	1.37	60	18	22
Pt-Sn/ALa10	0.40	1.03	70	30	-
Pt-Sn/ALa20	0.22	0.57	100	-	-

a) Velocidad obtenida a 10 min de reacción.

b) Selectividad obtenida 60 min de reacción.

La actividad del catalizador Pt/Al₂O₃ 1.68x10⁻⁷ mol/gcat*s con respecto al catalizador bimetalico Pt-Sn 2.16 x10⁻⁷ mol/gcat*s, los valores casi no cambian, el efecto de la adición Sn al Pt, no modifica la actividad.

En el caso de los de los catalizadores bimetalicos Pt-Sn, la adición de lantano al soporte produce una disminución en un factor 5 para contenidos de lantano de 1 y 10% mientras que para el catalizador de 20% de lantano, la caída en actividad es de un orden de magnitud.

En estudios anteriores llevados a cabo sobre los catalizadores bimetálicos Pt-Sn/A y Pt-Sn/ALa, se observó por medio de estudios espectroscópicos de IR de adsorción de CO y XPS que existe una interacción entre el platino, estaño y lantano, en catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃-La, donde el platino se encuentra como Pt²⁺ [57].

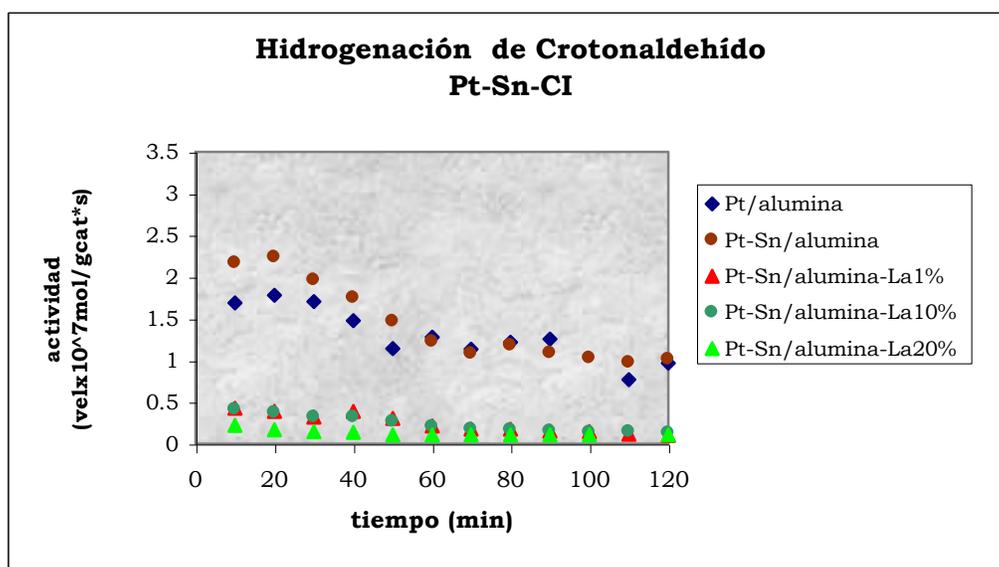


Fig.14 Gráfica Actividad vs tiempo.

La pérdida del carácter metálico Pt⁰ en los catalizadores de Pt-Sn con lantano puede ser la responsable de la disminución de la actividad para la reacción de hidrogenación de crotonaldehído, la cual se realiza exclusivamente en el metal (Fig.14).

6.3.2 SELECTIVIDAD CATALÍTICA.

Respecto a la selectividad, se ha reportado que el platino es un metal selectivo hacia la hidrogenación del doble enlace C=C y que la adición de un segundo metal como Sn puede ayudar a incrementar la reducción del C=O favoreciendo la obtención del alcohol insaturado en la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados, esto debido a la activación del enlace C=O [6,7,41,53,71].

En las Figuras 15-16 se muestran los perfiles de selectividad vs tiempo, hacia la obtención del alcohol insaturado en la hidrogenación catalítica de crotonaldehído en % de selectividad molar en todos los casos el grado de conversión total fue menor al 15%.

Podemos ver que en general en estos catalizadores (Tabla.12) la selectividad hacia el alcohol crotilico a tiempos iniciales de 10min es muy pequeña. Sin embargo la producción de butiraldehído es favorecida en todos los catalizadores, seguida por la formación de butanol.

A los 60 minutos de reacción, la selectividad hacia el alcohol crotilico aumenta principalmente en los catalizadores Pt-Sn/A y Pt-Sn/ALa1, disminuyendo el butiraldehído. Los catalizadores de Pt-Sn con 10 y 20% de lantano en el soporte no presentan selectividad hacia el alcohol crotilico. En todos los casos se favorece la formación de butiraldehído lo que significa que se hidrogena principalmente el doble enlace C=C.

El hecho de que no se observe selectividad hacia el alcohol crotilico al inicio de la reacción, en prácticamente todos los catalizadores, puede deberse a la decarbonilación que se produce al inicio de la reacción y puede bloquear ciertos sitios por deposito de especies carbonaceas en la superficie dejando libres sitios en donde la hidrogenación del doble enlace

C=C se puede llevar a cabo. Después de algunos minutos de reacción, puede ocurrir una reestructuración de ciertos sitios los cuales son activos para la reacción.

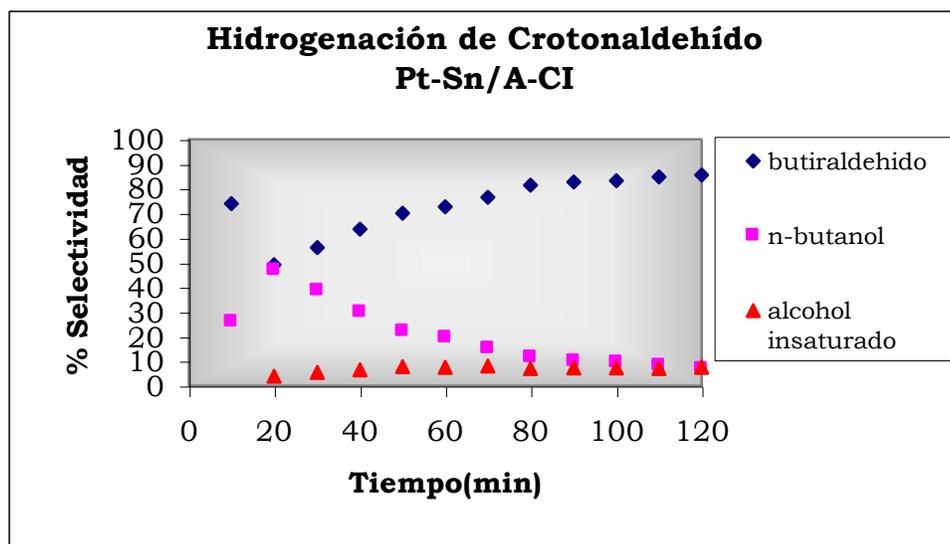


Fig.15 Gráfica Selectividad vs tiempo

La selectividad podría ser explicada de la siguiente manera, para los catalizadores bimetálicos Pt-Sn soportados en alúmina y alúmina modificada con lantano: Con la adición de estaño, al catalizador de Platino la selectividad hacia la obtención del alcohol croílico aumentó en el catalizador Pt-Sn/A (Fig.15) debido, probablemente, a que el estaño tiene un efecto promotor suficiente para modificar o cambiar la forma de adsorción del enlace carbonilo de el crotonaldehído y de esta manera aumentar la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado, esto debido a la facilidad del estaño de estar siempre en forma de especies oxidadas Sn^{2+} por lo que podemos sugerir que en estos catalizadores el efecto electrónico es más importante [6,7,41,53,71].

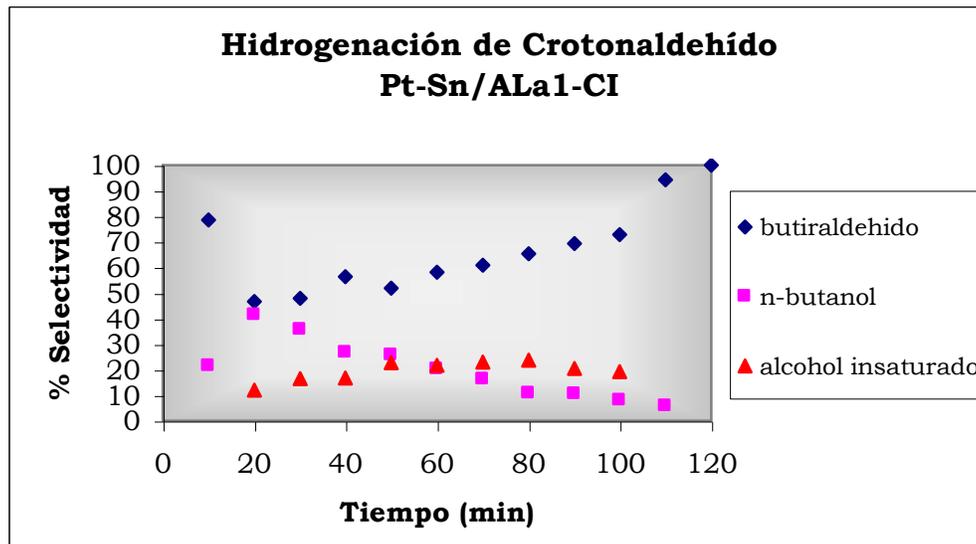


Fig.16 Gráfica Selectividad vs tiempo

Con respecto al catalizador Pt-Sn/Ala1 (Fig.16), éste muestra en cambio la mayor selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado, debido probablemente a las interacciones electrónicas generadas entre el metal y el soporte (strong metal support interactions SMSI), las cuales son lo suficiente fuertes para interactuar con el enlace carbonilo del crotonaldehído modificando su forma de adsorción a una forma escalonada [53] sobre la superficie metálica y por tanto aumentar la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado de manera importante (24%). Sin embargo en los catalizadores Pt-Sn con 10 y 20% de lantano Tabla.12, no obtenemos selectividad hacia el alcohol insaturado, debido a que el lantano en estas cantidades ya se comporta como un veneno de los sitios activos necesarios para la hidrogenación del enlace carbonilo del crotonaldehído o también debido probablemente a una disminución del área específica del soporte.

Tratando de mejorar la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado, decidimos preparar un catalizador de Pt-Sn soportado en alúmina y en alúmina modificada con lantano al 1%, debido a que algunos autores [41] proponen que la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado se mejora cuando la relación de Pt/Sn es 3, éstos catalizadores se prepararon por el método de coimpregnación. También se utilizaron otros catalizadores Pt-Sn soportados en alúmina y alúmina modificada con lantano al 0.5% y 1% en peso de lantano preparados por el método de Reacción de Superficie Controlada (RSC) [73], para observar su comportamiento en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído. A continuación se da una breve introducción, además se describe éste método de preparación.

6.4 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE CROTONALDEHÍDO CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS Pt-Sn PREPARADOS POR REACCIÓN DE SUPERFICIE CONTROLADA (RSC).

6.4.1 REACCIÓN DE SUPERFICIE CONTROLADA (RSC).

El concepto de reacciones de superficie controlada ha sido estudiado en los últimos años, y es responsable de la formación de una superficie de complejos soportados y de catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados [73]. La adición de un segundo metal, como un compuesto organometálico, a un catalizador monometálicos es una técnica utilizada recientemente para la preparación de agregados bimetálicos.

La característica más importante de este método es que asegura una interacción entre los dos metales considerados lo que evita el depósito del segundo metal en forma aislada en el soporte. Mediante el control de condiciones adecuadas es posible depositar selectivamente el segundo metal en el primero [7,41,72]. En años recientes se han analizado

diferentes tipos de catalizadores bimetálicos Pt-Sn/A, preparados por el método de reacción de superficie controlada para la hidrogenación de aldehídos α,β -insaturados. Otros estudios muestran el uso de la técnica de superficie controlada [74] para la obtención de catalizadores de Pt con compuestos organometálicos (Sn, Pb, Sb o Ge) para la conversión de n-hexano o metilciclopentano [75].

6.4.2 SÍNTESIS DE CATALIZADORES Pt-Sn PREPARADOS POR REACCIÓN DE SUPERFICIE CONTROLADA SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃ y Al₂O₃-La.

Una vez preparados los catalizadores monometálicos se procede a la preparación de los catalizadores bimetálicos por el método de superficie controlada. El catalizador Pt/A fue reactivado a una temperatura de 400°C en flujo de hidrógeno de un ml/s durante 2 horas.

En este tiempo una solución de tetrabutyl estaño (Sn(C₄H₉)*6H₂O + n-heptano)), se mantiene en flujo de nitrógeno con el fin de eliminar la presencia de trazas de aire. Una vez transcurrido el tiempo de la activación, la temperatura se reduce a temperatura ambiente manteniendo el flujo de H₂.

Después se adiciona la solución de estaño al catalizador de base Pt/A, se procede a elevar la temperatura a 70°C, manteniendo el flujo de hidrógeno además de una agitación constante durante 8 horas. Enseguida se baja la temperatura a 24°C y el catalizador se filtra y se seca en una estufa a una temperatura de 120°C por 24 horas. El catalizador fue reducido en flujo de hidrógeno (1ml/s) a una temperatura de 500°C y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

6.4.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA.

En la Tabla.13 se reporta la actividad expresada como velocidad específica (mol/gcat*s) para los catalizadores Pt-Sn soportados en alúmina y en alúmina modificada con lantano al 0.5 y 1% preparados por el método de reacción de superficie controlada para la reacción de hidrogenación catalítica de crotonaldehído, también se presentan los perfiles de actividad y selectividad en función del tiempo en las Figuras 17-20.

Tabla. 13 Hidrogenación Catalítica de Crotonaldehído

Catalizador	Vel x10 ⁷ ^a (mol/gcat*s)	% conversión	% Selectividad ^b		
			Butiraldehído	Butanol	Crotialcohol
Pt/A	1.68	4.38	90	5	6
Pt-Sn/A-RSC	1.06	2.63	60	20	20
Pt-Sn/A-La0.5-RSC	0.89	2.17	78	5	17
Pt-Sn/A-La1-RSC	2.58	6.47	70	13	16

a) Velocidad obtenida a 10 min de reacción.

b) Selectividad obtenida 60 min de reacción

Podemos observar en esta tabla, comparando el catalizador de referencia Pt/A (1.68 x10⁷) con el catalizador Pt-Sn/A preparado por el método de reacción de superficie controlada (1.06x10⁷), que existe una ligera disminución en la actividad catalítica debido, probablemente, a que cuando se adiciona un segundo metal en éste caso el Sn al catalizador monometálico de platino, este es depositado selectivamente sobre la superficie metálica de las partículas de platino ocasionando una disminución de sitios catalíticamente activos, debido a que la característica más importante de este método, es asegurar una interacción entre los dos metales, evitando que el depósito del segundo metal sea en forma aislada sobre el soporte, formando agregados bimetálicos Pt-Sn. Con la presencia de 0.5 % de lantano al catalizador de Pt-Sn la actividad prácticamente permanece constante.

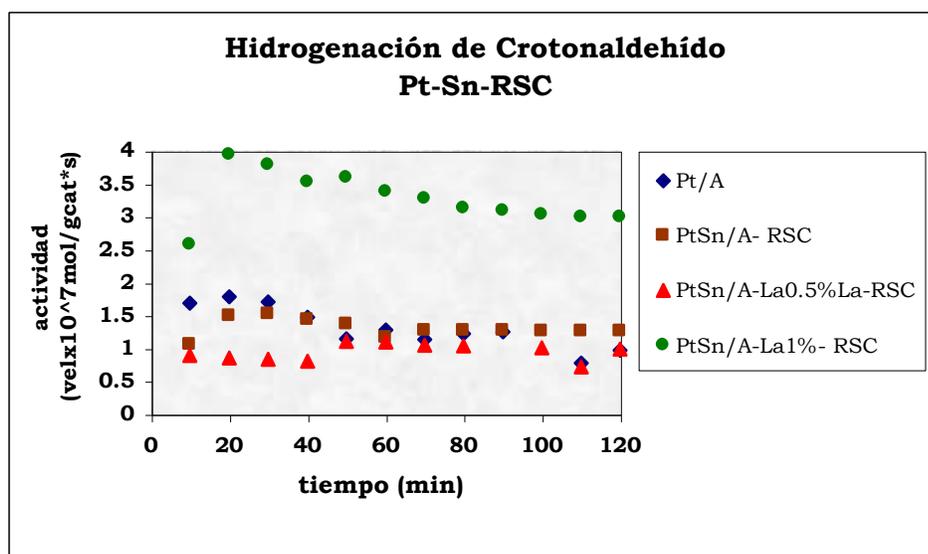


Fig.17 Gráfica Actividad vs tiempo

Por otro lado cuando el catalizador de Pt-Sn esta soportados en alúmina modificada con lantano 1%, se produce un aumento en la actividad conforme aumenta el contenido de lantano Fig.17.

