

103  
Res.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

" ESTRUCTURA Y ACTIVIDAD DEL SISTEMA  
CATALITICO Pt - Sn SOPORTADO EN  $Al_2O_3$ ,  
 $SiO_2$  Y  $TiO_2$ . "



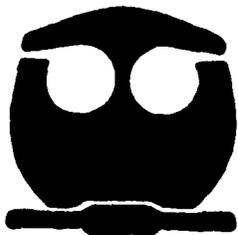
**T E S I S** EXAMEN DE PROFESION EN  
FAC. DE QUIMICA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERA QUIMICA**

**P R E S E N T A :**

**ANGELICA OSTOA MONTES**



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado asignado**

<b>Presidente</b>	<b>Prof. Francisco Javier Garfias Ayala</b>
<b>Vocal</b>	<b>Prof. Armando Vázquez Zavala</b>
<b>Secretario</b>	<b>Prof. Jesús Gracia Fadrique</b>
<b>1er. Suplente</b>	<b>Prof. Amando José Padilla Ramírez</b>
<b>2do. Suplente</b>	<b>Profr. Eric Mauricio Rivera Muñoz</b>

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

**Laboratorio de catálisis del Instituto de Física . UNAM**

**Asesor**

**Firma**

**Dr. Armando Vázquez Zavala**



**Sustentante**

**Firma**

**Angélica Ostoa Montes**



## **DEDICATORIA**

**A mis padres:**

**Guadalupe Emilia Montes Aguilar.**

**Rolando Ostoa Ortega.**

**Con un enorme cariño y gratitud por apoyarme en todo momento, en las diversas etapas de mi vida. Gracias por su amor y consejos, pero sobre todo les agradezco el haberme dado la libertad de ser, de crecer y de creer.**

**A mis abuelitos:**

**Celia Aguilar López.**

**Rodolfo Montes Martínez.**

**No existen las palabras para agradecer todo el amor y apoyo que me han brindado, ustedes son el ejemplo a seguir. Los amo.**

**A mi hermana: Mónica**

**Güera toda una vida nos une, gracias por ser hermana y amiga.**

**A mi familia: tios, primos y sobrinos.**

**Gracias por los gratos momentos que hemos compartido.**

**A mis maestros:**

**Por todas las enseñanzas que recibí a lo largo de mi vida académica.**

**A mis amigos de siempre: Consuelo, Karina, Luis y Emiliano.**

**Son muchos años de compartir una bella amistad, gracias por poder contar con ustedes en todo momento.**

**A mis amigos y compañeros de la Facultad de Química, con quienes compartí cinco maravillosos años. En especial gracias a: Maru, Claudia, Yolanda, Fernando, Ulises, Juan Carlos, Pilar, Verónica, Gildardo, Norman, y Pipo; gracias por su amistad, apoyo y comprensión.**

**A la Facultad de Química: Nuestro segundo hogar durante cinco inolvidables años. Gracias por sus enseñanzas y la formación académica que recibimos.**

**A la Universidad Nacional Autónoma de México: Por todas las oportunidades que nos brinda para formarnos profesionalmente.**

**A todos aquellos que siempre estarán en nuestra mente y en nuestro corazón.**

**A las personas que luchan por un mundo en donde exista la justicia y la igualdad.**

## **AGRADECIMIENTOS**

**Al Dr. Armando Vázquez Zavala por su dirección en el trabajo de tesis, el interés y apoyo mostrado en mi desarrollo profesional y sobre todo gracias por haberme brindado su amistad.**

**Al Dr. Miguel José Yacamán por el apoyo brindado en el uso de las instalaciones del laboratorio de Microscopía Electrónica.**

**Al Dr. Jorge Ramírez Solís por el apoyo económico brindado en el desarrollo de la presente tesis.**

**A la Dra. Gabriela Díaz Guerrero por sus valiosos comentarios, sugerencias y el acceso a los equipos del laboratorio de Catálisis.**

**A Dr. José Reyes Gasca por su apoyo y amistad.**

**Al jefe del departamento de Física-Química del IFUNAM:**

**Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez.**

**Al jefe del departamento de Materia Condensada del IFUNAM:**

**Dr. David Romeu Casajuana.**

**A los miembros del jurado:**

**Dr. Francisco Javier Garfías Ayala y Dr. Jesús Gracia Fadrique.**

**Al I.Q. Antonio L. Gómez C., al I.Q. Samuel Tehuacanero N., al M. en C. Jesús A. Arenas A. y al M. en C. Lauro Bucio por su amistad, su valiosa ayuda y asesoría.**

**Al personal del IFUNAM por su colaboración y asesoría técnica: Sr. Pedro Mexía. M. en C. Roberto Hernández, Sr. Edilberto Hernández, Sr. Luis Rendón y Antonio Ramírez.**

**“...Supongamos, al hombre como hombre, y su relación con el mundo, en su aspecto humano, y podremos intercambiar amor sólo por amor, confianza por confianza... Cada una de nuestras relaciones con el hombre y con la naturaleza debe ser una expresión definida de nuestra vida real, individual, correspondiente al objeto de nuestra voluntad...”**

***Carlos Marx.***

**Cultivo una rosa blanca,  
En julio como en enero,  
Para el amigo sincero  
Que me da su mano franca.**

**Y para el cruel que me arranca  
El corazón con que vivo,  
Cardo ni oruga cultivo:  
Cultivo la rosa blanca.**

***José Martí.***

## ÍNDICE

	PAG.
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo I. ANTECEDENTES</b>	
<b>I.1 Revisión bibliográfica.....</b>	<b>4</b>
<b>I.2 Objetivos.....</b>	<b>21</b>
Citas bibliográficas.....	22
<b>Capítulo II. ASPECTOS GENERALES DE LA CATÁLISIS</b>	
<b>II.1 Generalidades.....</b>	<b>24</b>
<b>II.2 Mecanismo general del fenómeno catalítico.....</b>	<b>27</b>
<b>II.3 Clasificación de los catalizadores heterogéneos.....</b>	<b>31</b>
<b>II.3.1 Catalizadores no metálicos.....</b>	<b>31</b>
<b>II.3.2 Catalizadores metálicos.....</b>	<b>32</b>
<b>II.4 Tipos de soportes.....</b>	<b>33</b>
<b>II.5 Técnicas de preparación de catalizadores.....</b>	<b>34</b>
<b>II.6 Características de los catalizadores.....</b>	<b>35</b>
<b>II.7 Catalizador modelo.....</b>	<b>36</b>
Citas bibliográficas.....	38
<b>Capítulo III. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
<b>III.1. Preparación de catalizadores.....</b>	<b>39</b>
<b>III.2. Técnicas físicas de caracterización de catalizadores</b>	
<b>con soporte.....</b>	<b>42</b>
<b>III.2.1 Microscopía electrónica de transmisión.....</b>	<b>42</b>
<b>III.2.1.1 Técnica de campo claro.....</b>	<b>46</b>
<b>III.2.1.2 Técnica de campo oscuro.....</b>	<b>46</b>

	<b>PAG.</b>
III.2.1.3 Difracción electrónica.....	48
III.2.1.4 Preparación de muestras para el microscopio electrónico.....	48
III.2.2 Microscopía electrónica de alta resolución.....	49
III.2.2.1 Digitalización de imágenes.....	50
III.2.3 Difracción cristalográfica de Rayos-X.....	50
III.3 Técnicas químicas de caracterización de catalizadores con soporte.....	54
III.3.1 Medidas de actividad catalítica.....	54
III.3.1.1 Descripción del equipo de reacción.....	55
III.3.1.2 Reacción de Hidrogenación de Benceno.....	58
Citas bibliográficas.....	60
<b>Capítulo IV. RESULTADOS</b>	
IV.1 Microscopía electrónica de transmisión.....	61
IV.2 Microscopía electrónica de alta resolución.....	72
IV.2.1 Catalizador Modelo.....	72
IV.2.2 Catalizador preparado por técnicas convencionales.....	79
IV.3 Difracción de Rayos-X.....	86
IV.4 Actividad catalítica.....	91
IV.4.1 Cálculo de velocidad de reacción.....	91
IV.4.2 Cálculo de energía de activación.....	93
<b>Capítulo V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.</b>	
V.1 Microscopía electrónica de transmisión.....	98
V.2 Microscopía electrónica de alta resolución.....	99

	<b>PAG.</b>
<b>V.2.1 Catalizador Modelo.....</b>	<b>100</b>
<b>V.2.2 Catalizador preparado por técnicas convencionales.....</b>	<b>100</b>
<b>V.3 Difracción de Rayos-X.....</b>	<b>101</b>
<b>V.4 Actividad catalítica.....</b>	<b>102</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>104</b>
<b>APÉNDICE.....</b>	<b>107</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>109</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	PAG.
<b>Figura 1. Diagrama de energía para dos tipos de reacciones</b>	
a) Reacción no catalizada y b) Reacción catalizada.....	30
<b>Figura 2. Trayectoria de los electrones en el Microscopio Electrónico.....</b>	<b>44</b>
<b>Figura 3. Posibles señales generadas por la interacción de un haz de electrones</b>	
con la muestra.....	45
<b>Figura 4. Representación esquemática del Microscopio Electrónico</b>	
de Transmisión JEOL 100 CX.....	47
<b>Figura 5. Difractómetro de Rayos-X SIEMENS D500.....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 6. Sistema de reacción.....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 7. Esquema de reacción de hidrogenación de benceno.....</b>	<b>59</b>
<b>Figura 8. Campo claro de los catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 9. Campo claro de los catalizadores soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>65</b>
<b>Figura 10. Campo claro de los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>66</b>
<b>Figura 11. Distribución de tamaño de partícula para la Serie 1.....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 12. Distribución de tamaño de partícula para la Serie 2.....</b>	<b>68</b>
<b>Figura 13. Distribución de tamaño de partícula para la Serie 3.....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 14. Distribución de tamaño de partícula para la Serie 4.....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 15. Distribución de tamaño de partícula de los catalizadores</b>	
bimetálicos al 2.5% de carga metálica.....	71
<b>Figura 16. Microfotografía de alta resolución del catalizador modelo.....</b>	<b>73</b>
<b>Figura 17. Microfotografía de alta resolución del catalizador modelo.....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 18. Microfotografía de alta resolución del catalizador modelo.....</b>	<b>75</b>
<b>Figura 19. Microfotografía de alta resolución del catalizador modelo.....</b>	<b>76</b>

**PAG.**

<b>Figura 20. Imagen digitalizada del catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> al 4% de carga metálica.....</b>	<b>81</b>
<b>Figura 21. Imagen digitalizada del catalizador Pt-Sn (20-80)/SiO<sub>2</sub> al 4% de carga metálica.....</b>	<b>82</b>
<b>Figura 22. Imagen digitalizada del catalizador Pt-Sn (20-80)/SiO<sub>2</sub> al 4% de carga metálica.....</b>	<b>83</b>
<b>Figura 23. Imagen digitalizada del catalizador Pt-Sn (20-80)/SiO<sub>2</sub> al 4% de carga metálica.....</b>	<b>84</b>
<b>Figura 24. Imagen digitalizada del catalizador Pt-Sn (20-80)/SiO<sub>2</sub> al 4% de carga metálica.....</b>	<b>85</b>
<b>Figura 25. Difractograma de Rayos-X de la Serie 1.....</b>	<b>87</b>
<b>Figura 26. Difractograma de Rayos-X de la Serie 2.....</b>	<b>88</b>
<b>Figura 27. Difractograma de Rayos-X de la Serie 3.....</b>	<b>89</b>
<b>Figura 28. Difractograma de Rayos-X de la Serie 4.....</b>	<b>90</b>
<b>Figura 29. Diagramas de Arrhenius para catalizadores soportados.....</b>	<b>96</b>
<b>Figura 30. Diagramas de porcentaje de conversión vs. T(°C).....</b>	<b>97</b>

## **ABREVIATURAS**

<b>AES</b>	<b>Espectroscopía Electrónica Auger ( Auger Electron Spectroscopy).</b>
<b>BET</b>	<b>Isoterma de Adsorción Brunauer Emmett Teller.</b>
<b>CCD</b>	<b>Dispositivo de Carga Acoplada (Charge Coupled Device).</b>
<b>EDX o EDS</b>	<b>Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos-X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).</b>
<b>ESCA</b>	<b>Espectroscopía Electrónica por Análisis Químico (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).</b>
<b>EXAFS</b>	<b>Absorción de Estructura Fina de Rayos-X (Extended X-ray Absorption Fine Structure ).</b>
<b>HREM</b>	<b>Microscopía Electrónica de Alta Resolución (High Resolution Electron Microscopy).</b>
<b>FTIR</b>	<b>Espectroscopía del Infrarojo (Infrared Spectroscopy).</b>
<b>ISS</b>	<b>Espectroscopía de Dispersión Iónica (Ion Scattering Spectroscopy).</b>
<b>SMAD.</b>	<b>(Solvated Metal Atom Dispersion).</b>
<b>TEM</b>	<b>Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy).</b>
<b>TPR</b>	<b>Reducción a Temperatura Programada (Temperature Programmed Reduction).</b>
<b>XPS</b>	<b>Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (X-ray Photoelectronic Spectroscopy).</b>
<b>XRD</b>	<b>Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction).</b>
<b>UV-VIS</b>	<b>Espectroscopía de reflectancia visible difusa (Duffuse Reflectance).</b>

## **INTRODUCCIÓN**

El interés por estudiar los fenómenos catalíticos se inicia en el año de 1835 con las observaciones del científico Berzelius atribuyendo una "fuerza catalítica" en las transformaciones químicas. Desde entonces, el término de catálisis se utiliza para describir los procesos en los que existen cambios en la velocidad de reacción debida a un material que no sufre transformaciones químicas.

El desarrollo de catalizadores durante las últimas décadas es sorprendente, debido a la importancia industrial que tienen estos materiales en las modernas transformaciones de la industria química y de proceso, en la refinación del petróleo y en el control de emisiones.

La reformación catalítica es un proceso de refinación del petróleo, diseñado para incrementar el número de octano (RON) de naftas o hidrocarburos con lo cual se obtiene una mayor calidad en las gasolinas, producto principal de estas plantas. Por otro lado, en la reformación se involucran diferentes tipos de reacciones como son: isomerización, deshidrogenación de ciclohexanos, deshidrogenación e isomerización de ciclopentanos, y dehidrociclización de parafinas. Las reacciones más importante en la reformación son aquellas que producen aromáticos. [1]

El primer catalizador utilizado en la reformación catalítica fue molibdeno/alúmina. posteriormente, en los inicios de los años cincuentas fue remplazado por platino/alúmina. Durante la década de los años sesentas se desarrollaron numerosos catalizadores bimetalicos (el cual fue uno de los mayores desarrollos técnicos en la catálisis heterogénea) conteniendo Pt y un segundo metal (Sn, Re, Pb, Ir o Ge) siendo el catalizador de Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el primero en patentarse y usarse comercialmente; después de algunos años se observó que el catalizador de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poseía características

similares, también fue patentado y es utilizado actualmente. En nuestro país la planta de reformación de naftas de Salina Cruz, Oaxaca utiliza este catalizador.

El sistema catalítico Pt-Sn/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido objeto de numerosos estudios por parte de diversos grupos de investigación de todas partes del mundo. Los estudios a nivel de laboratorio intentan explicar el comportamiento (actividad, selectividad y tiempo de vida del catalizador), buscar las fases químicas que se presentan (activas e inactivas). Para ello es importante controlar las variables de la técnica de preparación y los tratamientos térmicos.

Los catalizadores se estudian principalmente siguiendo dos caminos, uno de ellos es utilizando catalizadores preparados mediante técnicas convencionales utilizadas en la elaboración de catalizadores de tipo industrial; el otro camino es utilizar modelos de estos catalizadores elaborándolos con técnicas específicas para el estudio de películas delgadas.

En ambos casos, el estudiar catalizadores de tipo comercial o un modelo tiene ventajas y desventajas. La ventaja de usar catalizadores del tipo comercial estriba en que observamos a las partículas metálicas tal como intervienen en los procesos químicos. Las condiciones de preparación sin embargo en un modelo son muy diferentes. Mientras que un catalizador del tipo comercial es preparado, generalmente a presión atmosférica, el modelo de catalizador es preparado al vacío (una presión típica es del orden de 10<sup>-6</sup> torr). Los materiales con los que se preparan los modelos son de muy alta pureza y la mayoría de las condiciones son controladas, condiciones que pueden ser, flujo de gases en un reactor, temperatura de reducción del catalizador, tiempo de reducción, etc. El tiempo de reducción del catalizador es importante porque da origen a diferentes tamaños de partícula según la duración del tiempo de reducción; como es sabido el tamaño de partícula es muy importante en ciertas reacciones.

Otra de las ventajas que tienen los modelos sobre los sistemas de tipo comercial es que se pueden simular las condiciones que sufriría un catalizador sujeto a un proceso químico determinado, observándose en el microscopio electrónico los cambios que las estructuras de las partículas van sufriendo al ser sometidas a dicho tratamiento.

La finalidad del presente trabajo es aportar una contribución al estudio del sistema catalítico Pt-Sn soportado en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ; además de estudiar un catalizador modelo soportado en sílice amorfa. En los dos capítulos iniciales se expone un breve resumen bibliográfico de los estudios realizados sobre el sistema, los objetivos de la tesis, además de presentar generalidades acerca de la catálisis heterogénea. Posteriormente, en los capítulos tres y cuatro se muestra la descripción de las técnicas de análisis utilizadas, el trabajo experimental realizado y los resultados obtenidos, mostrando algunas figuras, gráficos y tablas. En los capítulos cinco y seis se exponen con especial atención la evaluación de los resultados y las conclusiones sobre los mismos. Finalmente, se presenta la bibliografía consultada en el desarrollo del trabajo y un apéndice con el diagrama de fases del sistema y una tabla con las propiedades físicas y químicas del Pt y del Sn.

## **CAPÍTULO I**

### **ANTECEDENTES**

#### **I.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.**

Encontramos antecedentes de trabajos realizados desde la década de los años 70; sin embargo, hemos creído conveniente presentar una revisión bibliográfica que abarca información de los años 1981 a 1994.

Es necesario señalar que en la mayoría de las investigaciones desarrolladas con el sistema Pt-Sn, el soporte utilizado es alúmina, con excepción de algunos trabajos en donde se utilizó sílice y que será señalado oportunamente. Algunos de los efectos que se presentan al adicionar el estaño al catalizador platino son los siguientes:

- 1) Mejora la estabilidad del catalizador y disminuye la velocidad de desactivación.
- 2) Proporciona un cambio en la selectividad (en la reformación incrementan la producción de aromáticos); inhibe el hidrocrqueo, la isomerización y además disminuye la deposición de carbón sobre la superficie del catalizador. [2]
- 3) Los cristales metálicos muestran un alto grado de dispersión y mayor resistencia al envejecimiento.

De las observaciones anteriores surge el interés por tratar de entender el efecto de introducir un segundo metal, que por si solo no presenta propiedades catalíticas e incluso se le considera como 'veneno' [3]. El sistema catalítico bimetalico Pt-Sn se ha caracterizado utilizando diversas técnicas tanto físicas como químicas con la finalidad de poder correlacionar los resultados y proponer diversas explicaciones al fenómeno que se presenta.

En un estudio preliminar realizado por Völter y colaboradores [4] prepararon catalizadores utilizando el método de impregnación y probaron el sistema en las reacciones

de deshidrogenación de ciclohexano y en la deshidrociclización de n-heptano; al adicionar el estaño observan la existencia de un efecto positivo, bajo condiciones de reacción severas la aromatización se incrementa en comparación con el catalizador de Pt, mientras que la hidrogenólisis es inhibida y la desactivación se retarda. El efecto negativo se produce bajo condiciones de reacción 'suaves' en donde decrece la actividad y la selectividad del catalizador. La actividad variable de los sitios bimetalicos es explicada por un modelo de doble modificación de 'clusters' de Pt. Bajo condiciones de reacción suaves éstos son modificados solamente por el segundo metal; mientras que bajo condiciones severas éstos son modificados por envenenamiento de residuos de carbón y adicionalmente esta modificación es influenciada por el segundo metal.

Otro estudio interesante es el realizado por Bicaud y colaboradores [5] en donde mencionan que el análisis cuantitativo por espectroscopía Mössbauer es una buena técnica para caracterizar a las diversas especies de Sn, para efectuar este estudio varían las concentraciones de Pt y Sn para observar fases y reactividad del sistema. En el estado activado los tres catalizadores (dos de los cuales contienen Pt y Sn en cantidades semejantes a los catalizadores industriales) presentan amplias cantidades de aleaciones PtSn, especies iónicas de Sn (IV), Sn (II) y altos contenidos de platino no aleado. La presencia de partículas aleadas explica el decremento en la actividad catalítica en relación al catalizador de Pt, por otro lado, si una parte de Pt no se encuentra aleado su actividad es también inhibida, probablemente debida a un efecto electrónico de los iones de Sn. En particular estos efectos pueden explicar la resistencia de estos sólidos a la desactivación. La conclusión del estudio menciona que los iones de Sn envenenan los sitios fuertemente ácidos de la alúmina, de este modo inhiben la reacción la cual será catalizada al final. La actividad correspondiente se recupera a temperaturas elevadas cuando los sitios ácidos 'débiles' del soporte pueden ser utilizados.

Un estudio contemporáneo a los anteriores fue realizado por Burch [6] para determinar el estado de oxidación del estaño y las interacciones entre Pt y Sn; para ello se prepararon dos series de catalizadores manteniendo constante la cantidad de Pt y variando en un amplio intervalo las concentraciones de Sn. Además se realizó un trabajo posterior [7] para observar la actividad y selectividad del sistema en reacciones con hidrocarburos. Como resultado de su primera investigación se menciona que el Pt facilita la reducción del Sn, pero el estado de oxidación más bajo para este metal utilizando TPR es Sn (II), también se observa que el Pt adsorbe mayor cantidad de hidrógeno cuando el Sn está presente. Las propiedades especiales del catalizador bimetalico no se deben a efectos geométricos en el cual los átomos de Sn dividen la superficie en pequeños agregados (clusters) de átomos de Pt, pero pueden deberse al cambio en las propiedades electrónicas en los pequeños cristales de Pt debidas a interacciones con los iones de Sn (II) estabilizados en la alúmina para dar Pt deficiente en electrones y/o por la incorporación de un bajo porcentaje de Sn metálico formando una solución sólida con Pt para dar Pt, rico en electrones. Cuando los catalizadores son probados en reacciones con hidrocarburos se observa que el Sn modifica las propiedades del catalizador de platino de dos formas: Primero altera la acidez del soporte y después modifica electronicamente al Pt lo que trae como consecuencia que el auto envenenamiento se reduzca y la selectividad en las reacciones se incremente. De esta forma, el Sn altera la densidad local de átomos superficiales de Pt lo cual modifica las propiedades catalíticas de esta superficie. El efecto principal es que reduce la actividad en las reacciones de craqueo y coquización.

Investigaciones que están en acuerdo con las conclusiones propuestas por Burch es un trabajo realizado por Sexton y colaboradores [8] utilizando XPS, TPR y pruebas de actividad. Los catalizadores fueron soportados en alúmina y sílice utilizando los métodos de preparación por impregnación y coprecipitación; los resultados que obtienen son:

i) La mayor cantidad de Sn está presente como Sn (II) después de ser reducido a 500°C cuando el soporte es alúmina, bajo estas mismas condiciones puede ocurrir la formación de aleaciones si el soporte es sílice.

ii).- Las medidas cuantitativas realizadas por XPS para medir la concentración de Sn en la superficie y su comparación con la carga metálica en volumen, revelan que la distribución del estaño no es homogéneo en los catalizadores impregnados en alúmina, se presenta un exceso de estaño en la superficie de la  $Al_2O_3$  a cargas por abajo del 1% en peso de Sn. Los resultados muestran que la impregnación de estaño seguida de Pt puede resultar en la separación de dos componentes debida a la fuerte adsorción de los iones de Sn en la superficie externa de las partículas de  $Al_2O_3$ . La mejor distribución del estaño se encontró en los catalizadores preparados por coprecipitación donde el Sn se distribuye perfectamente en toda la matriz de la alúmina.

iii) Las actividades y selectividades en la reacción de metilciclopentano y la conversión en la reacción de ciclohexano son sensibles a la técnica de preparación utilizada para introducir el estaño.