6.4.4 SELECTIVIDAD CATALÍTICA.

El Catalizador bimetalico Pt-Sn/A presenta un patrón de selectividad diferente al presentado por el catalizador monometálico Pt/A a tiempo de 10min. La adición de Sn favorece la formación del alcohol crotilico. La presencias de 0.5 y 1% lantano en el catalizador disminuye la formación de n-butanol. Sin embargo conforme avanza el tiempo de la reacción se observa un incremento en la producción del alcohol crotilico, alcanzado valores entre 17-20 % a 60 min de reacción Tabla.13, Figuras18-20. En los catalizadores de Pt-Sn/A Pt-Sn/ALa, el butiraldehído sigue siendo el producto principal.

En estos catalizadores se observa también una evolución de la selectividad con el tiempo. A tiempo de 10 min se puede interpretar, como se mencionó anteriormente, que la decarbonilación de la molécula de crotonaldehído en los primeros minutos de la reacción produce un recubrimiento de los sitios específicos envenenando temporalmente la superficie del catalizador.

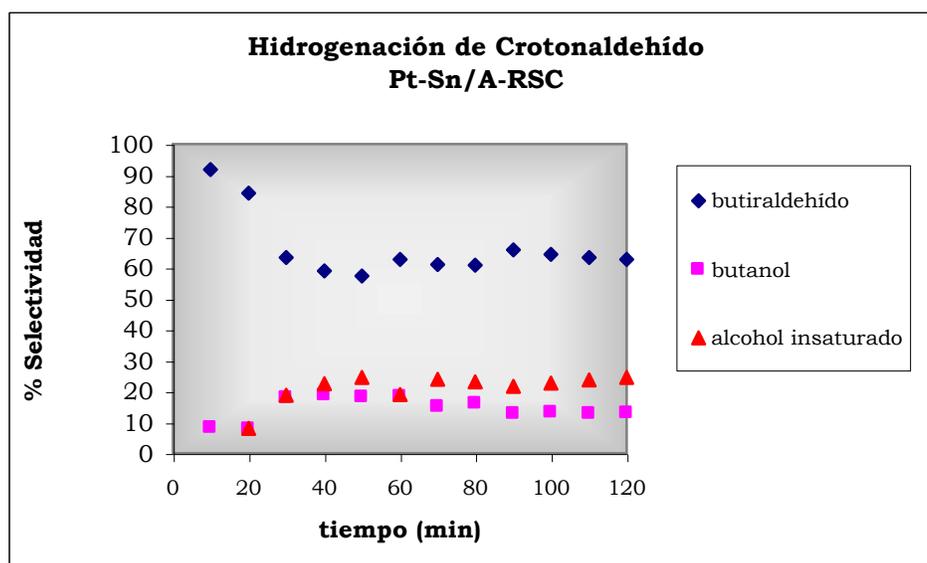


Fig.18 Gráfica Selectividad vs tiempo

La selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado en estos catalizadores conforme transcurre la reacción puede ser explicada de la siguiente manera: cuando el estaño es adicionado al catalizador monometálico de platino, éste es depositado selectivamente sobre las partículas de platino formándose un sitio fuertemente electrofílico que interacciona con los pares de electrones libres del oxígeno del carbonilo del crotonaldehído, orientando su forma de adsorción a una manera escalonada mejorando la hidrogenación de este enlace y por lo tanto aumentando la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado, [6,7,45] que es el producto de mayor interés por sus aplicaciones, tanto en la industria como en el desarrollo de nuevas líneas de investigación.

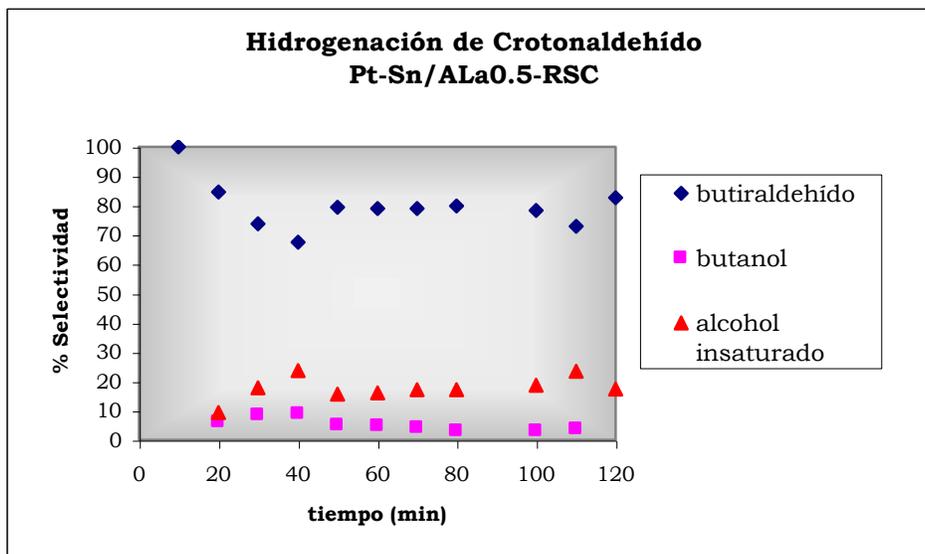


Fig.19 Gráfica Selectividad vs tiempo

Se puede observar una ligera tendencia a disminuir la selectividad hacia el alcohol insaturado conforme aumenta el contenido de lantano, debido a que aún cuando no hay interacción directa entre Pt-Sn-La₂O₃ el lantano integrado a la red de la alúmina, a estos contenidos, modifica de alguna manera la formación de las partículas bimetálicas Pt-Sn y de esta forma la interacción con la molécula de crotonaldehído (Figs.19-20).

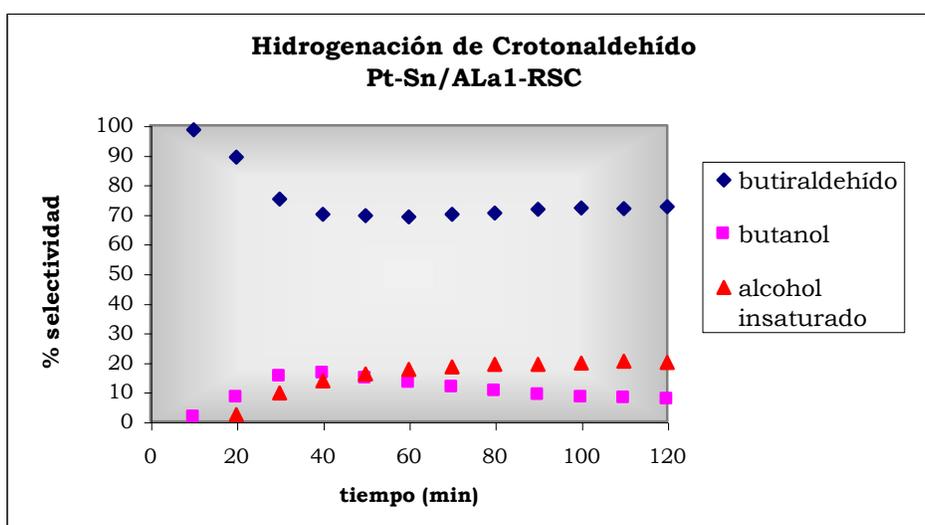


Fig.20 Gráfica Selectividad vs tiempo

6.5 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE CROTONALDEÍDO CON CATALIZADORES Pt-Sn PREPARADOS POR COIMPREGNACIÓN CON UNA RELACIÓN Pt:Sn/1:3.

6.5.1 ACTIVIDAD CATALÍTICA.

En la Tabla.14 se reporta la actividad, en la reacción de hidrogenación catalítica de crotonaldehído, expresada como velocidad específica (mol/gcat*s) para los catalizadores Pt-Sn soportados en alúmina y en alúmina modificada con lantano al 1%, preparados por coimpregnación, con una relación Pt:Sn/1:3, también se presentan los perfiles de actividad y selectividad en función del tiempo Figuras 21-23.

Tabla.14 Hidrogenación Catalítica de Crotonaldehído

Catalizador	Vel x10 ⁷ ^a (mol/gcat*s)	% conversión	% Selectividad ^b		
			Butiraldehído	Butanol	Crotialcohol
Pt/A	1.68	4.38	90	5	5
Pt-Sn/A (Pt/Sn=3)	1.73	4.69	76	13	11
Pt-Sn/ALa1(Pt/Sn=3)	1.32	3.41	90	4	6

a) Velocidad obtenida a 10 min de reacción.

b) Selectividad obtenida a 60 min de reacción.

Comparando la actividad del catalizador Pt/A de 1.68×10^{-7} mol/gcat*s con respecto al catalizador bimetalico Pt-Sn preparado por coimpregnación (Pt:Sn/1:3) de 1.73×10^{-7} , se puede observar que el valor casi no cambian en comparación con el catalizador monometalico de platino por lo que el efecto de la adición de Sn al Pt, en esta relación, no modifica la actividad Fig.21.

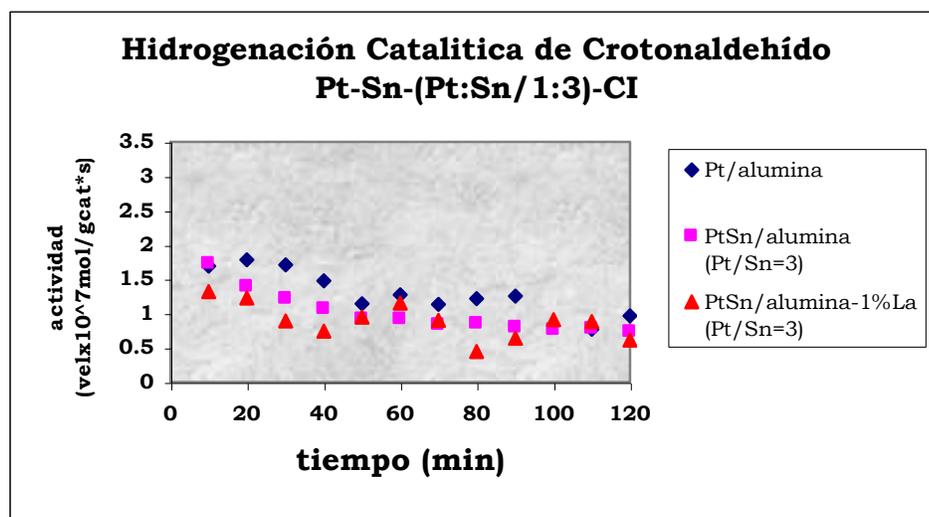


Fig.21 Gráfica Actividad vs tiempo.

Con respecto al catalizador bimetalico Pt-Sn soportados en alúmina modificada con 1% de lantano (Pt:Sn/1:3), parece que no se da la interacción entre el platino, estaño y lantano, generada cuando los metales Pt y Sn son depositados al soporte por el método de coimpregnación, en donde el platino se estabiliza como Pt²⁺ [57], ya que la actividad no se modifica de manera importante. Por otro lado el Pt se podría encontrar en estado metálico aún con la presencia de lantano, protegido con una mayor cantidad de partículas de estaño evitando, de esta manera, que el Pt se estabilice como Pt²⁺ y por lo tanto que disminuya la actividad Fig.21.

6.5.2 SELECTIVIDAD CATALÍTICA.

En las Figuras 22-23 se puede observar la variación de la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado en función del tiempo. Cuando los catalizadores bimetalicos, soportados en alúmina y alúmina modificada con lantano, son preparados por coimpregnación (Pt:Sn/1:3), se observa que no mejoraron la selectividad como se esperaba, esto es debido a que cuando se utiliza este método para dispersar metales en un soporte, probablemente no existan distribuciones de partículas bimetalicas que además de ser sitios catalíticamente activos, sean sitios selectivos para la hidrogenación de enlace carbonilo del crotonaldehído y por lo tanto mejorar la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado (Fig.22), ésta es de 11% en la primera hora de reacción.

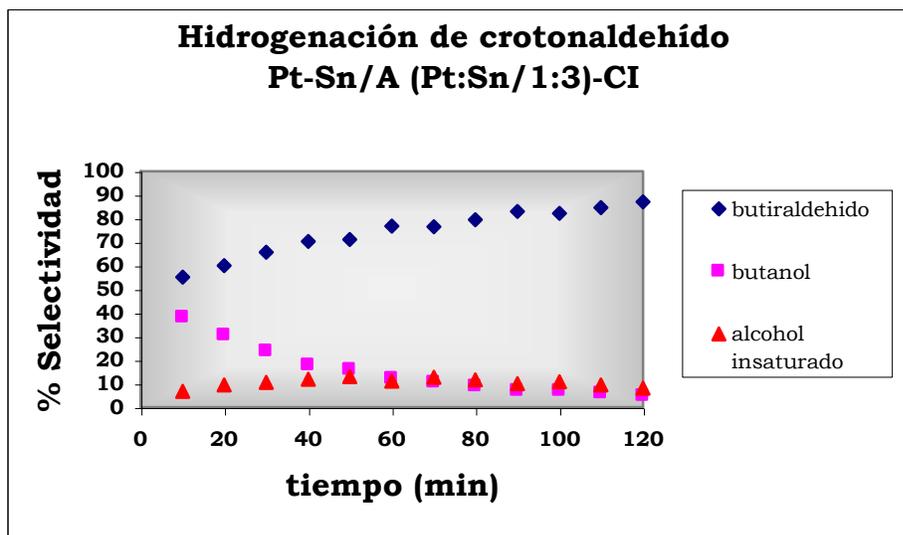


Fig.22 Gráfica Selectividad vs tiempo

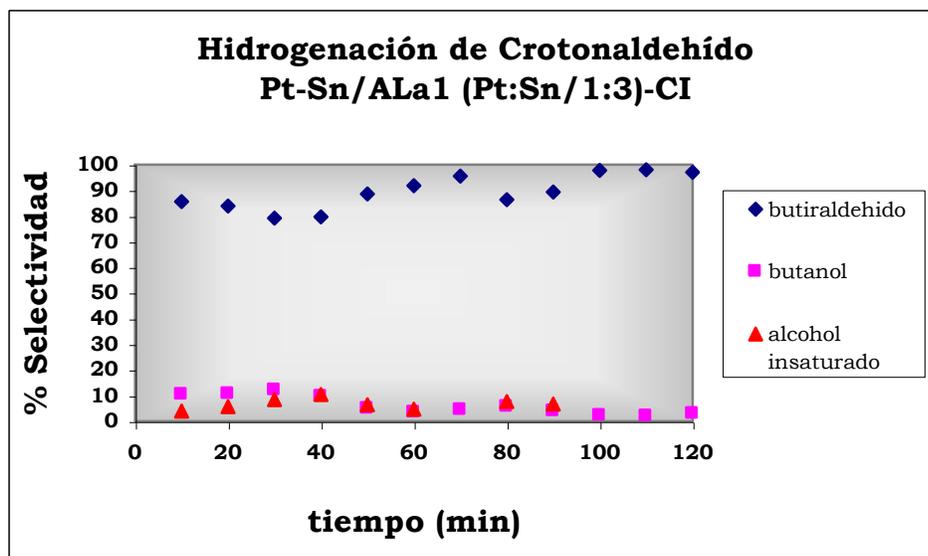


Fig.23 Gráfica Selectividad vs tiempo

Cuando el catalizador es preparado con esta misma relación de estaño soportado en alúmina lantano al 1%, la selectividad hacia el alcohol insaturado es de 6% en los primeros 60 minutos y esta disminuye conforme se incrementa el tiempo de reacción Fig.23. Otra observación es la alta selectividad hacia el butiraldehído desde el comienzo de reacción \approx 87% la cual llega a ser de 100% después de 100 min de reacción.

6.6 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Pt-Pb PREPARADOS POR COIMPREGNACIÓN.

6.6.1 ABSORCIÓN ATÓMICA.

Los contenidos de platino y plomo en los catalizadores bimetálicos Pt-Pb soportados en alúmina y alúmina modificada con lantano preparados por el método de coimpregnación obtenidos por absorción atómica se muestran en la Tabla.15. Las cantidades necesarias para ajustar el 100% en peso corresponden al soporte utilizado en cada catalizador.

Tabla.15 Contenido metálico para los catalizadores Pt-Pb soportados en alúmina y alúmina modificada con lantano

Catalizador	Pt (%peso)	Pb (% peso)
Pt-Pb/A	0.69	0.44
Pt-Pb/ALa1	0.50	0.53
Pt-Pb/ALa10	0.42	0.52
Pt-Pb/ALa20	0.54	0.41

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

6.6.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN.

Por microscopía electrónica de transmisión (TEM), se determinó en 74A° el promedio de tamaño de partícula para el catalizador Pt-Pb/A. Se observó una ligera tendencia a disminuir el tamaño de partícula en los catalizadores bimetalicos Pt-Pb cuando se adicionó de lantano (60A°). La dispersión de estos catalizadores determinada a partir de los espectros de adsorción a temperatura programada (TPD) también están reportados en la Tabla.16. La presencia de plomo en el catalizador de Pt-Pb/A produce una dispersión menor que el catalizador de Platino monometálico. Esta dispersión es ligeramente menor que en los catalizadores que contienen lantano.