Existen diversos estudios en los que el objetivo principal es determinar el estado químico del estaño en el sistema PtSn/  $Al_2O_3$ ; por ejemplo Adkins y Davis [9] examinan catalizadores reducidos en  $H_2$  por ESCA, reportan que el Pt se encuentra en estado metálico y la mayoría del Sn está presente con un estado de valencia mayor que Sn(0), además proponen como modelo la existencia de una coraza de estanoaluminatos que rodea la alúmina y sobre la cual se encuentran soportadas las partículas metálicas de platino. Resultados que no son congruentes con los anteriores son los obtenidos por Lieske y Völter [10] quienes utilizan TPR y quimisorción de  $H_2$  y  $O_2$  para concluir:

i) Una pequeña parte de estaño es reducido por el hidrógeno pasando de Sn (IV) a Sn(0), el cual forma clusters bimetálicos "aleados" con el Pt.

ii) La cantidad de estaño aleado se incrementa cuando el contenido total de este metal aumenta y también cuando se incrementa la carga metálica de Pt.

iii) La mayor parte del estaño se reduce de Sn(IV) a Sn(II), éste es fuertemente estabilizado por interacciones con la alúmina.

iv) La reducción del Sn(IV) es catalizada por el Pt, esto es causado por un contacto íntimo de Pt y Sn el cual se favorece con la calcinación de los catalizadores a altas temperaturas por la movilidad de las especies de Pt(IV) y/o Sn(IV). El resultado son pequeños parches bidimensionales sobre la superficie de la alúmina. Al reducir estos parches se convierten a pequeños cúmulos aleados de Pt-Sn rodeados por especies de Sn (II) estabilizadas en la superficie.

También existen estudios acerca del comportamiento catalítico (actividad y selectividad) del sistema Pt-Sn /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la reformación catalítica del n-heptano. Behramini y Trimm [11,12] observan que al adicionar estaño al platino aumenta la eficiencia en la isomerización; la formación de coque en el catalizador bimetalico se reduce significativamente comparada con la formación en Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observa que el Sn y sus combinaciones con algunos metales es muy eficiente en la gasificación de residuos carbonáceos.

Existen algunas publicaciones en donde se observa y estudia la formación de aleaciones en el sistema catalítico soportado y en películas delgadas. En el primer caso Srinivasan, De Angelis y Davies [13] realizaron un estudio de difracción de rayos-X 'in situ', observaron el sistema Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con cargas metálicas elevadas ( 5% en peso) en donde existe la presencia de fases de Pt y la fase bimetalica PtSn, sin embargo otras fases como Pt<sub>3</sub>Sn, PtSn<sub>2</sub> y PtSn<sub>4</sub> no se observaron. Para sistemas con cargas de 0.6% se detectó Pt metálico en el sistema Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en el catalizador bimetalico se detectó la formación preferencial de la aleación Pt:Sn en la proporción 1:1. El exceso de estaño que

está presente en el catalizador, se presenta en una forma que no puede ser detectado por rayos-X. Este estaño puede estar presente en forma de estructuras del tipo 'cascarón de huevo' (eggshell) de estanoaluminatos. Por otra parte Gardner y colaboradores [14] prepararon películas de óxido de estaño e impregnaron éstas con una solución saturada de ácido hexacloroplátinico, las técnicas empleadas para estudiar estas películas fueron AES, ISS y ESCA; con las cuales se examinaron las superficies antes, durante y después de la reducción de la superficie por templado al vacío y después expusieron la superficie reducida a presiones bajas de oxígeno y a temperatura ambiente. Los resultados por ESCA muestran que el Sn se presenta en estado metálico o formando una aleación, utilizando AES se nota un incremento en la altura del pico de Sn y O, por último el espectro de ISS es muy parecido al que presentan las superficies aleadas de Pt-Sn. De las observaciones anteriores se prueba la formación de la aleación Pt-Sn durante la reducción.

Observamos una contradicción entre los resultados anteriores y los obtenidos por otro grupo de investigadores cuando se utiliza una técnica de caracterización diferente. Meitzner y colaboradores [15] realizaron un estudio para el sistema soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y en  $\text{SiO}_2$  utilizando EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Cuando el sistema está soportado en alúmina se sugiere que la mayoría del estaño presente se encuentra como Sn (II), al parecer existe una interacción significativa entre el platino y el estaño, pues se observa una alta dispersión del platino en la alúmina cuando el estaño está presente. Por esto se puede considerar que el catalizador está constituido por pequeños cúmulos ('clusters') de platino dispersados sobre la alúmina la cual contiene Sn(II) presente en la superficie. Los resultados obtenidos cuando el sistema se encuentra soportado en sílice son bastante diferentes pues en ellos se aprecia que la mayoría del estaño presenta un estado de oxidación cero, y el material consiste predominantemente de partículas bimetalicas de Pt y Sn en sílice.

Un estudio similar al anterior fue realizado por Li, Stencel y Davies [16] soportaron el sistema Pt-Sn en sílice (con una área de  $700 \text{ m}^2 / \text{gr.}$ ) y en dos tipos de alúmina con áreas superficiales diferentes ( una de  $110 \text{ m}^2 / \text{gr.}$  y otra de  $250 \text{ m}^2 / \text{gr.}$ ). En este artículo se subraya que el estado químico del estaño en los catalizadores soportados depende de los métodos de preparación utilizados, del tratamiento térmico que se les proporcione y la atmósfera bajo la cual se realice y del tipo de soporte utilizado. Los catalizadores fueron examinados por XPS después de reducirlos, los resultados muestran la presencia de estaño en estado metálico y también se aprecia que el Sn(0) se oxida muy fácilmente, la velocidad de oxidación fue relacionada al tipo de soporte utilizado. Como conclusiones señalan que la formación de la aleación Pt-Sn puede ser considerada como un factor que produce una estabilidad superior, que modifica la selectividad hacia aromáticos en la deshidrociclización de alcanos en el catalizador de Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La técnica de XPS es capaz de monitorear los cambios de los estados de valencia del Pt y del Sn bajo condiciones controladas cuidadosamente.

En una investigación en la que se realizaron estudios de la superficie del catalizador Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Unger y colaboradores [17] emplearon técnicas de SIMS y FAB-MS, se observa en la superficie la formación de complejos del tipo  $(\text{PtO}_x\text{Cl}_2)$ , los cuales se forman por interacción de la muestra con oxígeno a temperaturas por encima de 700 K y se descomponen a temperaturas aproximadas a los 850 K. El Cl proviene de los precursores utilizados para preparar los catalizadores ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{SnCl}_2$ ); complejos similares son los responsables de la redispersión y sinterización del Pt en Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cuando el catalizador es calcinado en aire a 770 K se detectan especies de Pt y Sn vecinas entre sí, obviamente éstas son las precursoras de la formación de aleaciones de Pt-Sn en el proceso de reducción. La interacción entre las especies de Pt y Sn sobre la alúmina pueden efectuarse durante o después del proceso de calcinación.

El estudio realizado por Handy , Dumesic y colaboradores [18] con catalizadores 'modelo' soportados en alúmina y grafito, los cuales fueron preparados por evaporación al vacío, muestra estudios morfológicos y de estructura cristalina de diversas fases de Sn y Pt-Sn, utilizando técnicas físicas como TEM, HREM y EDX. Como conclusiones del trabajo realizado mencionan que el estaño soportado en alúmina puede ser convertido reversiblemente entre estaño metálico y óxido de estaño a temperaturas menores de 770 K en partículas mayores de 20 nm. HREM revela la existencia de morfologías del tipo capa/coraza en las partículas reducidas con tamaño menor de 20 nm; esto es interpretado como la coexistencia de un cristalito metálico tridimensional con una superficie delgada no reducible de una fase de SnO<sub>2</sub>. En un ambiente reductor, las partículas metálicas son globulares y mojan pobremente al soporte; al oxidarse se observa un desparrame de las partículas. En el carbón el SnO<sub>2</sub> aparentemente moja el plano basal del grafito. Como se evidencia bajo una atmósfera de oxígeno por una estructura de redes inmóviles de especímenes preparados frescos y por las estructuras toroidales formadas de esferas de estaño metálico; sin embargo la interacción del óxido de estaño con el grafito parece ser más débil que con la alúmina. El SnO<sub>2</sub> no fue activo para la gasificación catalítica del carbón debido a su incapacidad de sufrir procesos redox bajo condiciones de reacción. La formación de aleaciones ocurre en monocapas depositadas de platino y estaño al reducir las a 770 K; la oxidación a esta temperatura segrega los dos metales en platino metálico y óxido de estaño SnO<sub>4</sub>, esta última especie mojará posteriormente al soporte. Una nueva reducción a 770 K vuelve a formar la aleación; sobre el grafito la interacción con estaño es más débil que con la alúmina.

En las investigaciones con catalizadores soportados una de las variables a tomar en cuenta en los resultados obtenidos es el método de preparación y así lo demuestra el estudio realizado por Li y Klabunde [19] en el cual preparan catalizadores utilizando

métodos convencionales (coprecipitación) y una técnica de coevaporación (total y parcial) de Pt y Sn preparado por SMAD. Las técnicas utilizadas para caracterizar estos sistemas fueron XPS, XRD, EXAFS y actividad catalítica en *n*-heptano. Algunas generalizaciones útiles son:

- i) Para los sistemas preparados por coprecipitación, los óxidos de estaño presentes mejoran el tiempo de vida y la estabilidad del catalizador, tal vez porque bloquean la sinterización de partículas de Pt.
- ii) La presencia de pequeñas cantidades de Sn(0) en la superficie de las partículas de Pt, puede causar un incremento en la actividad catalítica, especialmente a temperaturas de reacción bajas (este efecto se aprecia en el catalizador preparado por SMAD parcial).
- iii) La presencia de partículas bimetalicas de Pt-Sn puede deprimir significativamente la hidrogenólisis mientras se mantiene una buena actividad para la deshidrociclización.

Durante los últimos cuatro años encontramos una gran variedad de artículos que se enfocan al estudio del sistema catalítico Pt-Sn, principalmente se trata de observar las diferencias en los resultados cuando se modifica el método de preparación, los precursores utilizados, el tipo de soporte y el área superficial de la misma, los tratamientos térmicos aplicados (oxidación, reducción y ciclos de oxidación-reducción) así como la temperatura de éstos. Las técnicas de análisis son diversas como se podrá apreciar.

En las investigaciones realizadas por Balakrishnan y Schwank [20] se prepararon catalizadores bimetalicos (por coimpregnación), con una concentración de Pt 1% en peso y el contenido de Sn fue variable (0-3.25% en peso). Los sistemas fueron soportados en alúmina y en sílice, utilizando los mismos precursores y reducidos bajo las mismas condiciones. Las técnicas utilizadas para caracterizar el sistema fueron XPS y la quimisorción de gases (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y CO). Los resultados de la adición del estaño al platino muestran diferencias significativas en la adsorción de cada uno de los gases; cuando se

métodos convencionales (coprecipitación) y una técnica de coevaporación (total y parcial) de Pt y Sn preparado por SMAD. Las técnicas utilizadas para caracterizar estos sistemas fueron XPS, XRD, EXAFS y actividad catalítica en *n*-heptano. Algunas generalizaciones útiles son:

- i) Para los sistemas preparados por coprecipitación, los óxidos de estaño presentes mejoran el tiempo de vida y la estabilidad del catalizador, tal vez porque bloquean la sinterización de partículas de Pt.
- ii) La presencia de pequeñas cantidades de Sn(0) en la superficie de las partículas de Pt, puede causar un incremento en la actividad catalítica, especialmente a temperaturas de reacción bajas (este efecto se aprecia en el catalizador preparado por SMAD parcial).
- iii) La presencia de partículas bimetalicas de Pt-Sn puede deprimir significativamente la hidrogenólisis mientras se mantiene una buena actividad para la deshidrociclización.

Durante los últimos cuatro años encontramos una gran variedad de artículos que se enfocan al estudio del sistema catalítico Pt-Sn, principalmente se trata de observar las diferencias en los resultados cuando se modifica el método de preparación, los precursores utilizados, el tipo de soporte y el área superficial de la misma, los tratamientos térmicos aplicados (oxidación, reducción y ciclos de oxidación-reducción) así como la temperatura de éstos. Las técnicas de análisis son diversas como se podrá apreciar.

En las investigaciones realizadas por Balakrishnan y Schwank [20] se prepararon catalizadores bimetalicos (por coimpregnación), con una concentración de Pt 1% en peso y el contenido de Sn fue variable (0-3.25% en peso). Los sistemas fueron soportados en alúmina y en sílice, utilizando los mismos precursores y reducidos bajo las mismas condiciones. Las técnicas utilizadas para caracterizar el sistema fueron XPS y la quimisorción de gases ( $H_2$ ,  $O_2$  y CO). Los resultados de la adición del estaño al platino muestran diferencias significativas en la adsorción de cada uno de los gases; cuando se

adsorbe  $H_2$  y  $CO$  se observa inicialmente un incremento en la cantidad del gas adsorbido con la adición de pequeñas cantidades de estaño, posteriormente la cantidad quimisorbida tiende a disminuir con una adición mayor de estaño. En el caso de la adsorción de  $O_2$ , se observó un incremento constante de la cantidad de gas con el correspondiente incremento del contenido de estaño. Los resultados de XPS para los catalizadores reducidos muestran que cuando el soporte es alúmina, la mayor parte del estaño se encuentra con un estado de oxidación  $Sn(II)$  o  $Sn(IV)$ . Por otro lado, si el sistema está soportado en sílice se observa que grandes cantidades de  $Sn$  se presentan con un estado de oxidación igual a cero. De los resultados se deduce que las interacciones entre la alúmina y el estaño previenen la completa reducción de este metal.