Tabla.16 Tamaño de partícula, %D y H/Pt

Catalizador	Tamaño Promedio ^a de Partícula A°	% * Dispersión	* H/Pt
Pt/A	18	37.6	0.52
Pt-Pb/A	74	14.5	0.16
Pt-Pb/ALa1	60	22.7	-
Pt-Pb/ALa10	-	24.7	-
Pt-Pb/ALa20	60	22.7	-

a) Determinado por TEM

* Determinado por TPD de hidrógeno.

6.6.3 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X (XPS).

En la Tabla.17 están reportadas las energías de ligadura para $Al2p$, $Pt4d_{5/2}$, $Pb4f_{7/2}$ y $La 3d_{5/2}$ de igual manera los perfiles de los espectros de XPS para $Pt4d_{5/2}$ son presentados en la Fig.24 Los espectros para $Pb4f_{7/2}$ son mostrados en la Fig. 25. En la Tabla.17 las energías de ligadura para el catalizador Pt/A es de 315.7eV y para los catalizadores bimetalicos, con y sin lantano, las energías de ligadura fueron entre 315.2 y 315.5eV. Estos valores de energía de ligadura son cercanos al platino

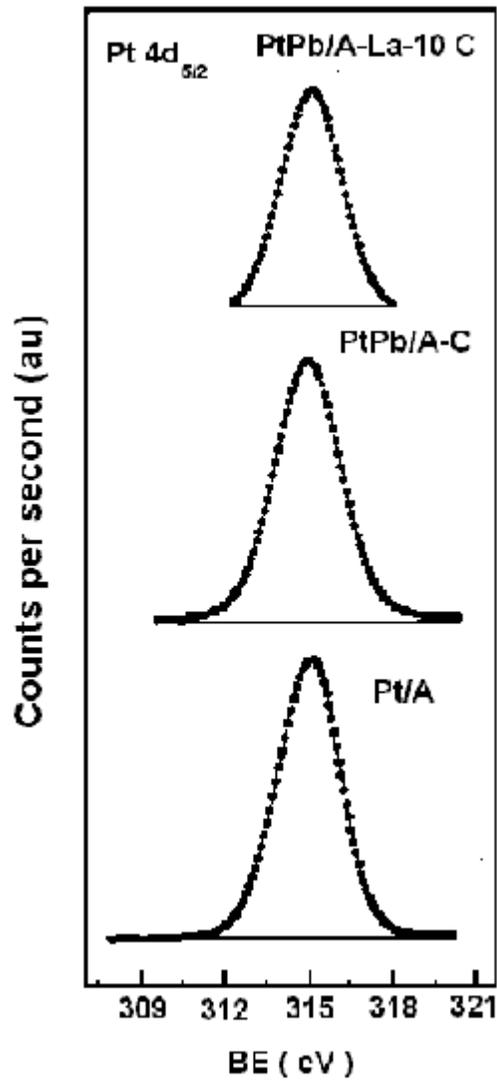


Fig.24 Perfiles de los espectros de XPS para $Pt4d_{5/2}$.

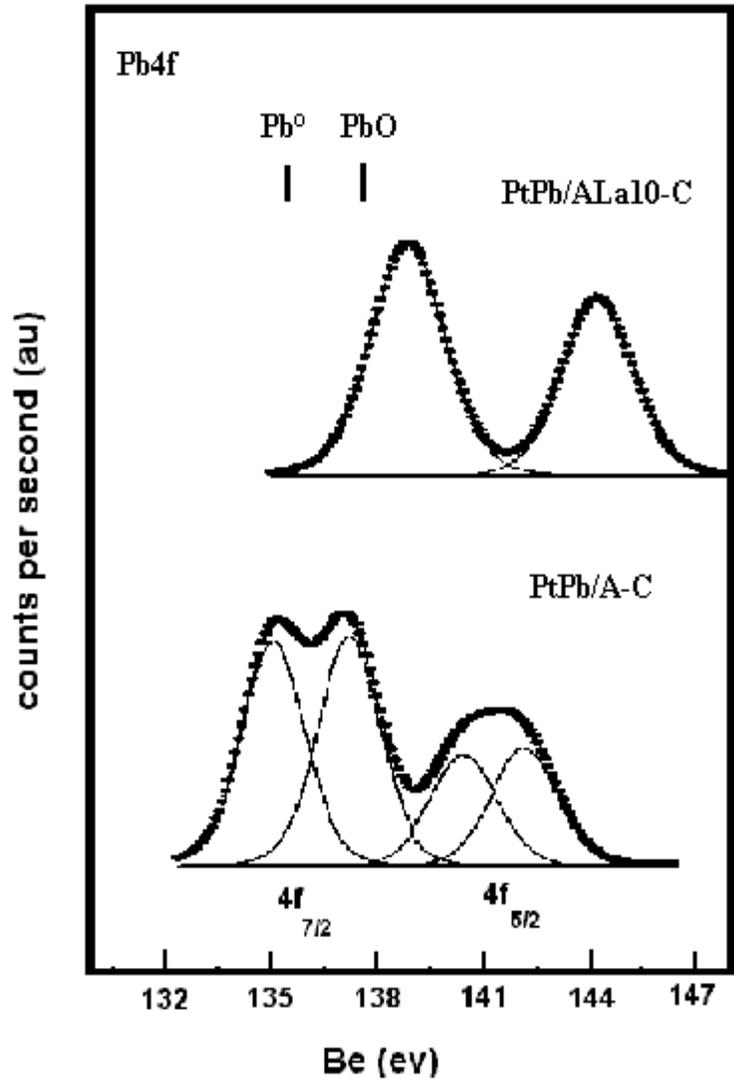


Fig.25 Perfiles de los espectros de XPS para $Pb4f_{7/2}$.

másico (bulk, 314.4eV). Como es de esperarse las energías de ligadura en partículas metálicas depositadas en soportes de alta área específica muestran un corrimiento positivo generalmente entre 0.3 y 0.7 eV (Fig.24). Las señales que aparecen alrededor de 315 eV en la Fig.25 para los catalizadores Pt/A, Pt-Pb/A y Pt-Pb/ALa10 corresponden a una señal de platino en estado metálico Pt°. En los espectros de XPS para los niveles de energía *Pb4f_{7/5}* se identifican a 135 eV y 138.2 eV para el Pb° y el PbO respectivamente. Los espectros son presentados en la Fig.25. Para el catalizador Pt-Pb/A las señales correspondientes al Pb° es de 135 eV y para el PbO a 137.2 eV. Para los catalizadores Pt-Pb/ALa1 y Pt-Pb/ALa10 solo se observan las señales correspondientes al óxido de plomo alrededor de 138.2 eV. Estos resultados muestran que los catalizadores no modificados con lantano el Pb° y PbO coexisten, mientras que en los catalizadores con lantano a 1 y 10% solo el óxido de plomo fue detectado.

Tabla.17 Energías de ligadura para los catalizadores Pt-Pb soportados en alúmina y alúmina modificada con lantano.

Catalizador	Al2p (eV)	Pt4d_{5/2} (eV)	Pb4f_{7/2} (eV)	La3d_{5/2} (eV)
Pt/A	74.5	315.7	-	-
Pt-Pb/A	74.5	315.2	135.0 (50) 137.2 (50)	-
Pt-Pb/ALa1	75.5	315.3	138.2	-
Pt-Pb/ALa10	74.5	315.5	138.0	836.2

Se ha reportado en la literatura [76] que en catalizador Pd-Pb/ α -A, el pico *Pd3d_{5/2}* esta situado en una energía de ligadura ligeramente mayor comparado con el monometálico, estos pequeños cambios en las energías de ligadura en el Pd se deben probablemente a que en las muestras bimetalicas existe un estado más electro-deficiente, lo que nos podría decir que se forma una aleación Pd-Pb por medio de esta modificación electrónica del Pd.

Por otro lado, se ha reportado que sucede lo mismo en el caso de los siguientes sistemas catalíticos: Pt-Ge/A, Pt-Sn/A y Pt-Re/Sílice pero en el pico $Pt\ 4d_{5/2}$. Cuando se incorpora lantano a las muestras con Pb, la energía de ligadura del pico $Pt4d_{5/2}$, que corresponde al porcentaje de Pt° permanece casi sin cambio a medida que aumenta el contenido de lantano. Esta tendencia es la opuesta a la observada en los catalizadores Pt-Sn debido a que en estos catalizadores, ésta va aumentando la cantidad de especies oxidadas de Pt (Pt^{2+}) [57].

Con respecto al Pb^{+} , es muy difícil asignar a que tipo de óxidos corresponden los dobletes que están en los espectros, por lo que algunos autores se han dado a la tarea de analizar muchos XPS de diferentes tipos de óxidos de Pb y han reportado [76] que la energía de ligadura para $Pb^{\circ}\ 4f_{7/2}$ es de 136.9 eV, 137.9 para PbO y 137.5eV para PbO_2 . Adicionalmente se analizó el espectro del Pb_3O_4 encontrando dos contribuciones, Pb^{2+} y Pb^{4+} , a las que les corresponde una energía de ligadura de 138.9 y 137.9 eV, en este caso no se descarta que estos tipos de óxidos puedan interactuar fuertemente con la alumina.

6.6.4 DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO.

La velocidad para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano en los catalizadores de Pt-Pb está reportada en la Tabla.18, expresadas en mol/gcat*s. Esta reacción se utilizó con el fin de que nos diera información acerca de la accesibilidad metálica de Pt en los catalizadores de Pt-Pb. Como ha sido reportado, esta reacción es un método indirecto adecuado para determinar el área metálica activa cuando en los catalizadores con lantano.

La adición de Pb en el catalizador de platino monometálico sin lantano provoca una disminución en la velocidad específica, en un factor dos con respecto al catalizador monometálico de Pt. La presencia de 1% de lantano en el catalizador aumenta la velocidad en el catalizador de Pt-Pb. La presencia de 10% de lantano en este catalizador provoca una disminución importante en la velocidad, la cual es de aproximadamente un orden de magnitud.

Tabla. 18 Velocidades de reacción para la deshidrogenación de ciclohexano

Catalizador	Velocidadx10⁷ (mol/gcat*s)	(TOFs⁻¹)
Pt/A	178	1.3
Pt-Pb/ A	79	1.5
Pt-Pb/ALa1	104	1.7
Pt-Pb/ALa10	6.2	0.12
Pt-Pb/ALa20	0.7	0.01

Cuando el contenido de lantano es del 20% la velocidad específica es prácticamente despreciable. Como se puede apreciar en la Tabla.18, el comportamiento del Pb es similar al que presenta el Sn en todos los catalizadores, de igual manera el lantano sigue la misma tendencia sobre su efecto en los catalizadores Pt-Sn y Pt-Pb [57].

En los catalizadores con alto contenido de lantano (10 y 20%) se puede asumir una disminución en las propiedades metálicas del platino, por efecto del lantano, lo que lleva a una inhibición en la actividad para la deshidrogenación de ciclohexano. En los catalizadores de Pt-Pb soportados en Al₂O₃ sin lantano y con 1% de lantano las propiedades deshidrogenantes del platino no se ven modificadas [57].

La actividad por sitio de los catalizadores mono y bimetálicos (TOF) con lantano están reportados en la Tabla.18. Aquí podemos observar que la reacción de deshidrogenación de ciclohexano se comporta como una reacción insensible a la estructura, ya que los valores TOF para los catalizadores Pt/A, Pt-Pb/A, Pt-Pb/ALa1 son muy parecidos.

La presencia de 10 y 20 % de lantano en los catalizadores Pt-Pb disminuyen su actividad TOF, siendo el catalizador con 20% de lantano el que presenta el menor valor. Sin embargo los valores de TOF en los catalizadores que contienen lantano y Pb no disminuyen tanto su actividad como cuando está presente el Sn y lantano con el Pt.

En los catalizadores de Pt-Pb/ALa, el platino se mantiene como estado metálico en todos los catalizadores aún en presencia de lantano. Lo que contrasta con los catalizadores de Pt-Sn/ALa, donde el platino se encuentra en estado oxidado Pt^{2+} a contenidos 1, 10 y 20% de lantano de ahí que las diferencias en actividad para esa reacción sean notables [57].

6.6.5 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE CROTONALDEHÍDO CON CATALIZADORES Pt-Pb SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃ Y γ -Al₂O₃-La PREPARADOS POR COIMPREGNACIÓN.

6.6.5.1 ACTIVIDAD CATALÍTICA.

En la Tabla.19 se reporta la actividad, en la reacción de hidrogenación catalítica de crotonaldehído expresada como velocidad específica (mol/gcat*s) así como el % de selectividad para los catalizadores Pt-Pb soportados en alúmina y en alúmina modificada con lantano al 1, 10 y 20% preparados por coimpregnación, también se presentan los perfiles de Actividad y Selectividad en función del tiempo en las Figuras 26-29.

Tabla.19 Hidrogenación Catalítica de Crotonaldehído

Catalizador	Velocidad x10 ⁷ a (mol/gcat*seg)	% Conversión	% Selectividad ^b		
			Butiraldehído	Butanol	Crotilalcohol
Pt/A	1.68	4.38	90	5	5
Pt-Pb/A	1.11	2.83	78	5	17
Pt-Pb/ALa1	2.23	5.72	65	21	14
Pt-Pb/ALa10	3.00	7.71	72	16	12
Pt-Pb/ALa20	1.54	3.39	100	-	-

a) Velocidad obtenida a 10 min de reacción.

b) Selectividad obtenida a 60 min de reacción

Comparando la actividad del catalizador Pt/A de 1.68×10^{-7} mol/gcat*s con respecto a los bimetálicos Pt-Pb de 1.11×10^{-7} mol/gcat*s, se observa una pequeña disminución en la actividad catalítica por el efecto de adición Pb al Pt, provocada probablemente por el bloqueo de algunos sitios catalíticos. La adición de lantano a los catalizadores de Pt-Pb/Al₂O₃, provoca una ligera tendencia a aumentar con el incremento de lantano, 1 y 10% a excepción del catalizador con 20 % de La.

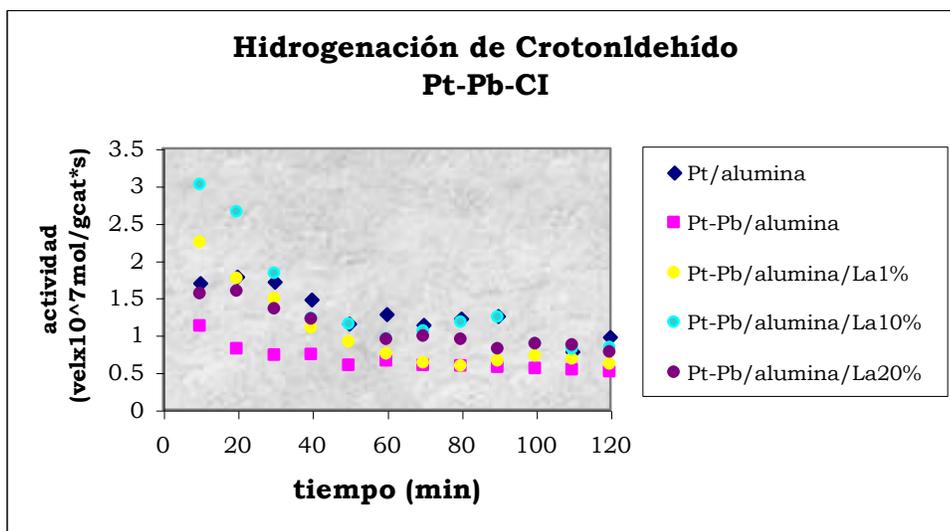


Fig.26 Gráfica Actividad vs tiempo

En el caso de los catalizadores Pt-Pb, no se da la interacción entre los metales Pt, Pb y La_2O_3 . La interacción de Pb con lantano y platino no es de la misma naturaleza que en el caso de Sn, en dado caso que se diera, ya que el plomo es el único que se oxida o se reduce con el contenido de lantano, por lo que en este caso no se afecta el carácter metálico del platino y se observa un ligero incremento en la actividad, sin embargo en altos contenidos de lantano (20%) ésta decrece debido a que también disminuyen los sitios activos en este catalizador Fig.26.

6.6.5.2 SELECTIVIDAD CATALITICA.

Respecto a la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado en la hidrogenación catalítica de crotonaldehído para los catalizadores bimetalicos Pt-Pb/A y Pt-Pb/ALa, podemos ver que la selectividad es favorecida en todos los casos es hacia la formación del butiraldehído y llega hasta un 85%, la selectividad hacia la producción de alcohol insaturado es de 17% Pt-Pb/A y esta disminuye conforme se incrementa el contenido de lantano(1 y 10%), la obtención del n-butanol disminuye conforme se aumenta el tiempo de reacción siendo al final de ésta el producto minoritario con excepción del catalizador Pt-Pb/ALa20 Figuras.27-29.

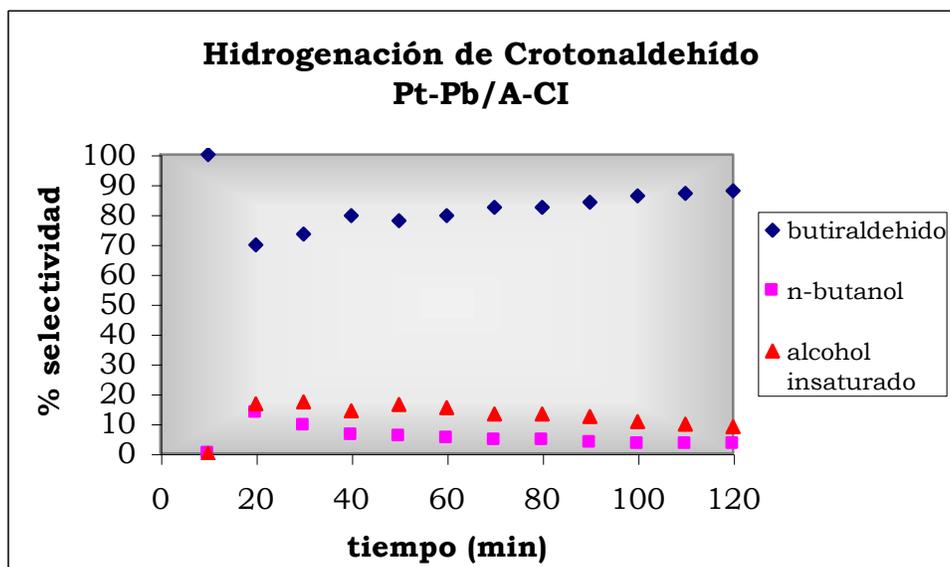


Fig.27 Gráfica Selectividad vs tiempo

En el caso de los catalizador bimetalico PtPb la selectividad se puede explicar de la siguiente manera: según la literatura [45] la hidrogenación del enlace carbonilo de los aldehídos α,β -insaturados depende de varios factores como son: La influencia de la estructura molecular (efectos estéricos y electrónicos producidos por los sustituyentes),

así como la estructura del catalizador (en donde interviene la naturaleza de los átomos metálicos, la geometría de su arreglo, además de la estructura local y textura del soporte) y los efectos geométricos y electrónicos ocasionados por la adición de un segundo metal.

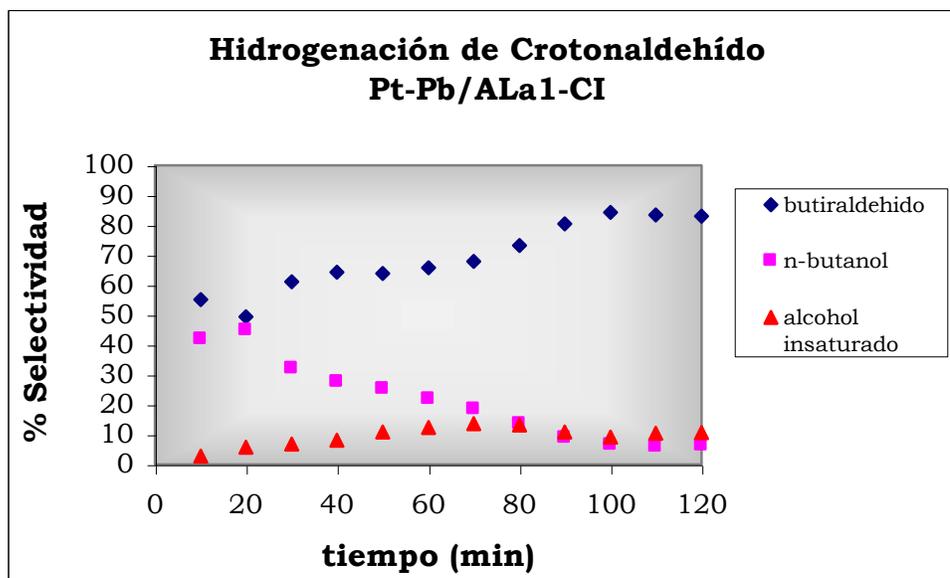


Fig.28 Gráfica Selectividad vs tiempo

Por otro lado la hidrogenación del enlace carbonilo también es considerada como una reacción sensible a la estructura del catalizador, por consiguiente observando la Tabla.16 de los datos de microscopia electrónica de trasmisión en donde se reportan los tamaños de partícula para los catalizadores bimetálicos Pt-Pb soportados en alúmina y alúmina modificada con lantano, observamos que el tamaño de partícula se modifica de manera importante por la adición de un segundo metal (18 Å a 75 Å) lo que ocasiona que el efecto geométrico, en este caso por la adición de plomo, mejore la selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado[45,77-78].

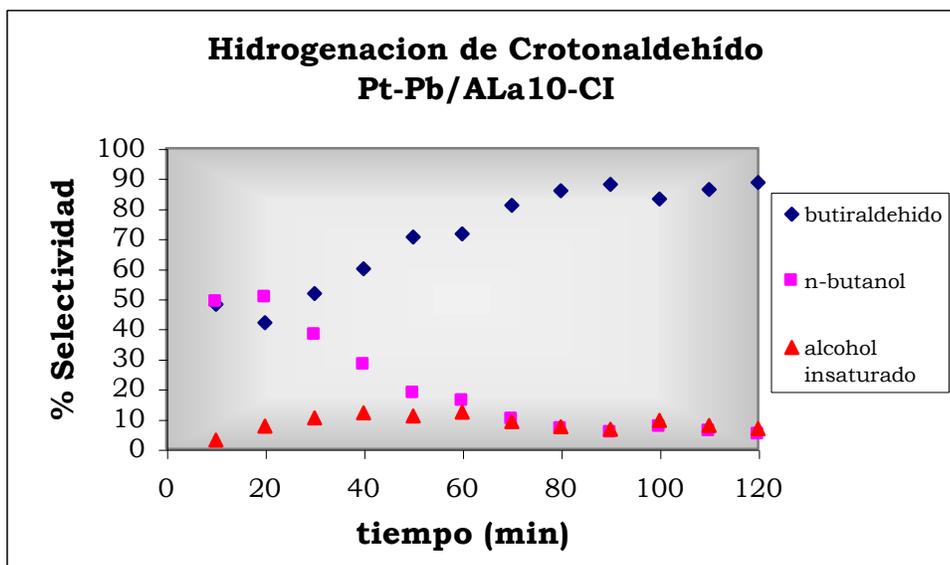


Fig.29 Gráfica Selectividad vs tiempo

Sin embargo, en los catalizadores soportados en alúmina modificada con lantano, la selectividad disminuye conforme aumenta el contenido de lantano Figuras 28-29, lo que podría indicar que los metales se encuentran más dispersos en la superficie del catalizador. En altos contenidos de lantano 20%, no obtuvimos selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado, debido a que éste puede actuar como un veneno de los sitios activos o por una disminución en el área específica del soporte ya que solo se obtiene butiraldehído, debido a que por cuestiones cinéticas y termodinámicas es más factible hidrogenar el doble enlace C=C.

Conclusiones

- 1.- La adición de Sn al catalizador monometálico de Pt no modifica de manera importante la actividad en la hidrogenación catalítica de crotonaldehído, sin embargo cuando se adiciona lantano al soporte, ésta disminuye debido a la pérdida del carácter metálico Pt⁰ que se estabiliza como Pt²⁺, el cual (Pt⁰) es necesario para realizar la función de hidrogenar al crotonaldehído.

- 2.- El catalizador Pt-Sn/ALa1 preparado por el método de coimpregnación, presentó una selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado hasta de un 24 % debido, probablemente, a las interacciones electrónicas Metal-Soporte (SMSI) generadas por la temperatura de reducción (500°C).

- 3.- La selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado en los catalizadores Pt-Sn preparados por coimpregnación puede ser explicado, probablemente, por medio de un efecto de tipo electrónico.

- 4.- La actividad catalítica, en la hidrogenación de crotonaldehído, de los catalizadores Pt-Sn preparados por el método de Reacción de superficie controlada, disminuye por la disminución de sitios catalíticamente activos, con excepción del catalizador Pt-Sn/ALa1, donde ésta aumenta.

- 5.- Los catalizadores Pt-Sn preparados por el método de Reacción de Superficie Controlada, presentaron la mayor selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado con valores de 25%, ésto se atribuye a que el método de preparación empleado asegura una interacción entre los dos metales considerados evitando el depósito del segundo metal en forma aislada sobre el soporte.

6.- En los catalizadores bimetálicos Pt-Sn sin lantano preparados con una relación Pt:Sn/1:3, no se observó ninguna variación de la actividad catalítica por esta relación, sin embargo a contenidos bajos de lantano 1% la actividad disminuye.

7.- Para los catalizadores Pt-Sn soportados en alúmina preparados con una relación Pt:Sn/1:3, se observó un ligero incremento en la selectividad al alcohol insaturado, mientras que en el catalizador Pt-Sn soportado en alúmina-lantano preparado con esta misma relación, no se observó ninguna modificación importante hacia la obtención del alcohol insaturado.

8.- La adición de Pb al catalizador monometálico de Pt provoca una ligera disminución en la actividad catalítica provocada por el bloqueo de algunos sitios catalíticos en la reacción de hidrogenación de crotonaldehído. Sin embargo la adición de lantano provoca una ligera tendencia a aumentar la actividad en contenidos 1 y 10 % con excepción del catalizador con 20%La.

9.- La selectividad hacia la obtención del alcohol insaturado en los catalizadores Pt-Pb soportados en alúmina y alúmina modificada con lantano en la reacción de hidrogenación de crotonaldehído fue de hasta un 17 %, esto debido, probablemente, a un efecto geométrico ocasionado por la adición de Pb al catalizador monometálico de Pt modificando de esta manera la forma adsorción de crotonaldehído aun a altos contenidos de lantano (10%).

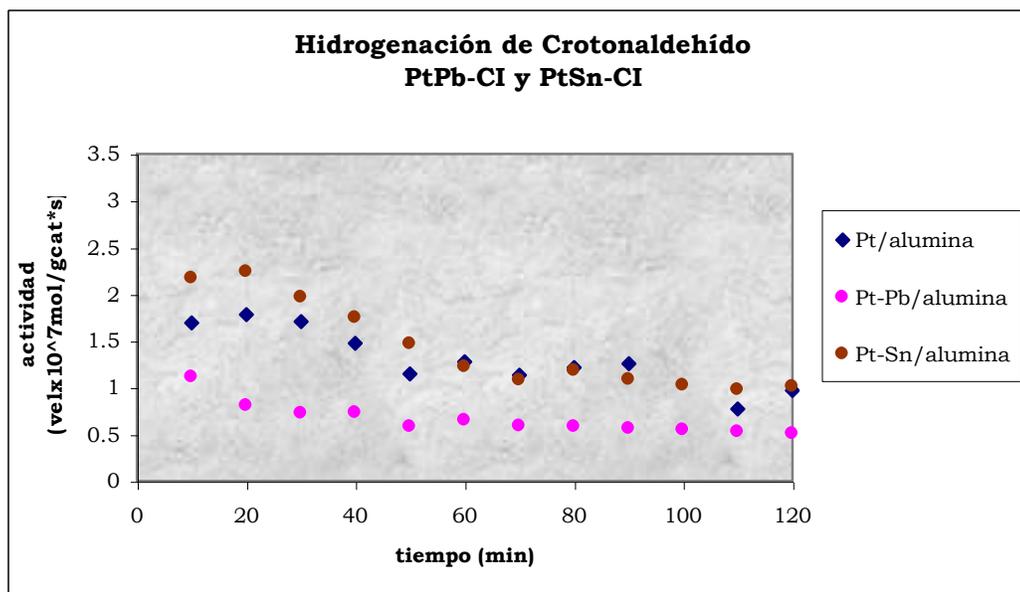


Fig.30 Gráfico de Actividad vs tiempo.