Un estudio interesante es el elaborado por Srinivasan y colaboradores [21], para esta investigación se prepararon dos catalizadores utilizando dos métodos de preparación, el primero por coprecipitación y el segundo por impregnación simultánea, ambos catalizadores fueron soportados en alúmina y con concentraciones en razón atómica  $Pt:Sn = 1:3$ . Aleaciones de  $Pt-Sn$  no fueron detectadas por XRD para el catalizador coprecipitado mientras que para el sistema impregnado se encontraron evidencias de aleaciones de  $Pt-Sn$ . Sin embargo, los estudios de microdifracción electrónica muestran claramente la presencia de fases aleadas ( $Pt:Sn 1:1$ ) en ambos catalizadores. También se observó aunque en menor cantidad la fase  $Pt:Sn 1:2$  para el catalizador coprecipitado. Los análisis por EDX muestran que la aleación predominante es  $Pt:Sn 1:1$  para el catalizador impregnado. Sin embargo, para el catalizador coprecipitado la mayoría de  $Pt$  aparece como metal y no como aleación; una gran cantidad de estaño no es detectada por EDX para este sistema.

Algunos investigadores que han desarrollado modelos de diversos sistemas catalíticos son Chojnacki y Schmidt [22] quienes estudiaron el efectos de adicionar  $Sn$  a

partículas de Pt y Rh soportadas en SiO<sub>2</sub>. Los catalizadores 'modelo' fueron preparados por evaporación secuencial de los metales sobre películas delgadas de SiO<sub>2</sub> amorfa sometidos a una reducción en H<sub>2</sub> por 6 hrs. Las rejillas fueron observadas por TEM, después de la reducción no se observaron metales con geometría fcc (face centered cubic), pero si se aprecia una serie de compuestos intermetálicos con múltiples fases coexistiendo, la mayoría de estas partículas miden de 20 a 200 Å y su superficie es rica en PtSn<sub>4</sub>. Cuando el sistema Pt-Sn se oxida, las únicas fases observadas son Pt y SnO<sub>2</sub>. Las imágenes de campo oscuro muestran que el SnO<sub>2</sub> forma cristales de 10 a 30 Å, los cuales rodean las partículas de Pt que está en contacto con el SiO<sub>2</sub>. Los autores enfatizan que este sistema es diferente al correspondiente catalizador soportado generalmente en alúmina, señalan que el Sn se reduce con mayor facilidad en SiO<sub>2</sub> que en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La utilidad del trabajo se debe a que los catalizadores con Sn por aditivo son operados usualmente bajo condiciones de operación severas, entonces estos resultados pueden ser directamente aplicables a esta situación.

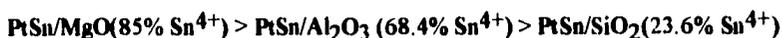
En otros estudios realizados por Balakrishnan y Schwank [23, 24] se prueba la actividad del sistema catalítico utilizando la reacción de hidrogenación de neopentano, además de realizar un estudio de FTIR. Los catalizadores se prepararon con un contenido de 1% en peso de Pt y la cantidad de Sn fue variable (0.1-5% en peso); se observa en la prueba de actividad que pequeñas cantidades de estaño (0.1%) causa una disminución en la selectividad en la isomerización del neopentano comparada con el catalizador monometálico de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1% en peso. Sin embargo, con una adición mayor de estaño en proporción de 1% en peso se nota el incremento de la selectividad en la isomerización del neopentano comparada con mismo catalizador monometálico. Al adicionar un exceso de estaño (5% en peso) la actividad en el catalizador disminuye drásticamente. Por lo tanto, existe un contenido óptimo de estaño que proporciona las características deseables en la

selectividad con niveles razonables en la actividad, estas cargas en el estudio fueron 0.5 y 1% es peso. Posteriormente se realizó un estudio de IRS de CO adsorbido, estas pruebas indican que no hay evidencia de muchas interacciones eléctricas entre el estaño y el platino en el catalizador reducido Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se observa la influencia del tipo de soporte en el sistema catalítico Pt-Sn y así lo demuestran Srinivasan y Davis en su investigación [25], en la cual utilizan XRD, TEM y EDS para estudiar a un sistema soportado en sílice con diferente área. Para preparar los catalizadores utilizaron el método de impregnación clásica, el contenido de Pt fue constante (1% en peso) y la cantidad de estaño agregado varió en relación molar (0.5-12). Los resultados que reportan para el catalizador con una relación Pt:Sn = 3:8, son la formación de la fase bimetalica PtSn cuando el soporte tiene un área de 340 m<sup>2</sup>/gr, mientras que sólo se aprecia una alta dispersión de partículas de Pt si el soporte tiene un área de 800 m<sup>2</sup>/gr; entonces se puede apreciar la influencia del área superficial del soporte. Para estas series se observa que con pequeñas razones de Sn/Pt, primero se forman partículas de Pt; con el incremento de estaño, se forma la fase aleada PtSn; si se prosigue con el incremento en la cantidad de estaño, se detecta la presencia de fases metálicas de Sn. El papel del Sn en el sistema catalítico bimetalico promueve la dispersión del platino por interacciones del platino con el soporte. El grado de reducción y dispersión del platino depende de la relación de razones de Sn/Pt, del área superficial del soporte y de la naturaleza del mismo.

Continuando con los estudios de diversos tipos de soportes encontramos una investigación realizada por Weishen y colaboradores [26] en donde estudian el sistema Pt-Sn soportado en CA (carbón activado), SiO<sub>2</sub>, MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los sistemas se estudiaron por espectroscopia Mössbauer y la actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación de propano.

De los espectros de las especies oxidadas se nota que para el óxido soportado la fuerza de la interacción entre Sn(IV) y el soporte decrece con el incremento de la reducibilidad del Sn(IV) en el soporte de la forma:



Se observa que la actividad catalítica del sistema en orden decreciente es:



Correlacionando los resultados de la actividad catalítica y la espectroscopía Mössbauer se proponen las siguientes conclusiones: los óxidos de estaño no reducibles soportados en alúmina presentan un efecto benéfico en el desempeño del catalizador de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; mientras el estaño metálico reducido en la superficie de los soportes SiO<sub>2</sub> y MgO , inhibe la actividad catalítica del catalizador a través de la formación de la aleación PtSn en la cual la superficie es enriquecida con estaño metálico; pero el estaño metálico formado en el soporte AC tiene una pequeña influencia en la actividad catalítica del catalizador PtSn/AC porque el estaño metálico formado está libre de platino y del soporte.

En los dos últimos años el desarrollo de nuevas técnicas de preparación de catalizadores ha sido importante, el método de preparación de catalizadores por 'sol-gel' ha proporcionado interesantes resultados como lo muestran los trabajos de Gómez, López y colaboradores [27,28 y 29], los catalizadores fueron preparados por congelación de tri-sec-butóxido de aluminio y tetrabutilestanato y la subsecuente impregnación con ácido hexacloroplatínico, además de utilizar la técnica de impregnación convencional como referencia. Los resultados obtenidos inicialmente por la adsorción de H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> y CO en los catalizadores bimetalicos Pt-Sn muestran que el platino está altamente dispersado independientemente del método de preparación, estos resultados fueron confirmados por

estudios realizados con XRD y TEM. El tamaño de partícula muestra la secuencia esperada:

#### Quimisorción < Microscopía Electrónica < Difracción de rayos-X

El estudio de partículas bimetalicas por XRD y EDX muestra que en las preparaciones por el método de sol-gel sólo el platino es detectado. El estaño probablemente se encuentra incorporado en la red de la alúmina. En los catalizadores impregnados el platino y el estaño se encuentran coexistiendo en la superficie del soporte, éstos pueden estar en diferentes fases como puede ser óxido de estaño y partículas de Pt. El efecto del estaño en las preparaciones por sol-gel presenta modificaciones en las propiedades del soporte, como acidez o textura, pero no así en la actividad del platino. Posteriormente, estos sistemas fueron estudiados por DTA y TGA, estos tratamientos térmicos en aire muestran un cambio en el estado de oxidación del estaño y una posible estabilización de estaño aluminatos en atmósferas de reducción. Finalmente, los autores realizaron estudios por BET, FTIR y UV-VIS los cuales proporcionan los siguientes resultados:

- i) Con el método de sol-gel se producen sólidos con una distribución de poro reducida ( $D=60\text{\AA}$ ) y por BET las áreas específicas son de aproximadamente  $250\text{m}^2/\text{gr}$ .
- ii) Los estudios por FTIR muestran que los sólidos son hidrolizados fuertemente, aún después de ser calcinados a  $500^\circ\text{C}$ .
- iii) Los espectros UV-VIS del sistema preparado por gelación muestra un cambio en la carga de la banda de transferencia : de  $275\text{ nm}$  para  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  hacia  $235\text{ nm}$  para  $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esto sugiere un importante efecto en el catalizador sol-gel en la deshidroclación en  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  y una interacción con el soporte, la cual trae como consecuencia la formación de catalizadores altamente dispersados.

Recientemente se realizó un estudio por espectroscopía Mössbauer y TPR [30], los catalizadores se prepararon utilizando la técnica de impregnación simultánea e impregnación sucesiva. Utilizando la primera técnica se observa la formación de la aleación Pt<sub>3</sub>Sn para el sistema reducido. Una gran fracción de estaño, 70-80%, interactúa fuertemente con la alúmina y no forma aleación con el platino; dos especies de estaño fueron identificadas, una es producida por una fuerte interacción con la alúmina y la otra es una especie iónica en la superficie. Los resultados anteriores fueron comprobados por las medidas por TPR, los resultados muestran que el platino y algo de estaño se reducen entre 400 y 700°K con la formación de la aleación; el estaño remanente se reduce a Sn(II) entre los 800 y 850°K.

Existen trabajos de investigación en donde la caracterización del sistema bimetalico utilizando técnicas químicas aporta resultados interesantes. Por ejemplo, Rajeshwer y colaboradores [31] utilizaron una titulación H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> para medir la dispersión del sistema y probaron los catalizadores en la reacción de deshidrogenación de *n*-dodecano. Los catalizadores fueron preparados por impregnación con un contenido de 0.4% de Pt y el contenido de estaño se varió de 0 a 3.88% en peso. Como conclusiones obtienen que la dispersión del catalizador se puede medir por una combinación de datos de quimisorción inactiva (a 25°C) y activa (a 150°C); del análisis de los resultados se puede determinar la existencia de fracciones de Pt y Sn aleados y Pt metálico; basados en las cantidades molares de Pt y Sn la composición estequiométrica de la fase aleada parece ser Pt:Sn 1:1 para este caso, dicha fase cataliza la deshidrogenación de parafinas. En el sistema Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la mejoría en la actividad catalítica al agregar estaño se debe principalmente al incremento en la dispersión metálica del Pt en el sistema. El incremento de estaño en la razón de Sn/Pt = 16 trae como consecuencia un decremento en la dispersión del metal.

Algunos de los estudios recientes fueron realizados por Srinivasan, Davis y colaboradores. En uno de sus reportes [32] utilizaron HREM para identificar las fases cristalinas en el catalizador bimetalico Pt-Sn soportado en sílice y en alúmina. Posteriormente probaron el sistema en la reacción de deshidrociclización de *n*-octano a diferentes presiones [33, 34].

Con el uso de HREM y de los estudios anteriores realizados por este grupo mencionan que la estructura cristalina que se forma es dependiente principalmente del área superficial del soporte, de la concentración de estaño y del tipo de soporte. Además resumen las posibles fases en las que se presenta el estaño cuando el sistema se soporta en sílice o en alúmina, de esta forma puede aparecer (1) combinado con platino para formar una aleación, (2) en un estado oxidado ( $\text{Sn}^{2+}$  y/o  $\text{Sn}^{4+}$ ), y (3) estaño metálico ( $\text{Sn}^0$ ). Cuando el sistema es soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un incremento en la concentración de estaño sólo se identifican por XRD las fases de Pt y PtSn, si el sistema es soportado en  $\text{SiO}_2$  estas fases observan y además otras en donde varía la cantidad de estaño.