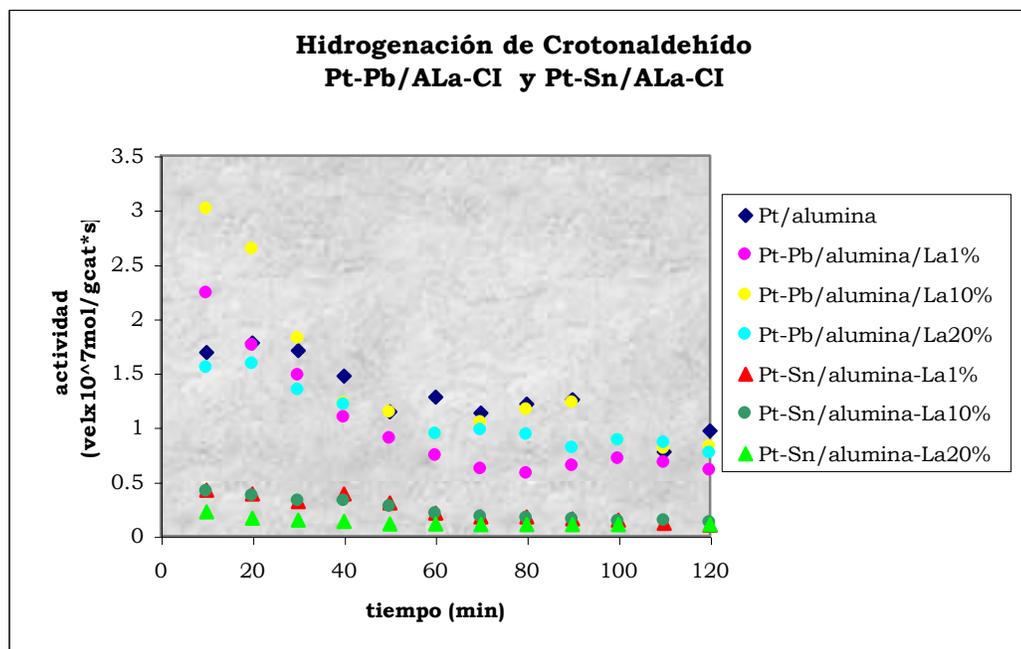


Fig.31. Gráfico de Actividad vs tiempo

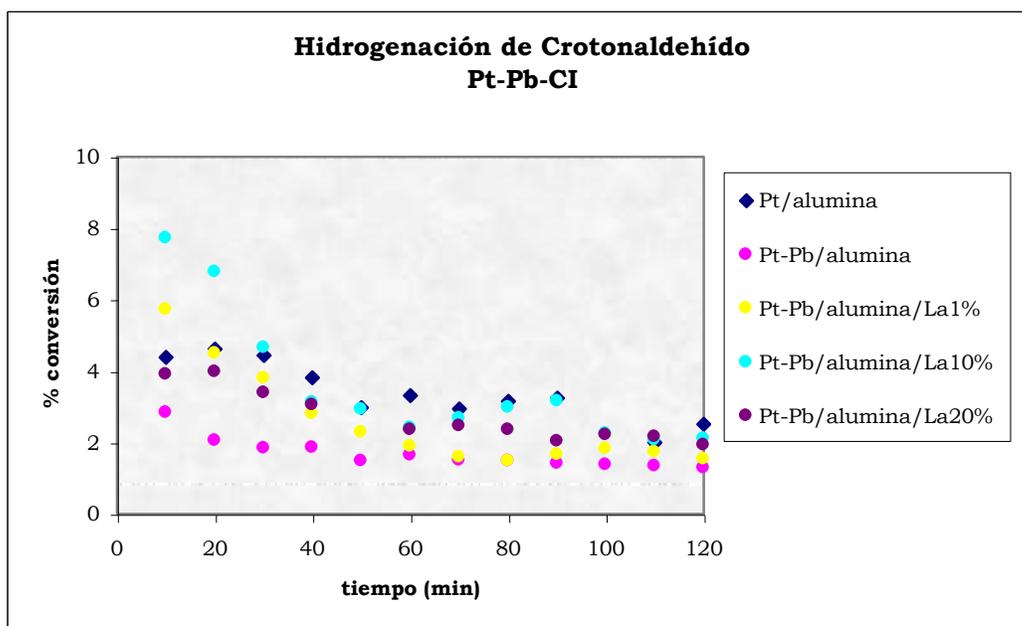


Fig.32 Gráfico de Conversión vs tiempo

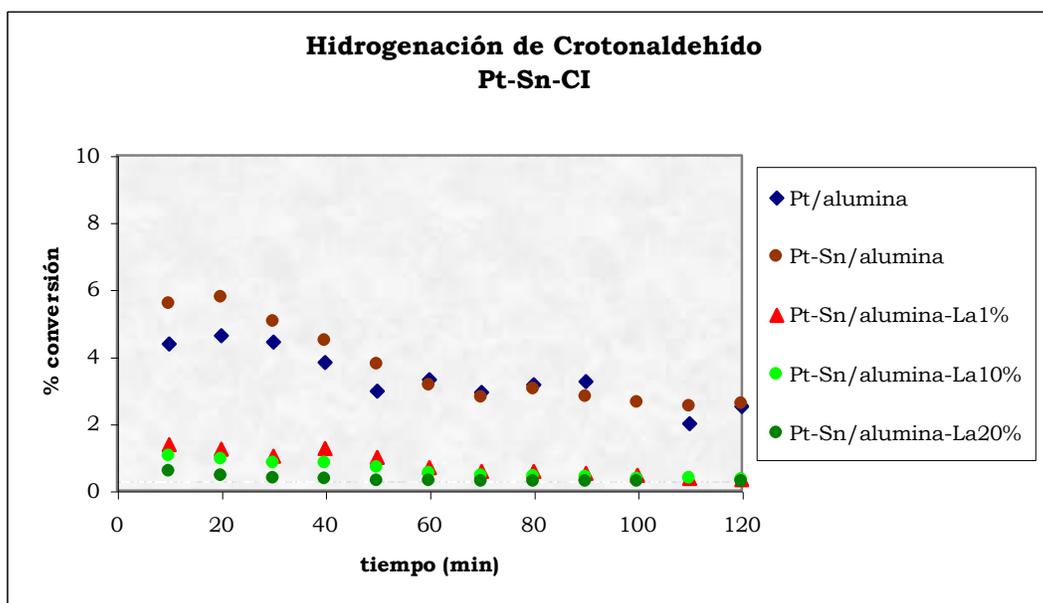


Fig.33 Gráfico de Conversión vs tiempo

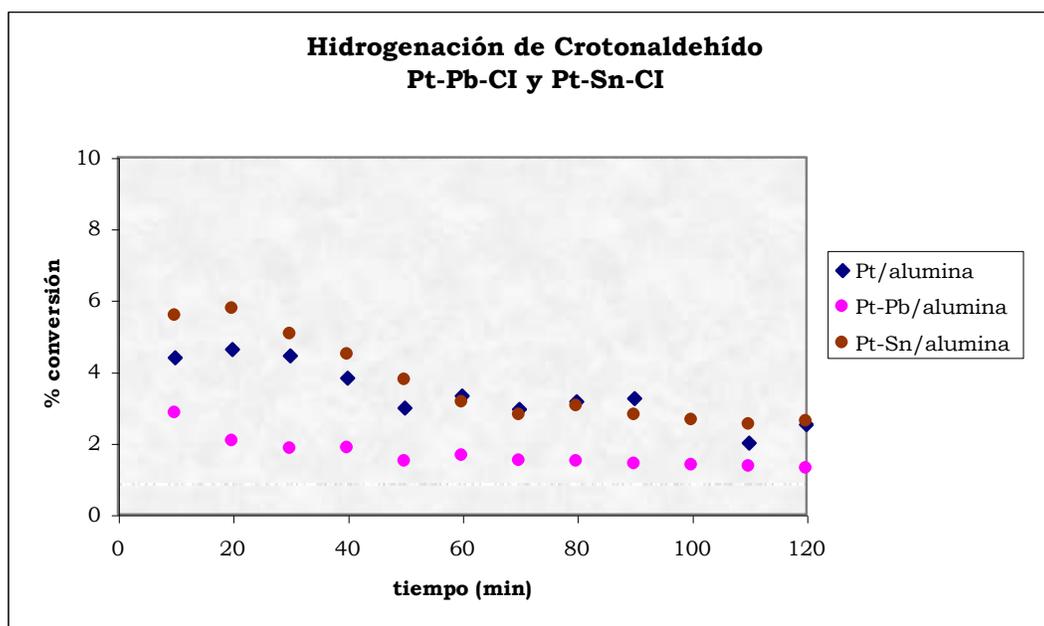


Fig.34 Gráfico de Conversión vs tiempo

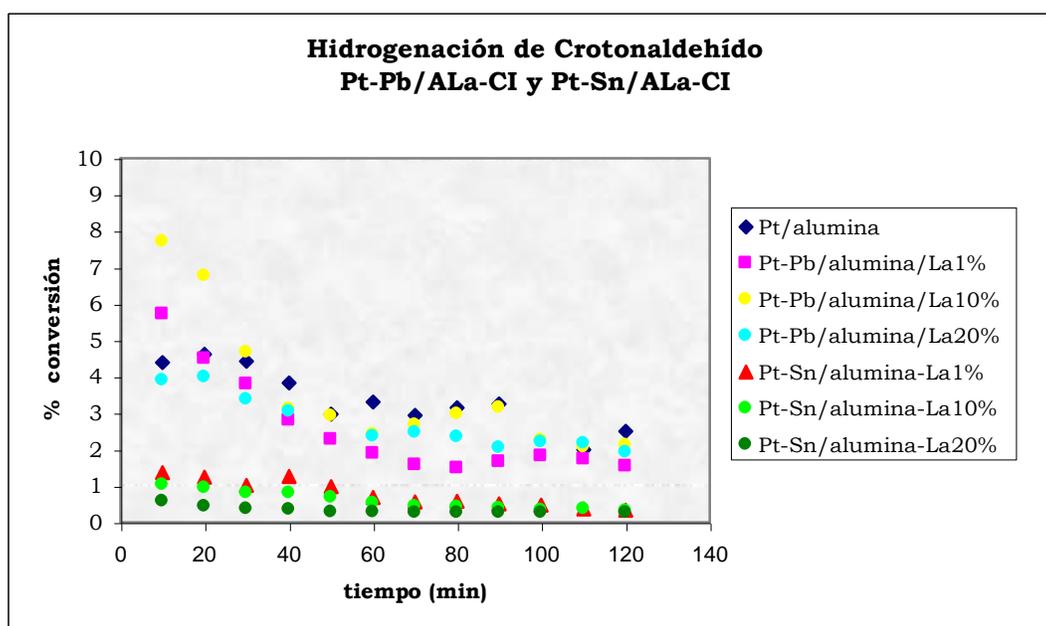


Fig.35 Gráfico de Conversión vs tiempo

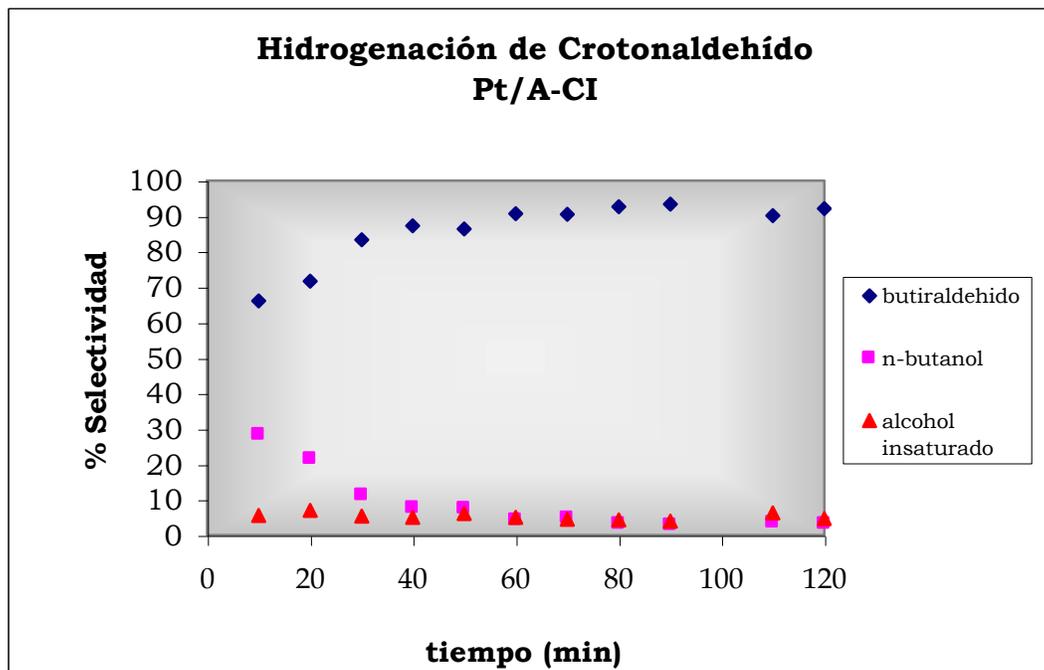


Fig.36 Gráfico de Selectividad vs tiempo

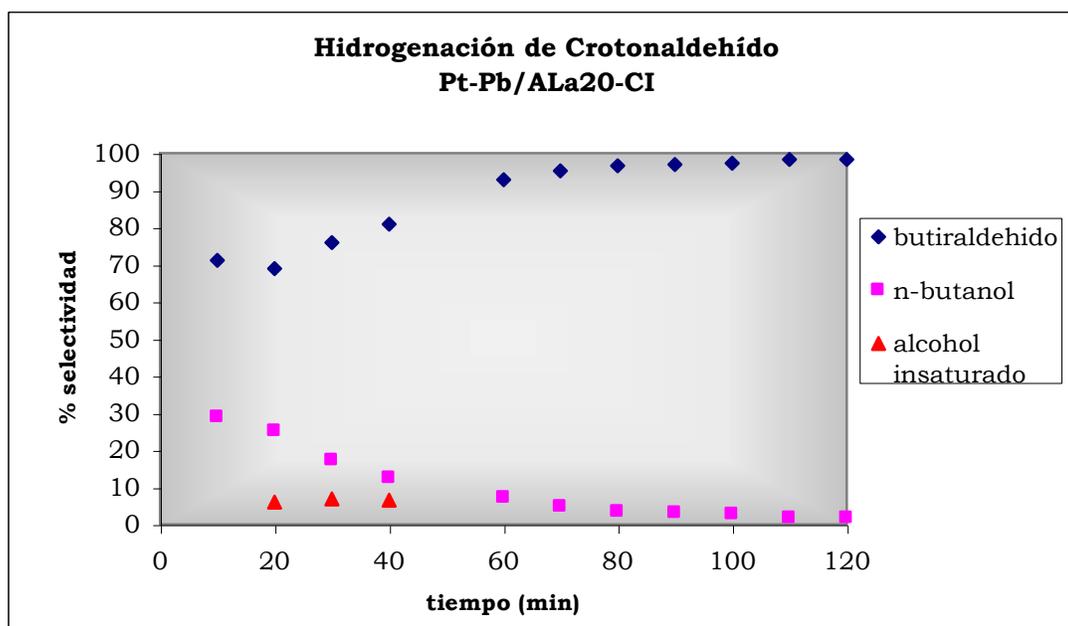


Fig.37 Gráfico de Selectividad vs tiempo

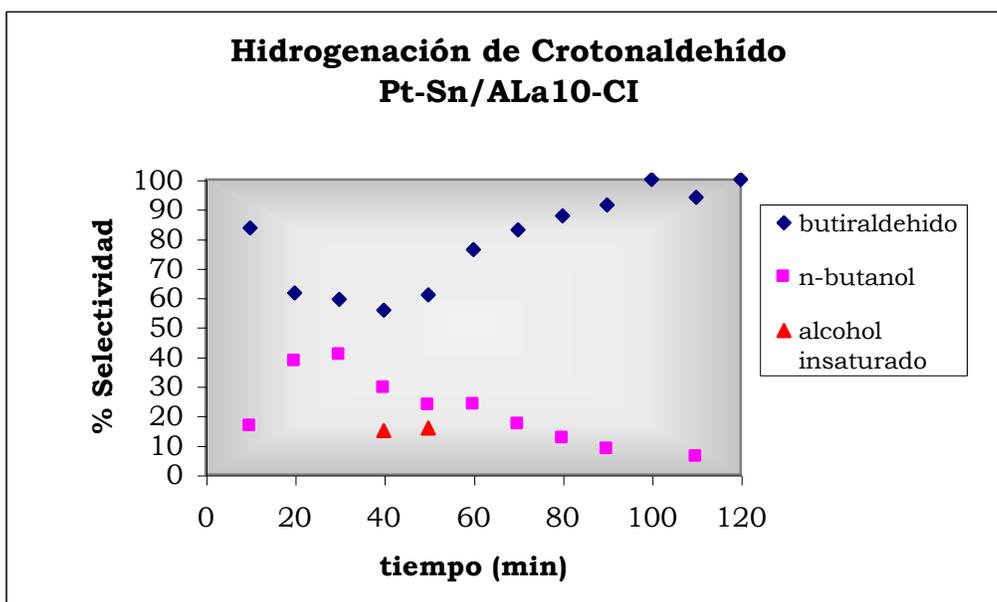


Fig.38 Gráfico de Selectividad vs tiempo

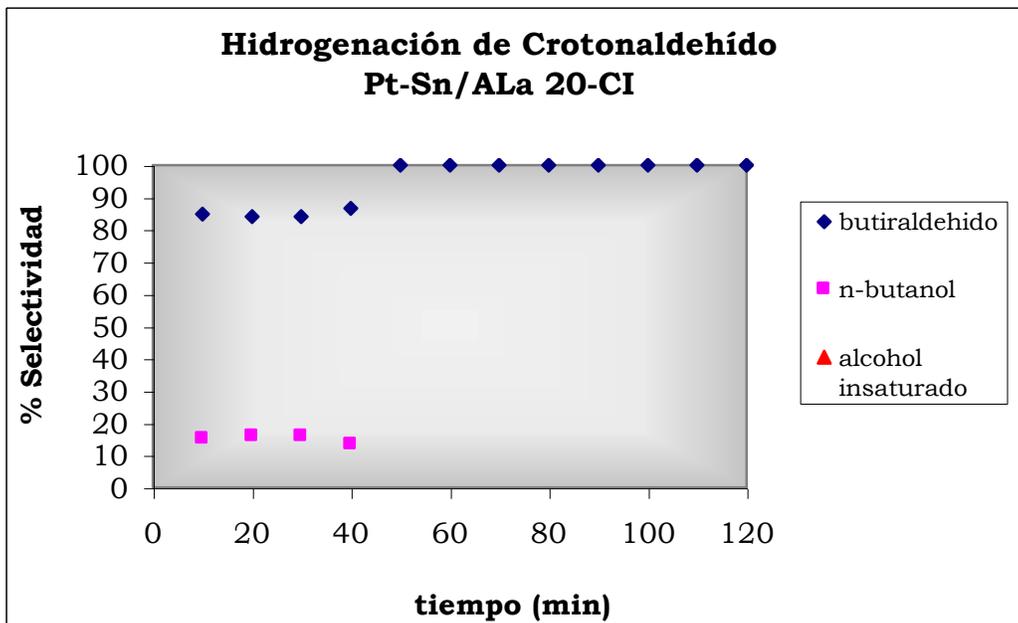


Fig.39 Gráfico de Selectividad vs tiempo

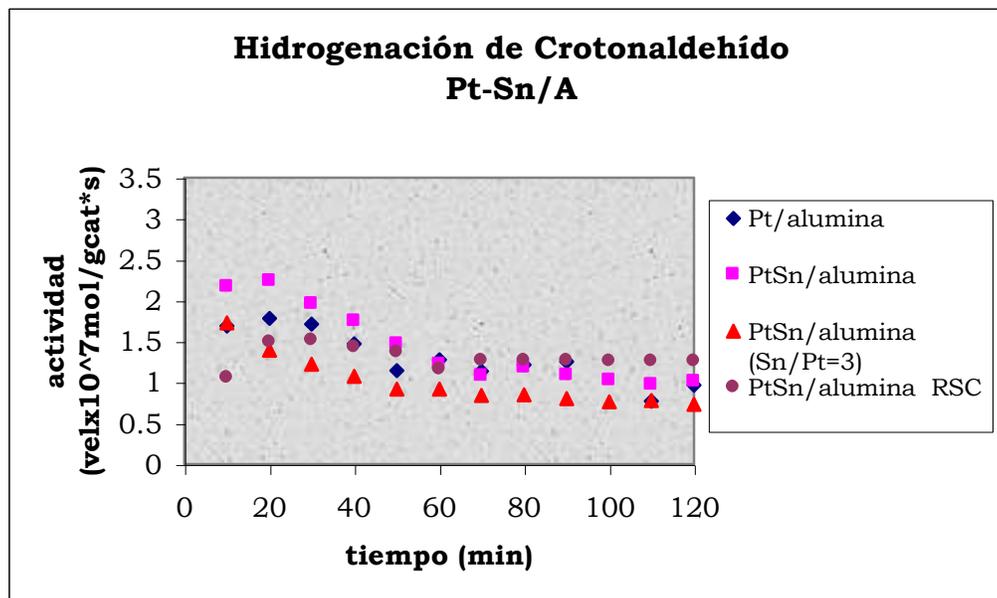


Fig. 40 Gráfico de Actividad vs tiempo

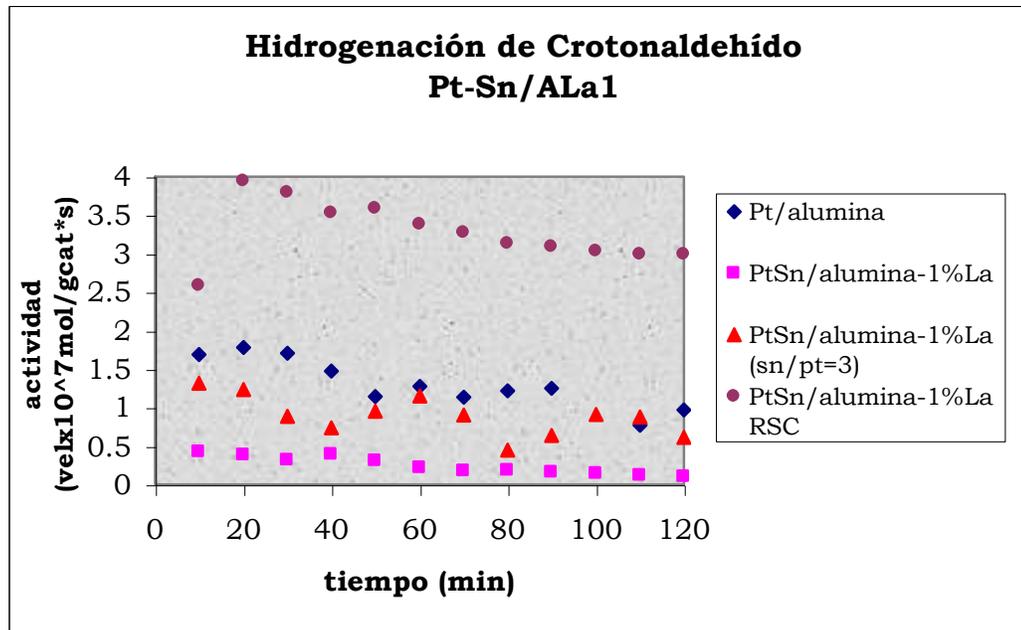


Fig.41 Gráfico de Actividad vs tiempo

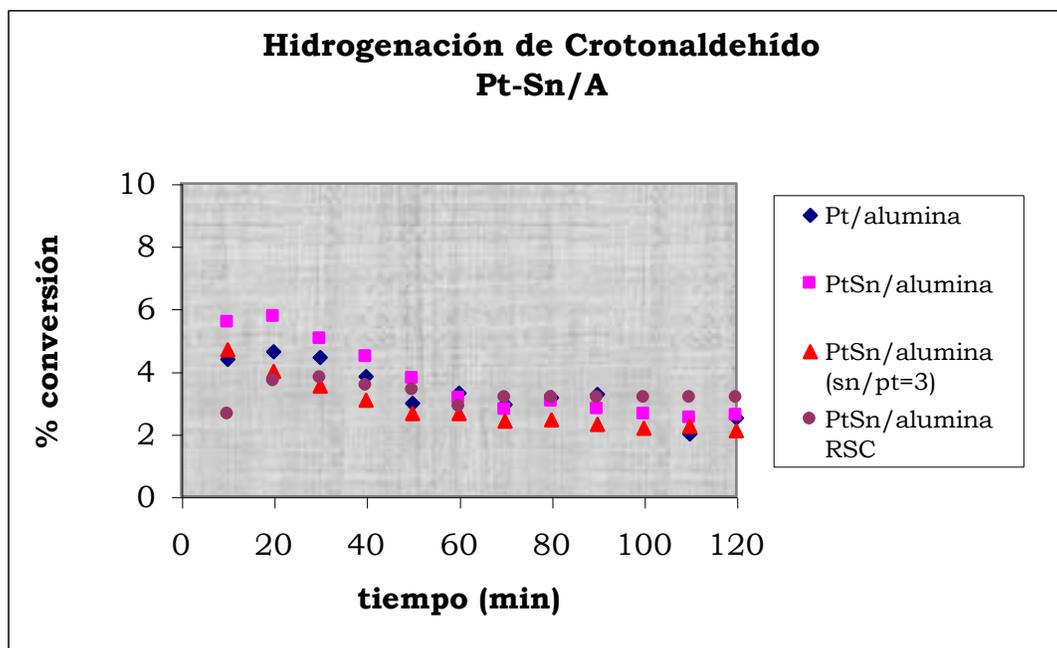


Fig.42 Gráfico de Conversión vs tiempo

PtPb/A-C

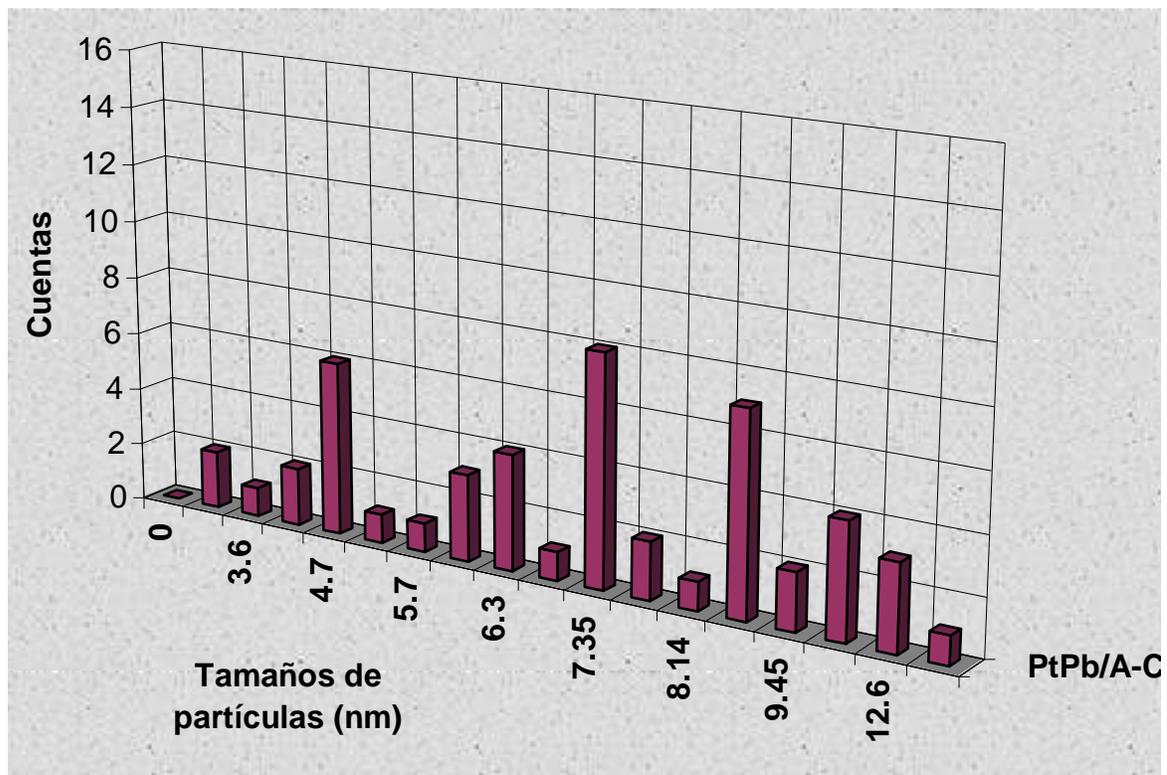


Fig.43 Distribución del tamaño de partícula para el catalizador PtPb/A obtenido por TEM

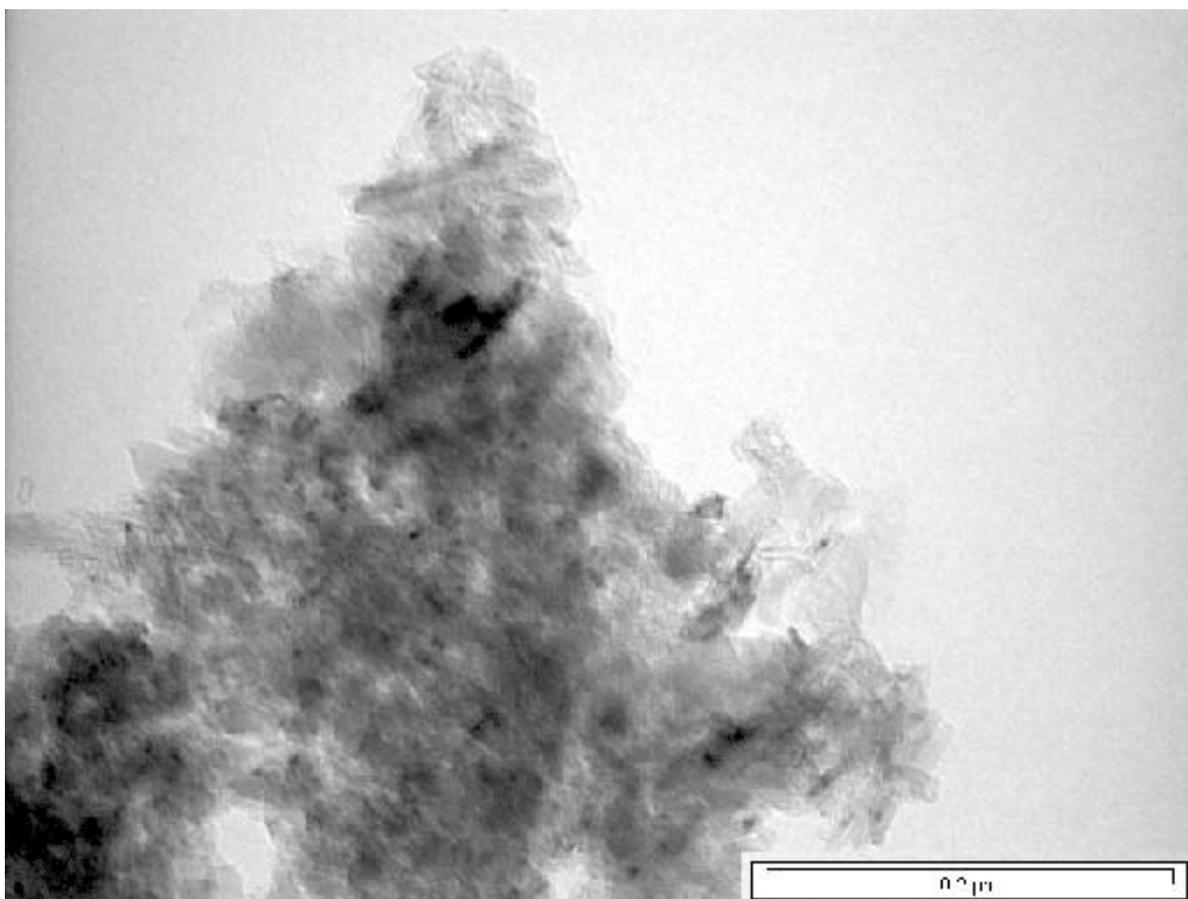


Fig.42 Micrografía del catalizador PtPb/A

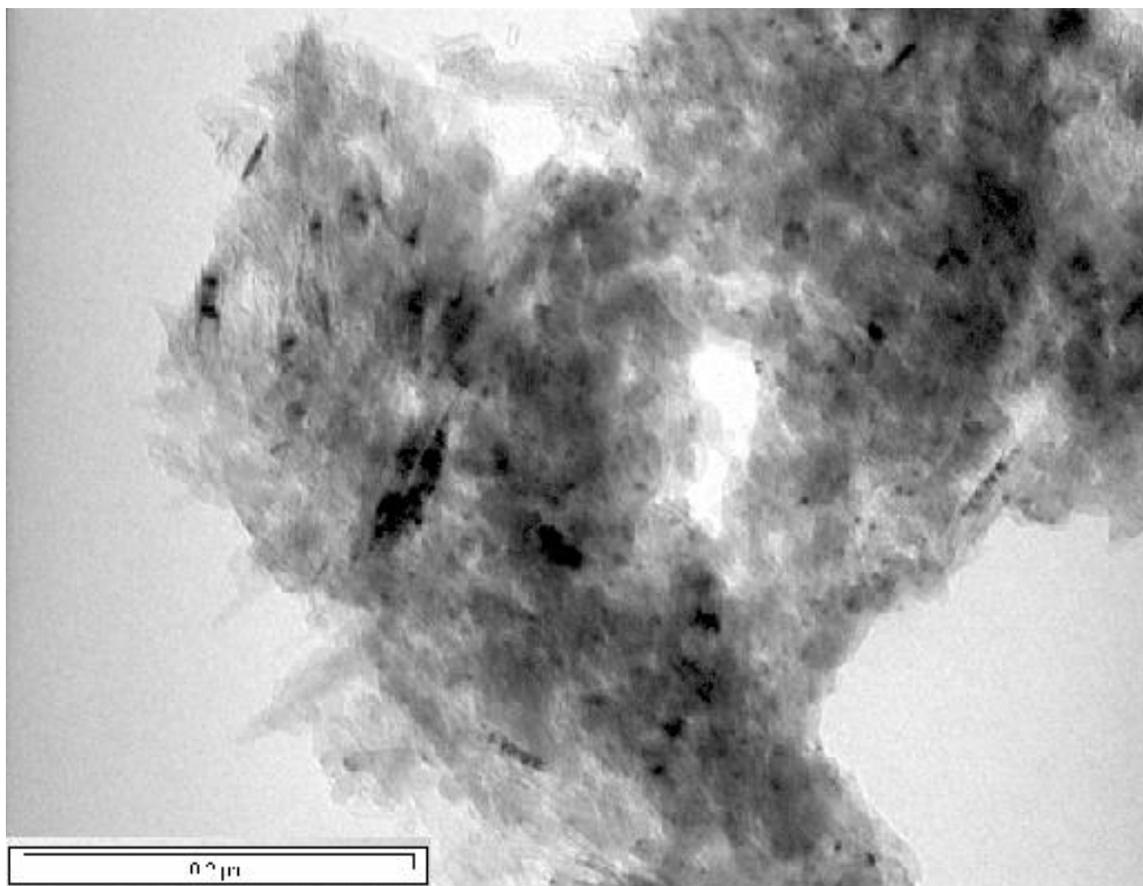


Fig.43 Micrografia del catalizador PtPb/A

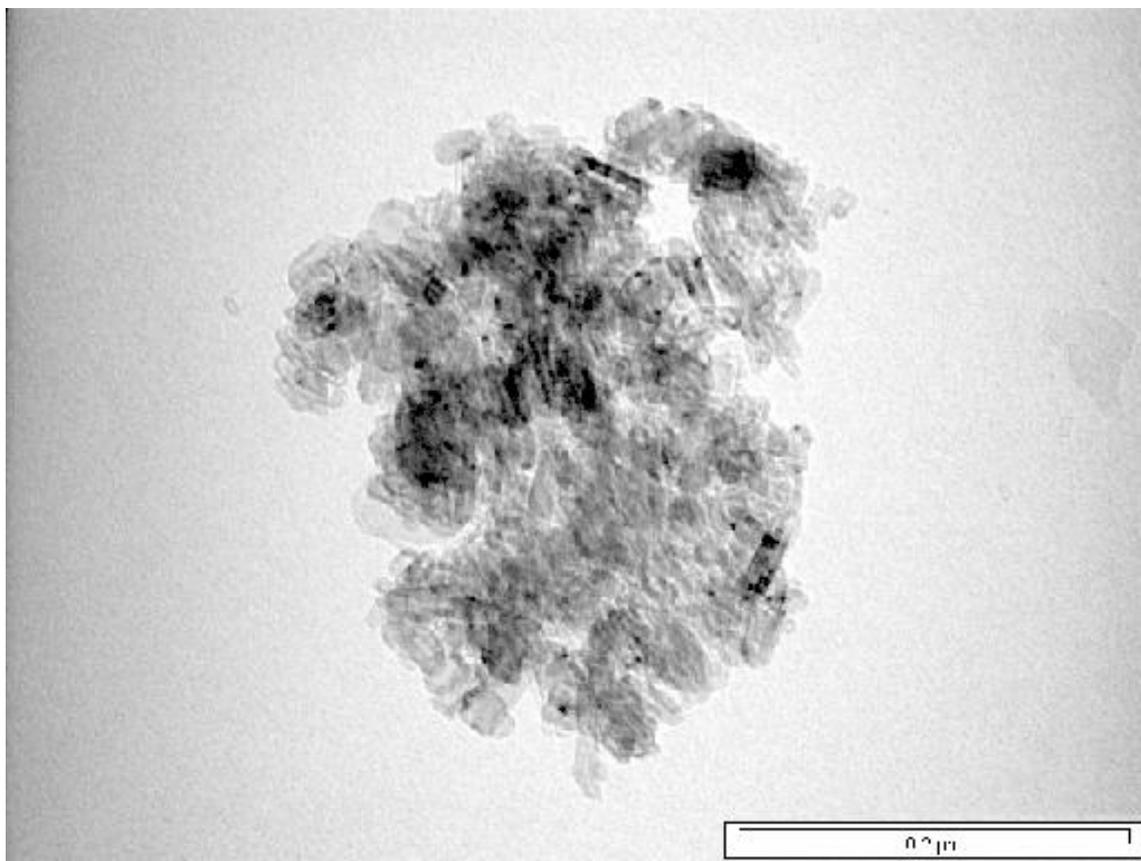


Fig.44 Micrografía del catalizador PtPb/A

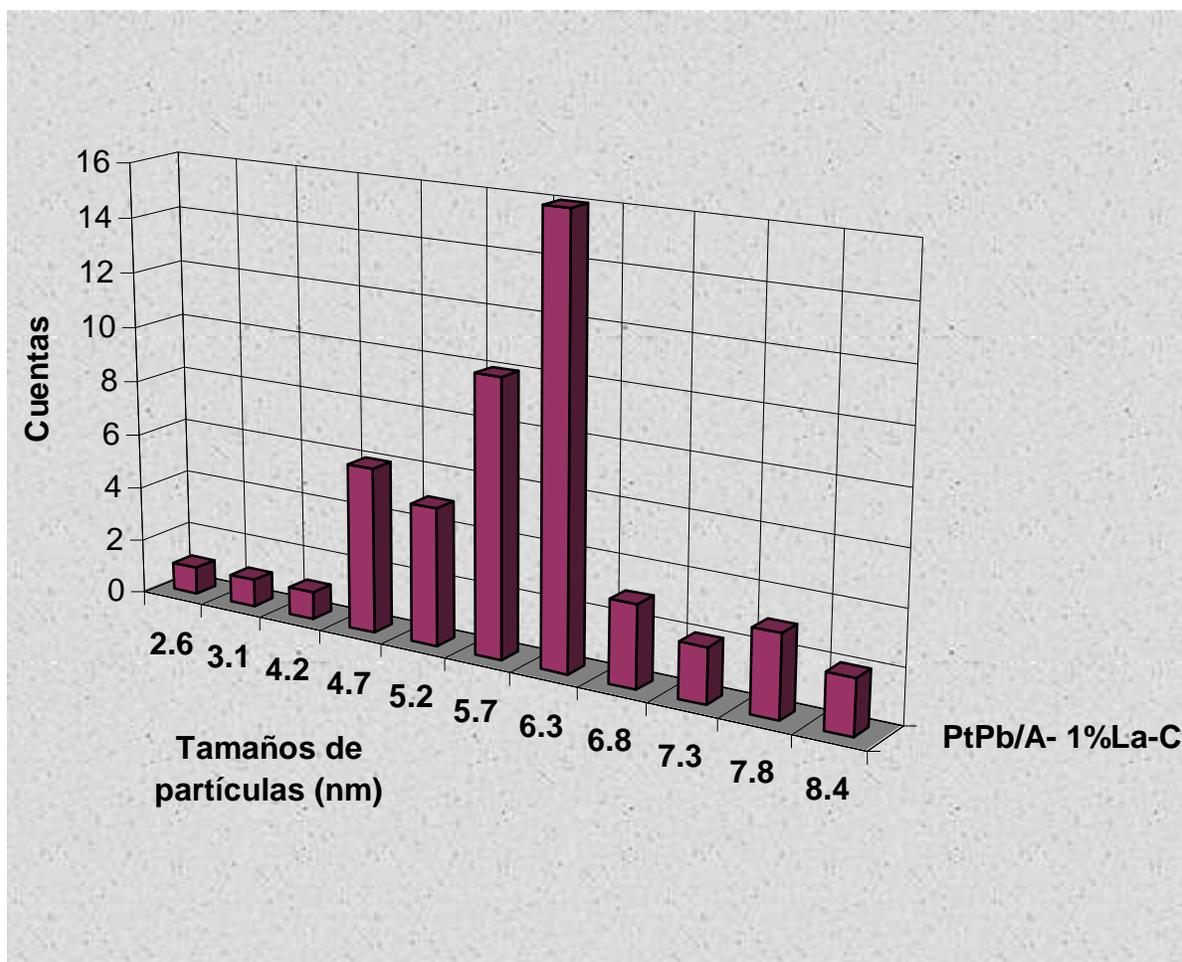
PtPb/A- 1%La-C

Fig.45 Distribución del Tamaño de partícula del catalizador PtPb/ALa1 obtenido por TEM