En el estudio desarrollado para probar catalíticamente el sistema a presión atmosférica se observa que el estaño adicionado por coimpregnación al Pt decrece la actividad de un catalizador soportado en alúmina ácida, pero promueve la actividad de uno que esté soportado en un soporte no ácido. Los resultados muestran que el estaño puede servir para:

- i) Mejorar la dispersión metálica a bajas concentraciones.
- ii) Formar la aleación Pt:Sn = 1:1 con una actividad de deshidrociclización mayor que la de Pt.
- iii) Modificar la selectividad hacia aromáticos en la reacción de deshidrociclización del *n*-octano.

iv) Envenenar sitios ácidos y de este modo eliminar la vía más rápida para producir aromáticos.

Cuando la reacción se lleva a presiones de 100 psig, se observan situaciones similares en relación a la actividad dependiendo del tipo de soporte utilizado y del método de preparación.

Por medio de esta revisión bibliográfica observamos que en el estudio del sistema catalítico Pt-Sn se han presentado una serie de controversias en lo que respecta a los resultados obtenidos por los diversos grupos de investigadores; los principales tópicos a los que se ha puesto atención son:

- i) La formación de fases bimetálicas de Pt y Sn -dependiendo de las concentraciones de ambos metales-, así como la estabilidad y actividad catalítica de las mismas.
- ii) El estado de oxidación del estaño, dependiendo del precursor utilizado, de los tratamientos térmicos y de las atmósferas bajo las cuales se trataron.
- iii) La influencia del tipo de soporte utilizado y del área superficial del mismo.
- iv) El método de preparación utilizado y los tratamientos térmicos proporcionados.

**1.2 OBJETIVOS.**

- 1).-Preparar catalizadores reales, por métodos convencionales como el de impregnación, de Pt, Pt-Sn y Sn utilizando diversos soportes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ).
- 2).-Preparar un catalizador "modelo", utilizando la técnica de evaporación secuencial de los metales al vacío, del sistema Pt-Sn soportado en  $\text{SiO}_2$ .
- 3).-Caracterizar los catalizadores reales utilizando técnicas físicas y técnicas químicas.
- 4).-Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores utilizando una reacción prueba.
- 5).-Observar estructuras, morfología y fases químicas presentes en los catalizadores reales.
- 6).-Observar estructuras, morfología y fases químicas presentes en el catalizador modelo.
- 7).-Relacionar la actividad catalítica con las fases químicas identificadas.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Burch, R., and Garla, L. C., *J. Catal.* **71**, 360 (1981).
- [2] Beltramini, J., and Trimm, D.L., *Appl. Catal.* **31**, p. 113 (1987).
- [3] Blanco, J. y Linarte, R. "*Catálisis. Fundamentos y aplicaciones industriales*". Ed. Trillas. México. 1976. p. 132.
- [4] Völter, J., Lietz, G., Uhlemann, M., and Hermann, M., *J. Catal.* **68**, 42-50 (1981).
- [5] Bacaud, R., Bussière, P., and Figueras, F., *J. Catal.* **69**, 399-409 (1981).
- [6] Burch, R., *J. Catal.* **71**, 348-359 (1981).
- [7] Burch, R., and Garla, L. C., *et al.*
- [8] Sexton, B. A., Hughes, A.E., and Foger, K., *J. Catal.* **88**, 466-477 (1984).
- [9] Adkins, S., and Davis, B., *J. Catal.* **89**, 371-379 (1984).
- [10] Lieske, H., and Völter, J., *J. Catal.* **90**, 96-105 (1984).
- [11] Beltramini, J., and Trimm, D.L., *Appl. Catal.* **32**, 71-83 (1987).
- [12] Beltramini, J., and Trimm, D.L., *Appl. Catal.* **31**, 113-118 (1987).
- [13] Srinivasan, R., De Angelis, R.J. and Davis, B.H., *J. Catal.* **106**, 449-457 (1987).
- [14] Gardner, S., Hoflund, G., Davidson, M. and Schryer, D., *J. Catal.* **115**, 132-137 (1989).
- [15] Meitzner, G., Via, G.H., Lytle, F.W., Fung, S.C. and Sinfelt, J. H. *J. Phys. Chem.* **92**, 2925-2932 (1988).
- [16] Li, Y.X., Stencel, M. and Davies B.H., *Appl. Catal.* **64**, 71-81 (1990).
- [17] Unger, W., Lietz, G., Lieske, H. and Völter, J., *Appl. Surf. Sci.* **45**, 29-35 (1990).
- [18] Handy, B.E., Dumesic, J.A., Sherwood, R.D. and Baker, R.T., *J. Catal.* **124**, 160-182 (1990).
- [19] Li, Y.X. and Klabunde K.J., *J. Catal.* **126**, 173-186 (1990).

- [20] Balakrishnan, K. and Schwank, J., *J. Catal.* **127**, 287-306 (1991).
- [21] Srinivasan, R., Rice, L.A. and Davis, B.H., *J. Catal.* **129**, 257-268 (1991).
- [22] Chojnacki, T.P. and Schmidt, L.D., *J. Catal.* **129**, 473-485 (1991).
- [23] Balakrishnan, K. and Schwank, J., *J. Catal.* **132**, 451-464 (1991).
- [24] Balakrishnan, K. and Schwank, J., *J. Catal.* **138**, 491-499 (1992).
- [25] Srinivasan, R. and Davis, B.H., *Appl. Catal.* **87**, 45-67 (1992).
- [26] Weishen, Y., Liwu, L., Yining, Fan. and Jingling, Z., *Catal. Lett.* **12**, 267-276 (1992).
- [27] Gómez, R., Bertin, V., Bosch, P., Lopez, T., Del Angel, P. and Schifter, I., *Catal. Lett.* **21**, 309-320 (1993).
- [28] Lopez, T., Asomoza, M. and Gomez, R., *Mater. Lett.* **19**, 193-198 (1994).
- [29] Lopez, T., Asomoza, M. and Gomez, R., *Mater. Lett.* **19**, 199-206 (1994).
- [30] Hobson, M.C., Goresch, S.L. and Khare, G.P., *J. Catal.* **142**, 641-654 (1993).
- [31] Rajeshwer, D., Basrur, A.G., Gokak, D.T. and Krishnamurthy, K.R., *J. Catal.* **150**, 135-142 (1994).
- [32] Srinivasan, R., Sharma, R., Su, S. and Davis, B.H., *Catal. Today.* **21**, 83-99 (1994).
- [33] Srinivasan, R. and Davis, B.H., *J. Mol. Catal.* **88**, 343-358 (1994).
- [34] Sparks, D.E., Srinivasan, R. and Davis, B.H., *J. Mol. Catal.* **88**, 359-376 (1994).

## **CAPÍTULO II**

### **ASPECTOS GENERALES DE LA CATÁLISIS**

#### **II.1 GENERALIDADES**

En la práctica la catálisis es una ciencia, la cual se vale de varios campos, entre los que se encuentran: química orgánica, química de superficies, cinética química, termodinámica, física del estado sólido, cerámicas y metalurgia física.

La catálisis se encarga del estudio del fenómeno que se presenta en un sistema reaccionante al introducir una sustancia denominada catalizador, que da lugar a un camino alterno al proceso de transformación química, tal alternativa lleva consigo una modificación en la velocidad de reacción, es decir, se observa un cambio en la "variación de la concentración de uno de los reactivos que desaparece, o uno de los productos que aparece en el sistema respecto del tiempo". [35] De esta forma podemos definir a un catalizador como "una sustancia que incrementa la velocidad de reacción sin ser apreciablemente consumida en el proceso" [36]; un catalizador puede sufrir cambios específicos en su estructura y composición como parte del mecanismo de su participación en la reacción.

La catálisis para su estudio puede clasificarse de la siguiente manera, dependiendo de la naturaleza del medio reaccionante:

**a).- Catálisis homogénea:** el catalizador y las especies reaccionantes constituyen una sola fase, sea líquida o gaseosa. El catalizador se encuentra distribuido de manera homogénea, por lo cual la velocidad de reacción, es igual en cualquier punto del sistema. En este tipo de catálisis se tiene un acceso más fácil al mecanismo de reacción por lo cual se puede dominar con mayor facilidad el proceso catalítico; otra ventaja es que no se presentan efectos de envenenamiento, lo cual evita tratamientos costosos de eliminación de

impurezas. La desventaja de la catálisis homogénea es la dificultad que se presenta al tratar de separar el catalizador del medio reaccionante, lo que incrementa el costo en los procesos.

**b).- Catálisis enzimática:** debido a la naturaleza biológica del catalizador, tiene un lugar aparte. Los catalizadores enzimáticos son sustancias orgánicas muy complejas, producidas por células vivientes de animales y plantas que llevan a cabo reacciones de las cuales depende la vida. "En las reacciones catalizadas por las enzimas las velocidades de reacción, así como los mecanismos se ven afectados por cambios en la concentración, el pH y la temperatura". [37]

**c).- Catálisis heterogénea:** el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales ocurre la transformación, constituyendo una fase distinta, muy a menudo sólida. Existen entonces, dos fases y una superficie de contacto, la reacción se lleva a cabo en esta interfase. En la reacción heterogénea catalizada, al menos uno de los reactivos (gas o líquido), debe estar adsorbido en la superficie del catalizador.

Según Satterfield [38] las teorías de la catálisis heterogénea se pueden agrupar de la siguiente forma:

#### I.- Teoría Geométrica.

La teoría geométrica enfatiza la importancia de la correspondencia entre la configuración geométrica de los átomos activos en la superficie del catalizador y el arreglo de los átomos en la porción de la molécula que reacciona y que se adsorbe sobre el catalizador, esta porción es llamada algunas veces el *grupo índice*. Esta teoría establece entonces la importancia del arreglo geométrico de los átomos en la superficie del catalizador. En un sentido lo usual de esta aproximación está limitada a que frecuentemente uno pueda cambiar el arreglo geométrico de átomos en la superficie del catalizador sin cambiar ningún otro parámetro. Estudios de velocidades de reacción sobre

diferentes caras cristalinas de un metal han mostrado que las velocidades pueden cambiar con la geometría, y se ha encontrado que la introducción de defectos por bombardeo radioactivo puede cambiar sustancialmente la velocidad de una reacción si la temperatura de la reacción es lo suficientemente baja para que los defectos no migren rápidamente o que la estructura no tome una configuración más estable.

### 2.- Teoría Electrónica.

La teoría electrónica se basa en el hecho de que la quimisorción involucra la distorsión o desplazamiento de nubes electrónicas, y ellas intentan relacionar la actividad a las propiedades del catalizador. Esto puede darse en términos de la estructura electrónica del sólido como un todo, o en términos de los orbitales alrededor de átomos individuales. En la teoría de transferencia de carga de catálisis, se postula que la velocidad de reacción es controlada por la disponibilidad de portadores de carga -electrones o agujeros- en el catalizador. La quimisorción está entonces relacionada a las propiedades electrónicas del catalizador, por ejemplo, la facilidad o dificultad de remoción o donación de un electrón a o de la red como es predicho al aplicar la teoría de bandas desarrolladas para metales y semiconductores.

### 3.- Aproximación Química.

La aproximación química considera al catalizador como un intermediario químico que forma un complejo superficial transitorio con los reactantes. Este se descompone en los productos finales, regresando el catalizador a su estado inicial. Las razones para estos procesos y las estructuras formadas se supone que obedecen a principios químicos. Si la energía de formación del intermedio inestable es baja, la afinidad entre catalizador y reactantes será débil y la razón total estará limitada por la velocidad de formación del intermedio. Si la energía de formación es alta, el compuesto intermedio será estable y la velocidad total estará limitada por la velocidad de rompimiento de este intermedio.

## **II.2 MECANISMO GENERAL DEL FENÓMENO CATALÍTICO.**

La acción catalítica es siempre explicada por un mecanismo de reacción complejo, donde el catalizador interviene al menos en dos etapas. Su función es la de abrir un camino nuevo a la reacción, el cual requiere de una menor energía de activación. En general, esta nueva vía de reacción es energéticamente más favorable, aún cuando el número de etapas de reacción sea mayor. Este esquema se presenta en la figura 1.