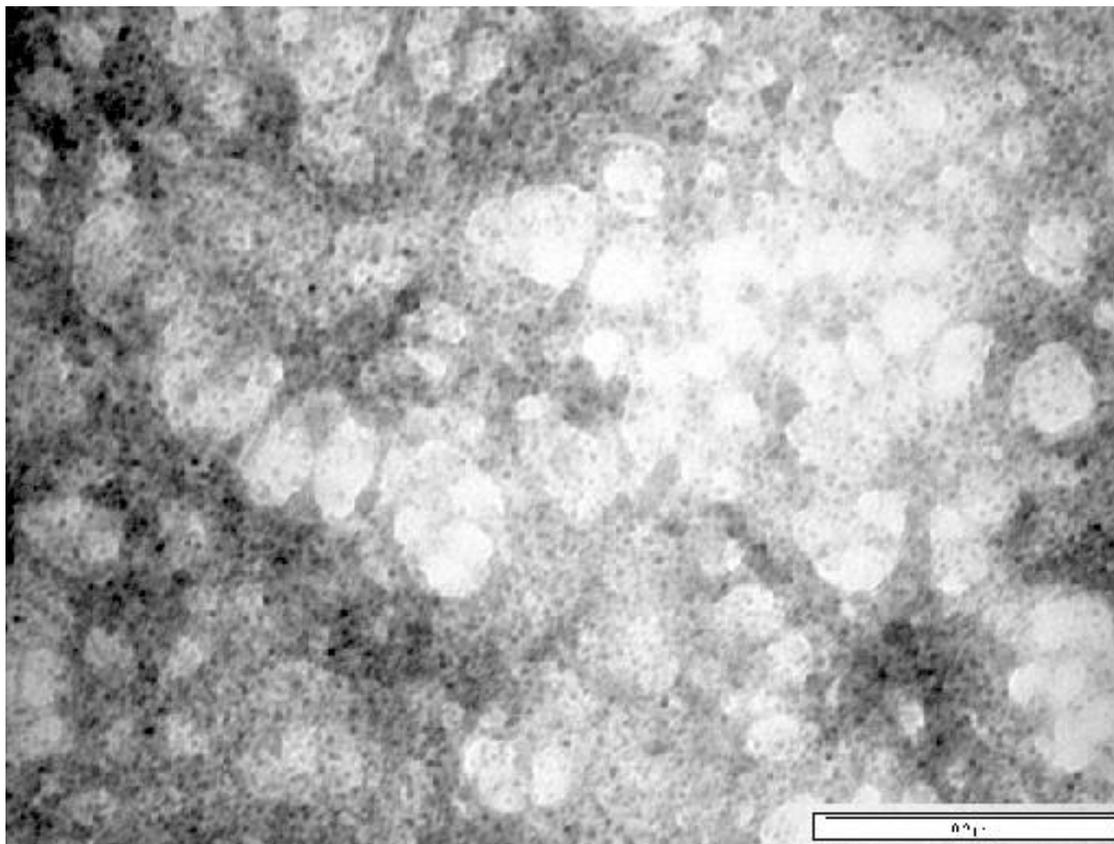


Fig.46 Micrografía del catalizador PtPb/ALa1

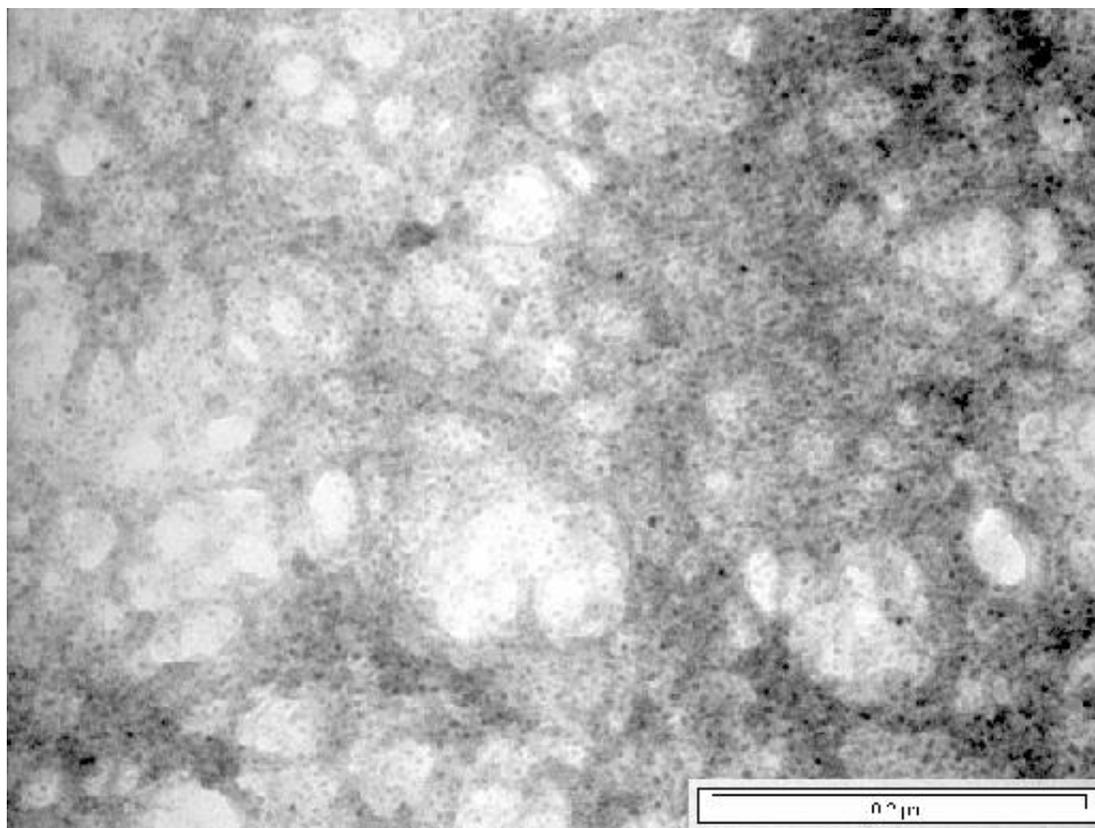


Fig
.47
Mi
cro
gra
fía
del
cat
aliz
ado
r
PtP
b/A
La
1

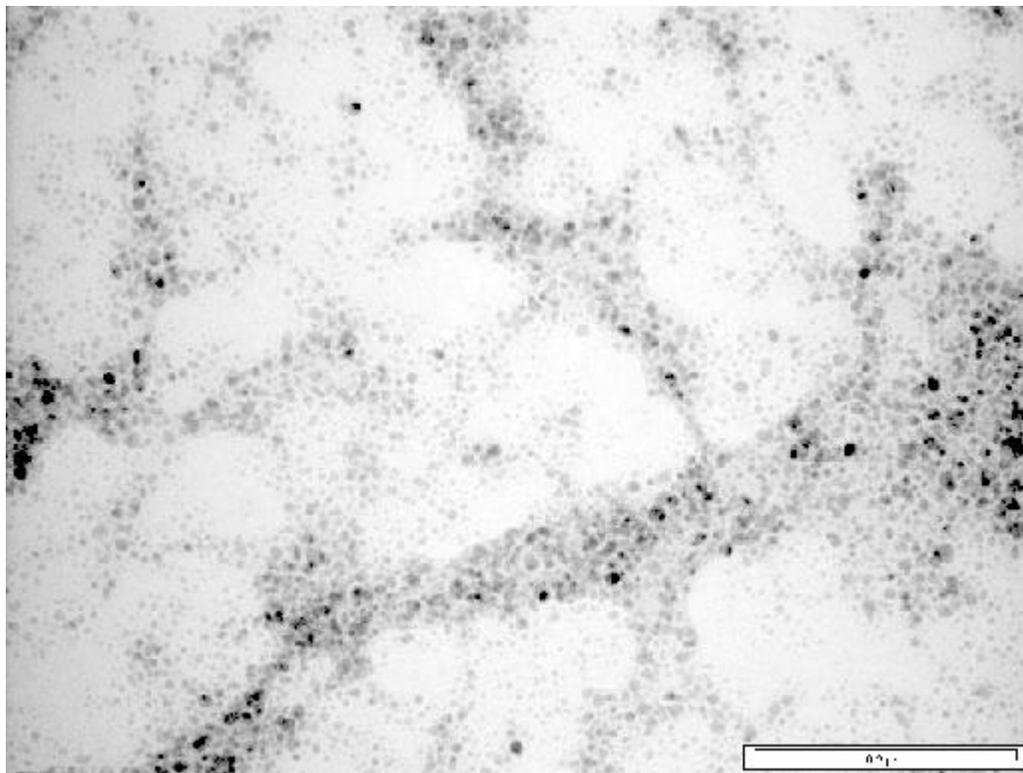


Fig.48 Micrografía del catalizador PtSn/ALa1 Pt/Sn=3

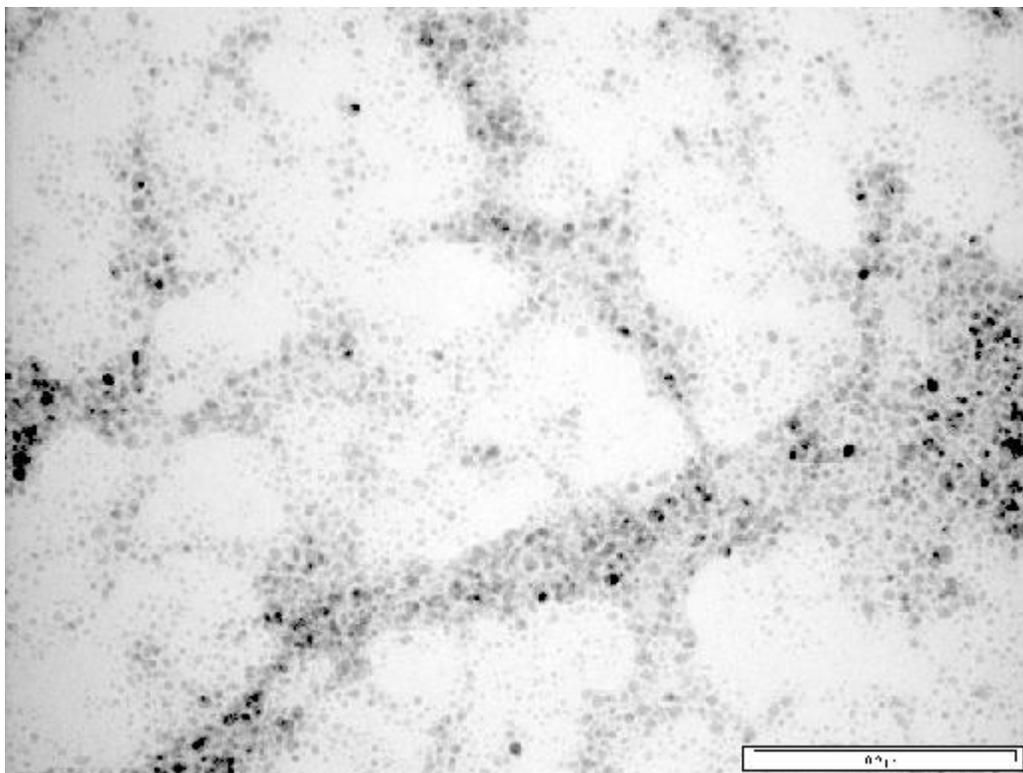


Fig.49 Micrografía del catalizador PtSn/ALa1 Pt/Sn=3

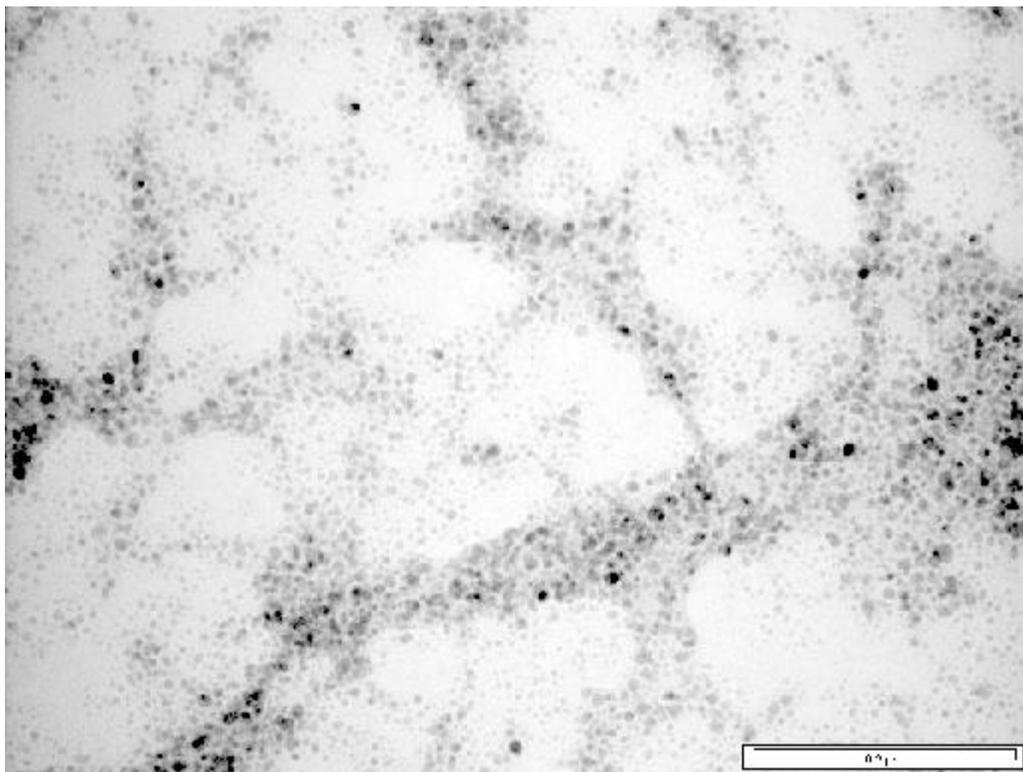


Fig.50 Micrografía del catalizador PtSn/ALa1 Pt/Sn=3

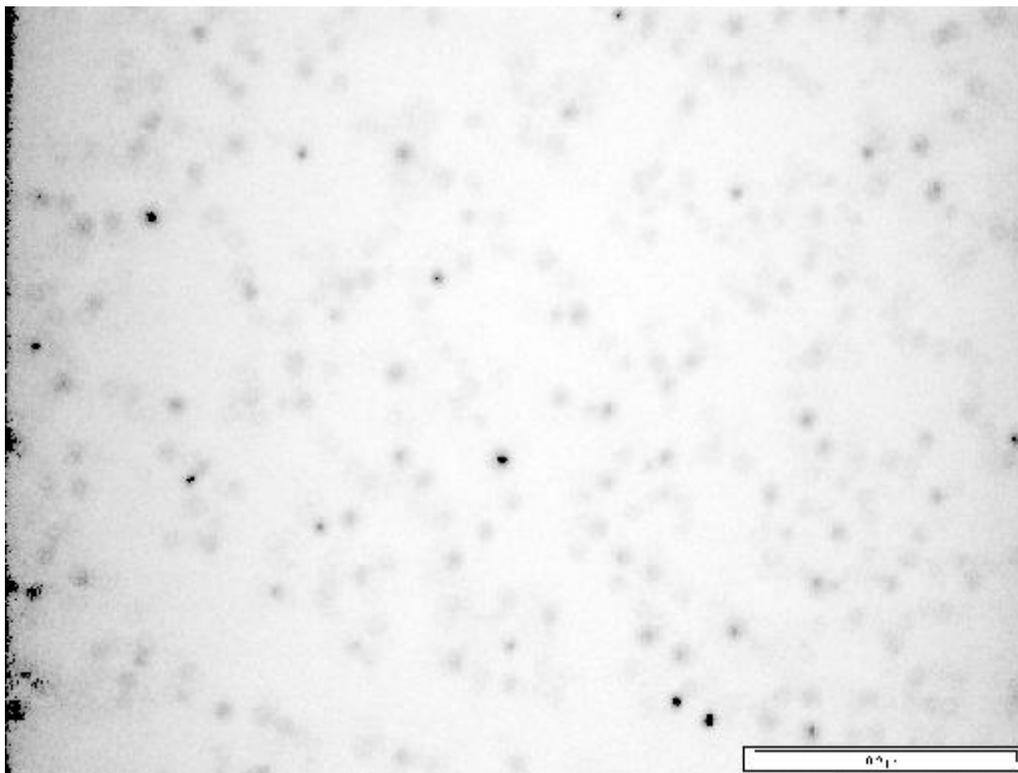


Fig.51 Micrografía del catalizador PtSn/ALa1 Pt/Sn=3

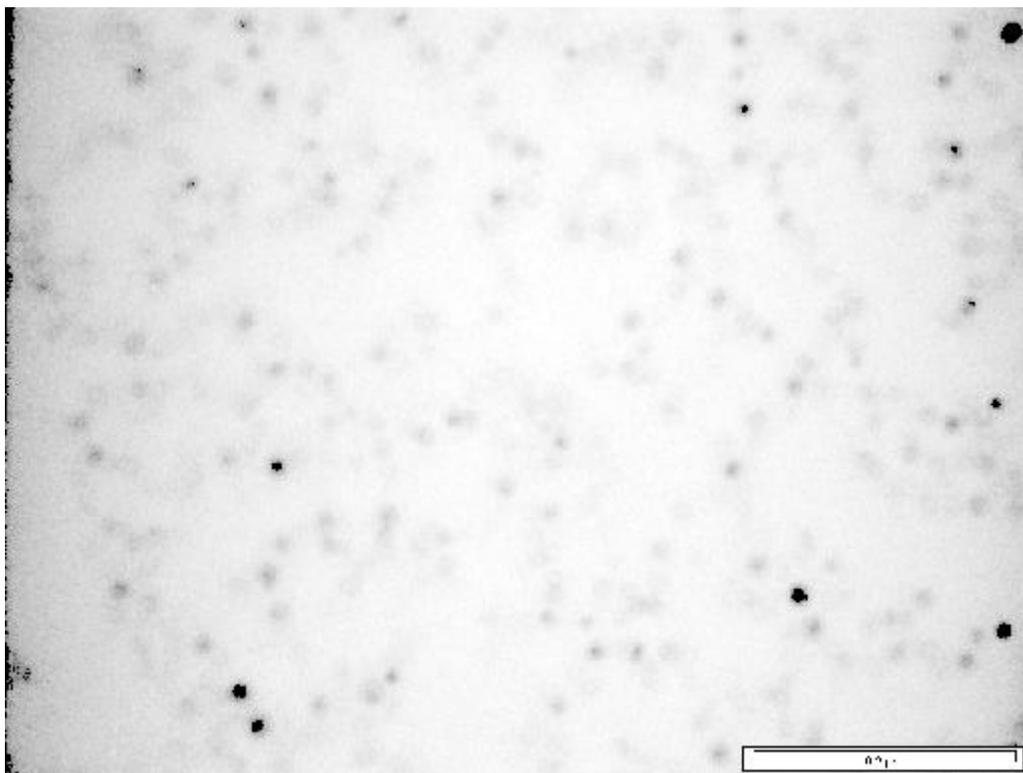


Fig.52 Micrografía del catalizador PtSn/Ala1 Pt/Sn=3

- [1] Herman P. “ *The Chemistry Of Catalytic Hydrocarbon Conversion*”.
- [2] H. Yoshitake, and Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 503 (1992).
- [3] F. Salman, C. Park, R.T.K. Baker, *Catal. Today.* 53, 385-394 (1999).
- [4] M. Abid, G. Ehret, R. Touroude, *Appl. Catal. A: Gen*, **217**, 219-229 (2001).
- [5] P. Reyes, M. C. Aguirre, I. Melian-Cabrera, M. López Granados, and J.G.L. Fierro, *J.Catal*, **208**, 229-237 (2002).
- [6] K. Liberkonova, R. Touroude, D. Yu Murzin, *Chemical engineering Science*, **57**, 2519-2529 (2002).
- [7] J. L. Margitfalvi, , I. Borbáth, M. Hegedüs, A. Tompos; *Appl. Catal. A: Gen*, **229**, 35-49 (2002).
- [8] J. Barbier, “*Hand book of Heterogeneous Catalysis*”, Ed. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, FRG, 1997.
- [9] J. Barbier, P. Marécot, G. Del Angel, P. Bosch, J.P. Boitiaux, B. Didillon, J. M. Domínguez, I. Schifter, G. Espinosa, *Appl. Catal A: General*, **173**, 273 (1998).
- [10] J. A. Martínez Correa, P. Silber, G. T. Baronetti, O. Ascelza y A. A. Castro, “Actas del XIV SICAT” en Concepción Chile, **1**, 19-25 (1994).
- [11] F. L. Marvin Jonson, *J. Catal*, **123**, 245-259 (1990).
- [12] H. Scharper, E.B.M. Doesburg and L.L. Van Reijen, *Appl. Catal A: General*, **7**, 211, 267-276 (1994).
- [13] H. Scharper, D. J. Amesz, E.B.M. Doesburg and L.L. Van Reijen, *Appl. Catal A: General*, **9**, 129-132 (1994).
- [14] S. Blonski and S. H. Garofalini, *Catal. Letters*, 25, 325-336 (1989).
- [15] F. Oudet, P. Courtine, and A. Vejux, *J. Catal*, **114**, 112-120 (1989).
- [16] S. Jeffrey, W. Cant, and L. David, *Appl. Catal*, **107**, 267-276 (1994).
- [17] F. Oudet, P. Courtine, A. Vejux, *J. Catal*, **127**, 595-604 (1991).
- [18] N. J. Clayden, S. Esposito, A. Aronne, P. Pernice, *J. Of Non-Crystalline Solids*, **258**, 11-19 (1999).
- [19] M. Scheithauer, H. Knözinger, and M. A. Vannice, *J. Catal*, **178**, 701-705 (1998).
- [20] A. Vazquez, T. Lopez, R. Gómez, A. Morales, and O. Novaro, *J. of Solid State Chemistry*, **128**, 161-168 (1997).

- [21] N. E. Bogdanchikova, S. Fuentes, M Avalos-Borja, M. H. Farías, A. Boroni, G. Días, *Appl. Catal B: environmental*, **17**, 221-231 (1998).
- [22] R. L. Augustine, "Heterogeneous Catalysis in Organic Synthesis". Dekker, New York, 1995.
- [23] K. weissermel and H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- [24] L. Pauling, "The Chemical Bond". Cornell Univ. Press, 1967.
- [25] M. A. Vannice, B. Sen; *J. Catal.*, **115**, 65-78 (1989).
- [26] J. Simoník, L. Beránek; *J. Catal.*, **24**, 348 (1972).
- [27] J. March, in *Advanced Organic Chemistry*, McGraw-Hill, Tokyo, 1977, p.829.
- [28] S. I. Fukuzawa, T. Fujuami, S. Yamuchi, and s. Sakai, *J. Chem. Soc.*, Perkin Trans. I, 1929(1986).
- [29] V. Voorhees and R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 1937 (1922).
- [30] W. H. Catothers and R. adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 477 (1924).
- [31] M. English, A. Jentys, and J. A. Lercher, *J.Catal.* **166**, 25-35 (1997).
- [32] M. A. Vannice, *Topics in Catalysis*. **4**, 241-248 (1997).
- [33] T. B. L. W. Marinelli, S. Nabuurs, V. Ponec; *J. Catal.* **151**, 431-438 (1995).
- [34] P. N. Rylander, "Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis". Academic Press, New York, 1979, p.72.
- [35] D. V. Sokol Skii, N. V. Anisimova , A. K. Zharmagambetova, S.G. Mukhamedzhanova, *Reac. Kinetic. Catal. Lett.*, **33**, 399 (1987).
- [36] F. Delbecq, P. Sautet; *J. Catal.*, **152**, 217-236 (1995).
- [37] F. Delbecq and P. Sautet, *J.Catal.* **211**, 398-406 (2002).