La presencia de un catalizador en el medio de reacción se limita a incrementar la velocidad de transformación, pero de ninguna forma modifica las variables termodinámicas, por lo tanto:

- a).-Un catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente imposibles.
- b).-El valor de la constante de equilibrio de una reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico.
- c).-El calor de reacción o cambio de entalpía de un sistema catalítico, es el mismo que el correspondiente a la reacción no catalizada. Es decir la energía que absorbe o desprende un sistema depende exclusivamente de la naturaleza de reactivos y productos.

En general, un catalizador puede tener dos efectos sobre un sistema:

- A).-Un efecto acelerador, aumentando la velocidad de reacción.
- B).-Un efecto orientador. La función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso.

En las reacciones catalíticas heterogéneas se llevan a cabo dos procesos; el primero de transporte dentro de la fase fluida, y el segundo en la superficie del catalizador. Un proceso heterogéneo puede dividirse en cinco etapas [39]:

- 1).-Difusión de los reactivos hacia la superficie del catalizador.
- 2).-Adsorción de los reactivos reaccionantes en la superficie del catalizador.
- 3).-Reacción de los reactivos en la superficie.

4).-Desorción de los productos.

5).-Difusión de los productos de reacción hacia la fase fluida.

Las condiciones de reacción, características de los reactivos y productos, estructura del catalizador, energías de adsorción y desorción, temperatura, etc., determinarán la etapa más lenta del proceso y consecuentemente la velocidad de reacción.

Uno de los conceptos fundamentales es el de "velocidad de reacción" el cual se traduce como la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química. Por ejemplo, para una reacción del tipo:

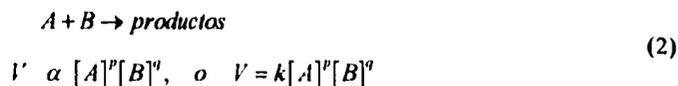


la velocidad de la reacción puede representarse como:

$$V = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = +\frac{dC}{dt} = +\frac{dD}{dt} \quad (1)$$

donde  $\frac{dA}{dt}$ ,  $\frac{dB}{dt}$ ,  $\frac{dC}{dt}$  y  $\frac{dD}{dt}$  representan la variación de la concentración de A, B, C o D respecto del tiempo y el signo (-) representa la desaparición de reactivos (A o B) y el signo (+) la aparición de productos (C o D).

En la mayoría de las reacciones, la velocidad de transformación es proporcional a la concentración de reactivos elevados a una potencia, es decir, si tenemos la reacción:



donde:

k = constante de proporcionalidad (cte. de velocidad).

p y q = órdenes parciales de reacción.

p+q = n = orden global de reacción.

Los órdenes de velocidad pueden ser enteros, fraccionarios, positivos, negativos, o cero. En general, este orden no está relacionado con la estequiometría de la reacción, sino con el mecanismo de la misma.

Para que una reacción química se lleve a cabo, es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo. Este proceso se representa en la figura 1 para una reacción exotérmica no catalizada (a) y para una que se lleva a cabo con catalizador (b).

"Las moléculas de A y B son 'activadas' de manera que se favorezca su combinación para llegar a un cierto 'estado de transición' o 'complejo activado', el cual al descomponerse puede dar lugar a los productos. La barrera energética que separa los reactivos de los productos se denomina energía de activación" [40]. Entonces el valor de la velocidad de reacción depende de esa energía de activación a través de la constante de velocidad ( $k$ ); la energía de activación  $-E_a$  se interpreta como la energía que deben adquirir los reactivos para que la transformación se lleve a cabo. La forma de expresarla es mediante la ecuación de Arrhenius, la cual relaciona la constante de velocidad ( $k$ ) con la temperatura absoluta de reacción:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3)$$

donde:

$k$  = constante de velocidad.

$A$  = factor de frecuencia.

$E_a$  = energía de activación.

$R$  = constante de los gases.

$T$  = temperatura absoluta.

La energía de activación - $E_a$ - se calcula representando el  $\ln k$  frente al inverso de la temperatura absoluta y hallando la pendiente de la recta. La ecuación correspondiente es:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

La presencia de un catalizador en el medio de reacción, normalmente reduce la energía de activación del sistema, facilitando así la transformación química.

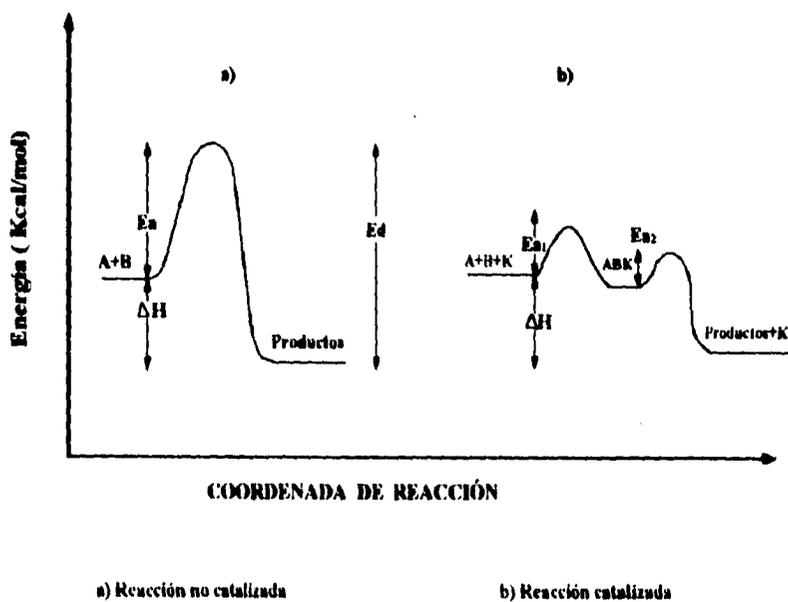


Figura 1. Diagrama de energía para una reacción química.

### II.3 CLASIFICACIÓN DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.

Los catalizadores heterogéneos suelen clasificarse según las características de las fases activas que lo componen. En general se dividen en dos grandes grupos:

A).- No metálicos

B).- Metálicos

#### II.3.1 Catalizadores no metálicos.

Estos catalizadores pueden ser subdivididos de acuerdo a su conductividad eléctrica:

a).- Óxidos metálicos semiconductores ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ , etc).

Estos óxidos presentan cierta conductividad eléctrica y por acción del calor ganan o pierden oxígeno de su superficie; integran este grupo de catalizadores la mayoría de los óxidos de los elementos de las tres series de transición que por la facilidad con que intercambian oxígeno superficial, presentan excelentes propiedades catalíticas en procesos de oxidación total o parcial.

Entre los óxidos metálicos semiconductores los que pierden oxígeno se denominan semiconductores tipo "n" ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , etc), en el caso de óxidos que ganan oxígeno se llaman semiconductores tipo "p" ( $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ , etc).

b).- Óxidos metálicos no conductores (Alúmina, Sílice, Silico-aluminatos).

En este grupo se encuentran los catalizadores preparados con óxidos metálicos estequiométricos. Estos compuestos carentes de electrones libres dan lugar durante el proceso catalítico a intermediarios iónicos de tipo ión carbonio o carbanión.

Está totalmente comprobada la presencia de centros activos básicos y ácidos en la superficie de estos sólidos. De acuerdo con Bronsted, un ácido es una sustancia capaz de ceder un protón; para Lewis, un ácido es el aceptor de pares de electrones.

La alúmina y los silico-aluminatos son los más importantes y se emplean principalmente en reacciones de deshidrogenación, isomerización, deshidratación, alquilación. La ventaja de estos sólidos ácidos es la de ser estables a temperaturas elevadas (400°C), donde los ácidos comunes comienzan a descomponerse.

### II.3.2 Catalizadores metálicos.

Se dividen de la manera siguiente:

a) - Conteniendo un componente ( el metal)

En este tipo de catalizadores están comprendidos los metales del grupo VIII, estos metales son capaces de quimisorber reversiblemente y poseen una función catalítica. La acción de estos catalizadores tiene fundamento en la presencia de átomos coordinados de forma incompleta que contienen orbitales "d" disponibles y ésto es lo que determina sus propiedades químicas. De las propiedades físicas de los metales, Pauling concluye que existen tres tipos de orbitales "d" asociados a cada átomo en el estado sólido: orbitales "d" de enlace, los cuales participan en enlaces híbridos del tipo dsp; orbitales "d" metálicos que se encuentran involucrados en la conducción eléctrica y orbitales "d" atómicos los cuales son de antienlace. Así el porcentaje de carácter "d" es una medida del grado de participación de los electrones "d" en los enlaces híbridos dsp.

Los metales son, en general, buenos catalizadores para reacciones incluyendo adición de átomos de hidrógeno, como son hidrogenación, deshidrogenación e hidrogenólisis, pero pobres para la adición o eliminación de átomos de oxígeno. En este tipo de catalizadores la parte activa es sólo la superficie a la cual corresponde una insignificante fracción de todas las moléculas de la sustancia.

b) - Conteniendo uno o más componentes (metales soportados).

En este grupo se encuentran los metales soportados y sus promotores, la mayoría son usados en la industria química. Aquí se pueden distinguir los metales que están

soportados en un sólido, el cual es catalíticamente inactivo y presenta pequeña o ninguna interacción química con el metal. Por otra parte, existen los catalizadores bifuncionales, en donde tanto el metal como el soporte son catalíticamente activos.

Los metales soportados se caracterizan por tener un área superficial mayor que los metales no soportados. Se pueden preparar en una variedad de formas, una de ellas es la impregnación, en la cual el soporte es puesto en contacto con una solución de una sal metálica u otro compuesto soluble del metal deseado. Los depósitos del soluto sobre el soporte y el material resultante se secan y frecuentemente se calcinan a altas temperaturas. Finalmente, el último paso es la reducción del material depositado sobre el soporte para formar cristalitas metálicas pequeños dispersados sobre la superficie del soporte.

El estado de dispersión de un metal afecta el tipo de sitios que están presentes en la superficie. Para un cristal de algunos miles de angstroms en tamaño los átomos superficiales están más frecuentemente en las caras del cristal. Cuando el tamaño del cristal decrece, la proporción de átomos presentes en borde y esquinas se incrementa.

#### **II.4 TIPOS DE SOPORTES.**

Los catalizadores heterogéneos son utilizados en forma de polvos de granulometría variable o esferas porosas. La elección del soporte depende en gran parte del propósito para el cual el catalizador es requerido. Los soportes de baja área específica se utilizan cuando el metal es extremadamente activo; los porosos, de gran área se eligen cuando se requiere la máxima actividad y estabilidad. Por lo tanto, el papel de un soporte es doble, dispersar y estabilizar el metal activo.

Los soportes pueden ser muy variados, de los cuales los más utilizados son:

- Arcillas naturales. Bentonita y Bauxita.
- Carbones activados.

-Geles sintéticos:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

-Zeolitas.

Existen numerosas ventajas al depositar metales catalíticamente activos sobre un soporte. El metal puede dispersarse en pequeños cristalitas a través de toda la red porosa del soporte, obteniendo como resultado una gran área superficial de metal activo.

El soporte puede funcionar también como disipador del calor de reacción, además de retardar la sinterización de los cristalitas metálicos.

### II.5 TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

En la preparación de catalizadores metálicos soportados se distinguen diferentes métodos. Los más importantes se describen a continuación:

1) Intercambio iónico.- Este método consiste en una reacción entre los grupos funcionales del sólido y la sal impregnante (iones). Una solución que contiene una sal simple o compleja capaz de disociarse generando un anión o catión, se pone en contacto con el material que servirá de soporte y con el cual el ión liberado en la solución establece un enlace químico que posteriormente será reducido.

2) Impregnación.-Existen dos tipos de impregnación del soporte:

a) Impregnación por mojado incipiente: Es comúnmente utilizada a nivel industrial, el soporte se pone en contacto con una solución de concentración apropiada, en cantidad adecuada para mojar los poros.

b) Impregnación clásica: El soporte es generalmente mojado con un exceso de solvente y posteriormente se le agrega la solución con la concentración adecuada. El exceso de solvente se evapora.

3) Coprecipitación.- Este método implica la precipitación de dos o más de los componentes. Se precipitan en forma de hidróxidos y posteriormente se debe pasar a la

forma activa de este catalizador para eliminar el hidróxido, para ello se utiliza un compuesto que desplace al grupo hidroxilo.

## **II.6 CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES.**

Las principales cualidades que debe reunir un catalizador son fundamentalmente:

1).-Buena actividad. La actividad puede ser definida como la velocidad de conversión de un reactivo al entrar en contacto con el catalizador, en determinadas condiciones de operación que incluyen: temperatura, presión, etc. Un catalizador que presente una actividad elevada, permitiría llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presión conveniente y bajo tiempo de contacto.