- [38] F. Delbecq, P. Sautet, *J.Catal.* **220**, 115-116(2003).
- [39] Freifelder M, "Practical Catalytic Hydrogenation, Techniques and Applications", Wiley-Interscience, a Division of John Wiley & Sons Inc, New York, 1979, p.57.
- [40] V. Ponec, *Appl. Catal. A*: **149**, 27-48 (1997).
- [41] J. L. Margitfalvi, A. Tompos, I. Kolosova, J. Valyon; *J. Catal.* **174**, 246 (1998).
- [42] A. Sepúlveda- Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso; *J. Catal.*, **178**, 649 (1998).

- [43] P. Beccat, J.C. Bertolini, Y. Gauthier, J Massardier, and P. Ruiz, *J. Catal.*, **126**, 451-456 (1990).
- [44] Y. Nitta, K. Ueno, and T. Imanaka, *Appl. Catal.*, **56**, 9 (1989).
- [45] P. Gallezot, D. Richard; *Catal. Rev.-SCI. ENG.* **40**, 81 (1998)
- [46] G. Cordier, Y. Colleuille, P. Fouilloux; *Catalyse par les Métaux* (B. Imelik et al., eds.), Editions du CNRS, Paris, 1984, p. 349.
- [47] M. Consonni, D. Jokic, D. Yu Murzin, R. Touroude; *J. Catal.* **188**, 165 (1999).
- [48] F. Ammari, J. Lamotte, and R. Touroude, *J.Catal.* **221**, 32-42 (2004).
- [49] A. Dandekar, R.T.K. Baker and M. A. Vannice, *J. Catal.* **184**, 421-439 (1999).
- [50] H. Noller, and W. M. Lin, *J.Catal.* **85**, 25-30 (1994).
- [51] J.Kijenski, P. Winiarek, *Appl Catal A: General*, **193**, L1-L4 (2000).
- [52] B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal. A: Gen*, **205**, 227-237 (2001).
- [55] A. Huidobro, A. Sepúlveda-Escribano, and F. Rodríguez-Reinoso, *J. Catal.* **212**, 94-103 (2002).
- [54] J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso and A. Sepúlveda-Escribano, *J. Catal.* **210**, 127-136 (2002).
- [55] B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal. A: Gen*, **192**, 289-297 (2000).
- [56] G. Torres, Tesis: *Síntesis y caracterización de catalizadores Pt-Pb soportados en γ -Al₂O₃. Efecto del método de preparación y de la adición de La al soporte*, México (1998).
- [57] G. Del Ángel, A. Bonilla, J. Navarrete, E.G. Figueroa and J.L.G. Fierro, *J. Catal*, **203**, 257-263 (2001).
- [58] B.G., LINSEN, *Physical and Chemical aspects of adsorbents and Catalysis*, Great Britain, Ed. Academic Press, 1970, 650p.
- [59] C. Bruce, Gates et. Al, *Chemistry of Catalytic Process*, USA, Ed. McGraw-Hill, 1979, 464p.
- [60] A. Vazquez, et.al., *J. Of Solid State Chem.* **128**.161-168 (1997).
- [61] M. May, M, Asomoza, T. lopez, R. Gomez, *Chem. Mater.* **9**, 2395-2399(1997).

- [62] J. A. Wang, X. Bokimi, O. Novaro, T. Lopez, F. Tzompantzi, R. Gomez, J. Navarrete, M. E Llanos, E. Lopez-Salinas, *J. Of Molecular Catal A: Chemical*, **137**, 239-252 (1999).
- [63] J. W. Niemantsverdriet, *Spectroscopy in Catalysis*. Germany, Ed. VCH, 1993, 288p.
- [64] F. Stoop, F.J.C.M. Toolenaar, and V. ponec, *J. Catal*, **73**, 50-56(1982).
- [65] E. Wachs and E. Fitzpatrick, *Characterization of Catalytic Materials*, USA, Ed. Manning, 1992, 202p.
- [66] E. Rogemond, N. Essayem, R. Frety, V. Perrichon, M. Primet and F. Mathis, *J. Catal*, **166**, 229-235 (1997).
- [67] L. Blanco, *Catálisis Fundamentos y aplicaciones industriales*, México, (1976).
- [68] F. Stoop, F.J.C.M. Toolenaar, and V. ponec, *J. Catal*, **82**, 1-12(1983).
- [69] L.C. DE Ménorval, A. Chaqroune, B. Coq and F. Figueras, *J Chem. Soc., Faraday Trans*, **93**, 3715-3720 (1997).
- [70] R. Bart and A. Ramachandran, *J. Catal.*, **125**, 467-471 (1990).
- [71] D. I. Jerdev, A. Olivas, And Bruce E. Koel, *J.Catal*, **205**, 278-288 (2002).
- [72] G. del Ángel, A. Bonilla, Y. Peña, J. Navarrete, J.L.G. Fierro, and D.R. Acosta, *J.Catal*. **219**, 63-73 (2003).
- [73] 8th International Congress on Catalysis Vol IV: Impact of Surface Science on Catalysis Structure Selectivity and Activity Correlations New Routes Catalyst synthesis.
- [74] B. Coq, A. Goursot, T. Tazi, F. Figueras and D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 485 (1991).
- [75] B. Coq, A. Bittar, R. Dutartre, and F. Figueras, *J.Catal*, **128**, 275 (1991).
- [76] J. Goetz, M. A. Volpe, A. M. Sica, C. E. Gigola, and R. Touroude, *J.Catal*. **167**, 314-323 (1997).
- [77] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, and R. Touroude, *J.Catal*. **223**, 328-339 (2004)
- [78] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Catal. Today*. **74**, 265-269 (2002).