2).-Buena estabilidad química. Debe ser resistente al envenenamiento y al cambio de estructura cristalina. El envenenamiento de los catalizadores es debido a la acción específica de ciertos cuerpos accidentalmente presentes como trazas en los reactivos. Se traduce por una caída de actividad extremadamente rápida. El envenenamiento puede ser reversible o irreversible en las condiciones de trabajo.

3).-Buena estabilidad mecánica. Que lo haga resistente a la erosión y la abrasión.

4).-Buenas propiedades térmicas. Que elimine los fenómenos de transferencia de calor.

5).-Regenerabilidad. En el caso de que se necesiten regeneraciones sucesivas.

6).-Reproducibilidad en su preparación.

El sólido catalítico se subdivide en los siguientes elementos:

a).-Constituyente activo. Es el elemento principal que constituye al catalizador.

b).-Promotor. Es un componente generalmente añadido en cantidades pequeñas que mejora las propiedades del catalizador.

c).-Soporte. Es la especie requerida para depositar los componentes anteriores, con el objeto de aumentar el área de contacto así como también mejorar su resistencia mecánica.

d).-Diluyente. Es el componente necesario cuando la reacción fuertemente exotérmica puede alterar la actividad del catalizador.

Es necesario hacer notar que estos elementos no necesariamente deben estar presentes ni tener un papel individual.

## II.7 CATALIZADOR MODELO.

En el desarrollo de diversas investigaciones en catálisis es común encontrar el uso de "catalizadores modelos", los cuales son preparados bajo ciertas condiciones específicas y diferentes a las condiciones de preparación de catalizadores industriales; sin embargo, son buenas aproximaciones para estudiar y simular a los sistemas reales.

Para preparar estos catalizadores modelo se emplean las técnicas utilizadas en el crecimiento de películas delgadas metálicas. Éstas se dividen en dos grupos principales. los llamados métodos químicos (incluyendo métodos electroquímicos) y métodos físicos (evaporación térmica en vacío, pulverización o "sputtering", entre otros).[41]

El método utilizado en este trabajo para la preparación del catalizador modelo fue el de evaporación térmica en vacío, el cual consiste en formar una película delgada a partir del calentamiento del metal hasta su evaporación y depositarla sobre un sustrato.

El proceso de formación de la película por evaporación se realiza en las siguientes etapas [1]:

- 1).- Transformación del material a ser depositado por evaporación o sublimación en estado gaseoso.

- 2).- Transferencia de átomos (moléculas) de la fuente de evaporación al sustrato.

3).- Depósito de las partículas sobre el sustrato.

4).- Rearreglo de los enlaces del material sobre la superficie del sustrato.

Los procesos de evaporación en vacío tienen un número de variables que influyen en las propiedades de la película o partículas obtenidas, éstos son:

a) El vacío durante el depósito (se recomienda  $\leq 10^{-6}$  torrs).

b) La pureza del material a evaporar. Se debe de tomar en cuenta que en la mayoría de los casos existe aleación o reacción con la fuente de evaporación o con el sustrato utilizado.

c) Temperatura del material a evaporar.

d) Rapidez; uniformidad y espesor del depósito; configuración y área de la fuente de vapor.

e) Distancia entre la fuente de vapor y el sustrato (10-20 cm).

f) Sustrato. Es de las partes más importantes para la obtención de partículas pequeñas, por lo cual debe seleccionarse cuidadosamente. La composición de la superficie y morfología (porosidad, rugosidad, etc.) desempeñan un papel importante en las características de las pequeñas partículas obtenidas.

3).- **Depósito de las partículas sobre el sustrato.**

4).- **Rearreglo de los enlaces del material sobre la superficie del sustrato.**

Los procesos de evaporación en vacío tienen un número de variables que influyen en las propiedades de la película o partículas obtenidas, éstos son:

a) El vacío durante el depósito (se recomienda  $\leq 10^{-6}$  torrs).

b) La pureza del material a evaporar. Se debe de tomar en cuenta que en la mayoría de los casos existe aleación o reacción con la fuente de evaporación o con el sustrato utilizado.

c) Temperatura del material a evaporar.

d) Rapidez; uniformidad y espesor del depósito; configuración y área de la fuente de vapor.

e) Distancia entre la fuente de vapor y el sustrato (10-20 cm).

f) Sustrato. Es de las partes más importantes para la obtención de partículas pequeñas, por lo cual debe seleccionarse cuidadosamente. La composición de la superficie y morfología (porosidad, rugosidad, etc.) desempeñan un papel importante en las características de las pequeñas partículas obtenidas.

**CITAS BIBLIOGRÁFICAS.**

[35] Fuentes, S. y Díaz, G. *Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?*. Ed FCE. México, 1988. p 14.

[36] Satterfield, Ch. N. *"Heterogeneous Catalysis in Practice"*. Ed. McGraw-Hill.

[37] Fuentes, S., ob. cit., p.38.

[38] Satterfield, Ch. N. ob. cit., p.p.1-2.

[39] Fuentes, S., ob. cit., p.p. 59, 14-15.

[40] *Ibid.*, p.16.

[41] Seminar of ASM. *"Thin Films"*. Ed. ASM. U.S.A. 1964. p.p 2-10.

### CAPÍTULO III

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la técnica experimental utilizada en la preparación de los catalizadores soportados y el catalizador "modelo", asimismo, se exponen brevemente las técnicas utilizadas para la caracterización de estos sistemas.

#### III.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

Se inició la parte experimental del proyecto con la preparación de un catalizador "modelo", utilizando la técnica de evaporación de los metales al vacío, sobre una película de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) amorfa de aproximadamente 200 Å, la cual a su vez está depositada sobre una rejilla de oro. Se evaporaron sucesivamente sobre ésta el Pt y en seguida el Sn con una concentración de 50% en peso para ambos metales, posteriormente se redujo en un flujo de  $\text{H}_2$  a 600° C en un horno tipo tubo para formar las partículas bimetalicas. [42]

Los catalizadores del tipo comercial (preparados por métodos convencionales) son generalmente sólidos en los que se depositan uno o varios elementos sobre un soporte; los soportes utilizados se sometieron a un tratamiento térmico a 500 °C para limpiar su superficie. Las características de los soportes utilizados se presentan en la siguiente tabla:

SOPORTE	AREA SUPERFICIAL ( $\text{m}^2/\text{gr.}$ )
$\text{SiO}_2$ (Aerosil)	175
$\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $\gamma$ alúmina)	170
$\text{TiO}_2$ (Eurotitania)	45

Tabla 1. Tipos de soportes utilizados en el trabajo experimental.

La técnica de preparación de un catalizador es importante pues de ella dependen factores como actividad, dispersión, tamaño de partícula, etc. La preparación de los catalizadores se realizó utilizando como precursores el ácido hexacloroplatinico ( $H_2PtCl_6$ ) y el cloruro de estaño ( $SnCl_2$ ) disueltos en un medio acuoso ácido y en acetona. El método de preparación utilizado fue el de impregnación clásica, el cual consiste en humedecer el soporte con una cantidad adecuada de disolución y evaporar posteriormente el solvente residual. En el desarrollo del presente trabajo se utilizaron dos técnicas diferentes de preparación, una de ellas es la impregnación simultánea o coimpregnación del soporte con las soluciones y la otra es la impregnación sucesiva del soporte. Los detalles de la preparación experimental se describen adelante. En la tabla 2 se presentan los catalizadores preparados por métodos convencionales:

**Método de preparación:**

**A) Serie I**

1) **IMPREGNACION.** La impregnación de esta serie se realizó utilizando las cantidades adecuadas de las soluciones ácidas e impregnándolas simultáneamente en el soporte.

2) **SECADO.** Los catalizadores se secaron con agitación constante a una temperatura aproximada de  $80^\circ C$  por 12 hrs.

3) **CALCINACIÓN.** El objetivo de este tratamiento térmico es el de descomponer la sal impregnada para formar el óxido metálico correspondiente. Los catalizadores fueron calcinados en una atmósfera de  $O_2$  con un flujo de 1 ml/seg, a una temperatura de  $500^\circ C$  por espacio de una hora.

4) **REDUCCION.** El óxido obtenido de la etapa anterior es reducido en una atmósfera de  $H_2$  con un flujo de 1 ml/seg, a una temperatura de  $400^\circ C$  por espacio de dos horas, para obtener las partículas metálicas sobre el soporte.

SERIE	SOPORTE	CATALIZADOR	CARGA METÁLICA	MEDIO
1	SiO <sub>2</sub>	Pt y Sn	4%	Sol. ácida
		Pt-Sn (20-80)	4%	
		Pt-Sn (50-50)	4%	
		Pt-Sn (80-20)	4%	
2	SiO <sub>2</sub>	Pt y Sn	1%	Acetona
		Pt-Sn (50-50)	1%	
		Pt-Sn (50-50)	2.5%	
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt y Sn	1%	Acetona
		Pt-Sn (50-50)	1%	
		Pt-Sn (50-50)	2.5%	
4	TiO <sub>2</sub>	Pt y Sn	1%	Acetona
		Pt-Sn (50-50)	1%	
		Pt-Sn (50-50)	2.5%	

Tabla 2. Características de las series de catalizadores comerciales preparados por técnicas convencionales.

#### B) Series 2, 3 y 4.

1) IMPREGNACIÓN. La técnica de preparación del catalizador comercial industrial fue consultada en la bibliografía [43]. En este caso los precursores se disolvieron en acetona y la impregnación fue sucesiva; primero se introdujo la solución con la sal de Pt, se dejó secar a temperatura ambiente bajo agitación constante. Posteriormente se le calcinó y se introdujo la solución con la sal de Sn, se dejó secar a las mismas condiciones.

2) **CALCINACIÓN.** Estas series de catalizadores tuvieron un doble tratamiento térmico de calcinación, uno después de la introducción de la sal de Pt y otro luego de haber introducido la sal de Sn. Las calcinaciones se llevaron a cabo en una atmósfera de O<sub>2</sub> con un flujo de 1 ml/seg, a una temperatura de 500°C por espacio de una hora.

3) **REDUCCIÓN.** La reducción se realizó bajo una atmósfera de H<sub>2</sub> con un flujo de 1 ml/seg, a una temperatura de 400°C durante dos horas.

### III.2 TÉCNICAS FÍSICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

El uso de las técnicas físicas en la caracterización de catalizadores soportados proporciona información acerca de los tipos de fases químicas cristalinas, estructuras, morfología y tamaño de partícula presentes en el sistema.

#### III.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

En los últimos treinta años, uno de los mayores avances en los métodos instrumentales del que disponen los científicos en el estudio de la ciencia de materiales ha sido el desarrollo de la técnica de microscopía electrónica; no sólo por los niveles de resolución alcanzados, sino también por las capacidades de análisis de las técnicas asociadas a un moderno microscopio electrónico de transmisión (TEM) como son: la espectroscopía de rayos X, microanálisis, difracción electrónica y espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS). La técnica de TEM tiene una amplia aplicación en el estudio de polímeros, cerámicos, metalurgia, biología, medicina y catálisis entre otros.

El diseño de un microscopio electrónico y sus componentes es similar al de un microscopio óptico compuesto: ambos están formados por lentes condensadoras,

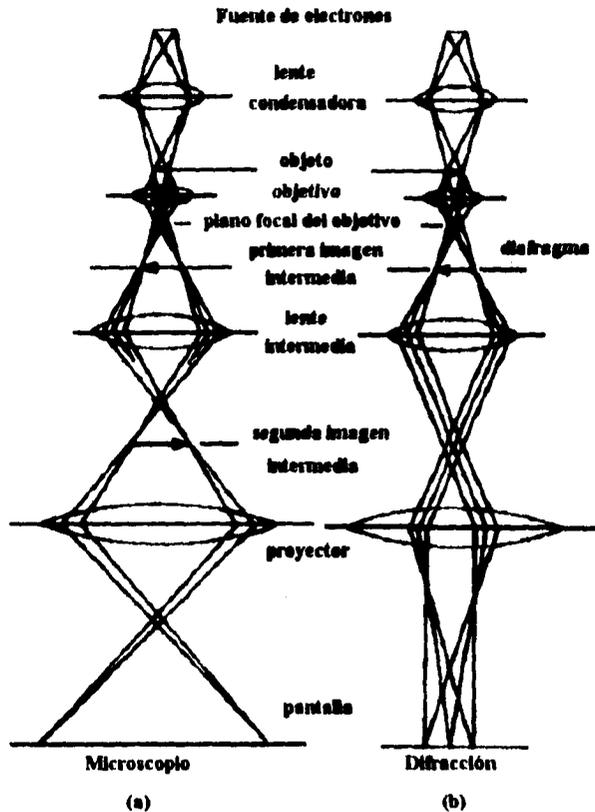
objetivas, intermedias y proyectoras. La diferencia radica en el sistema de iluminación, el primero usa electrones y el segundo luz visible, por lo cual las lentes en el microscopio electrónico son bobinas mientras que en el microscopio óptico son vidrios.

Actualmente un microscopio electrónico de transmisión moderno trabaja con voltajes de aceleración de 100-400kV. La iluminación es proporcionada por un cañón de electrones que consiste en un cátodo de emisión termoiónica de W (ó  $\text{LaB}_6$ ) ó por un cañón de emisión de campo con el que se obtiene un haz con alta coherencia. Una vez emitido el haz de electrones, pasa a través de varias lentes electromagnéticas (condensadoras, objetivas y proyectoras), no sin antes pasar por la muestra de interés que se coloca entre las lentes condensadora y objetiva como se muestra en la figura (2).

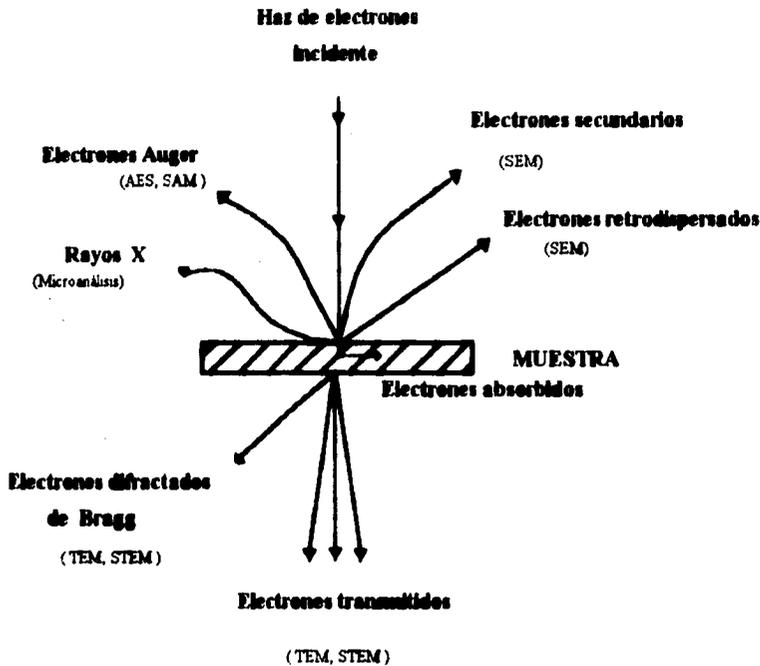
La interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra genera una variedad de radiaciones, las cuales proporcionan información de la naturaleza del sólido. En la figura (3) se ilustran los tipos de fenómenos que se presentan: observamos electrones retrodispersados y secundarios, los cuales interactúan en la superficie de la muestra, llevando información topográfica sobre ésta (Microscopía Electrónica de Barrido, SEM), Los electrones absorbidos que proporcionan información sobre la conductividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos transmiten información acerca de la composición química del sólido en estudio. Los electrones que atraviesan la muestra pueden ser transmitidos y/o difractados, éstos son los que usan la lente objetiva para formar la imagen o el patrón de difracción de la muestra (Microscopía Electrónica de Transmisión).

Finalmente el microscopio electrónico se compone de lentes proyectoras que amplifican la imagen; en la actualidad es común encontrar microscopios electrónicos con dos lentes condensadoras y de tres a cinco lentes proyectoras. La imagen se proyecta sobre una pantalla fluorescente y es vista a través de una ventana de vidrio.

## FORMACIÓN DE IMÁGENES EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO



**Figura 2. Trayectoria de los electrones en el microscopio electrónico de transmisión: a) imagen , b) difracción .**



**Figura 3. Posibles señales generadas por la interacción de un haz de electrones con la muestra.**

Debajo de la pantalla se localiza una cámara fotográfica, la cual se encuentra a un vacío aproximado de  $10^{-6}$  torr, al igual que el resto de la columna del microscopio. Esto permite una libre trayectoria a los electrones y evita la presencia de oxígeno con lo cual se incrementa el tiempo de vida del filamento.

De esta forma un TEM consta además de los sistemas óptico y de vacío, de un complejo sistema electrónico, con el que se controla el cañón de electrones, lentes electromagnéticas y sistema de vacío. En la figura (4) se muestra el esquema del microscopio.

El Microscopio Electrónico de Transmisión Convencional utilizado es el JEOL 100CX, en el cual se utilizaron las siguientes técnicas:

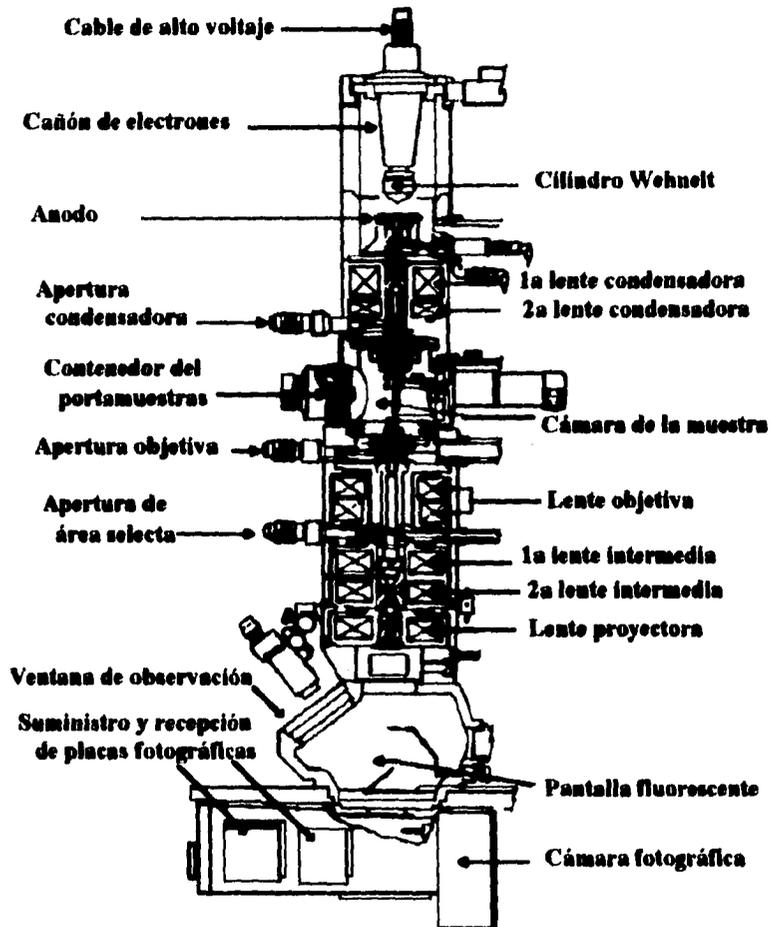
- a).- Campo claro
- b).- Campo oscuro
- c).- Difracción electrónica

#### **III.2.1.1 Técnica de campo claro.**

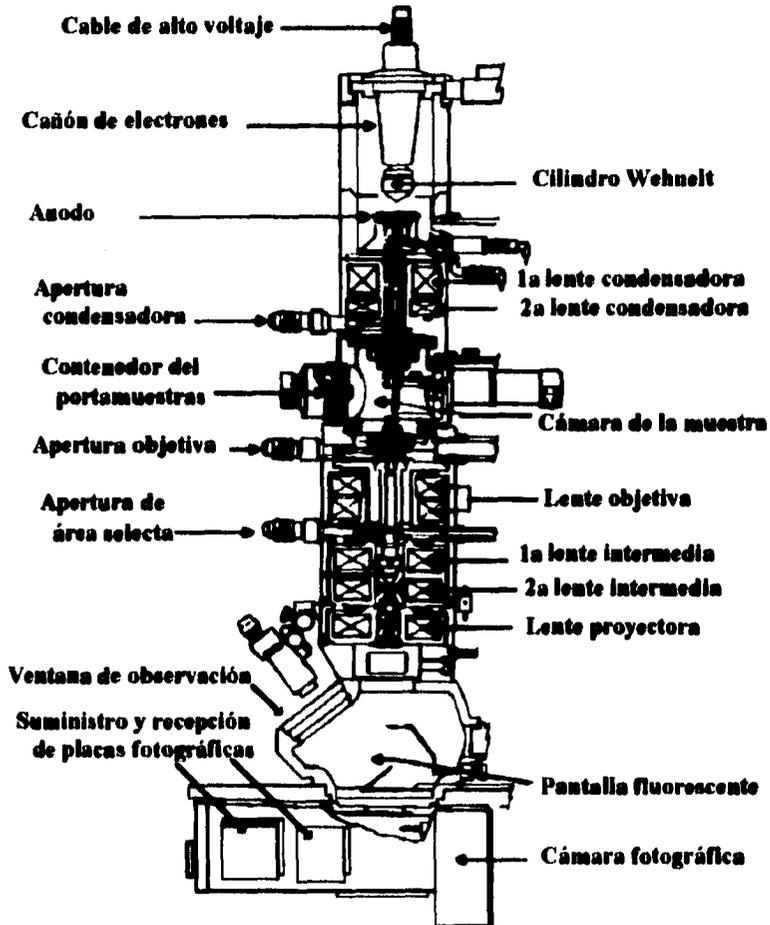
Después de la interacción del haz con la muestra, ciertos electrones son dispersados elásticamente por los núcleos y nubes electrónicas de la muestra, esta dispersión toma la forma de haces difractados de Bragg que viajan desviados a cierto ángulo con respecto al haz transmitido. La imagen se produce cuando los haces transmitidos y/o difractados son amplificados por la lente proyectora e intermedia. Para producir un mayor contraste en la imagen se inserta una apertura objetiva, la cual se centra sobre el haz transmitido obstruyendo el paso de las reflexiones de Bragg. A esto se le denomina campo claro.

#### **III.2.1.2 Técnica de campo oscuro.**

Cuando se hace imagen con un haz difractado que consiste en colocar el haz difractado en el eje óptico y colocar la apertura objetiva sobre este haz, el haz transmitido y el resto de las reflexiones de Bragg quedan fuera de la apertura, estamos trabajando en campo oscuro. En este modo las regiones de mayor intensidad luminosa son las que están contribuyendo con la reflexión de Bragg seleccionada, por lo que esta técnica nos da



**Figura 4.** Representación esquemática de la sección transversal de un Microscopio Electrónico de Transmisión (JEOL 100CX), mostrando sus diferentes componentes.



**Figura 4. Representación esquemática de la sección transversal de un Microscopio Electrónico de Transmisión (JEOL 100CX), mostrando sus diferentes componentes.**

información de la orientación cristalina de la muestra y de la estructura interna de la misma.

### **III.2.1.3 Difracción electrónica.**

En el modo de difracción, la lente intermedia es enfocada sobre el plano focal de la lente objetiva y el patrón de difracción es proyectado sobre la pantalla. La amplificación del patrón de difracción queda controlada por las lentes proyectoras. La información que proporciona el modo de difracción es la siguiente:

a).- Estructura cristalina de la muestra

b).- Información sobre defectos: En el patrón de difracción se refleja generalmente la presencia de defectos en la estructura espacial de algunas muestras, esto es importante en la metalurgia y la catálisis.

c).- Composición química: La difracción de electrones proporciona información acerca de la composición química de la muestra.

### **III.2.1.4 Preparación de muestras para el Microscopio Electrónico.**

Las rejillas para el microscopio electrónico son de cobre, de aproximadamente 3mm, cubiertas con una capa de colodión a la cual se le evapora carbón.

Los polvos del catalizador se muelen perfectamente en un mortero de ágata, posteriormente se dispersa el polvo en un solvente (alcohol isopropílico), para obtener una buena dispersión se deja un momento en el ultrasonido; por último se deposita una gota de la solución en la rejilla y se espera a que el solvente se evapore.

### III.2.2 Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM).

Una de las técnicas que produce la información más interesante acerca de las partículas pequeñas es la Microscopía de Alta Resolución (HREM). La base de la técnica es que en condiciones apropiadas, las imágenes representan una proyección del potencial cristalino.

En la microscopía electrónica existen dos mecanismos importantes que producen el contraste en la imagen, uno de ellos es el contraste por difracción y el otro es el contraste de fase. En HREM el mecanismo dominante es el contraste de fase para detallar objetos  $\leq 10 \text{ \AA}$  que se utilizan en estudios de resolución de red, de resolución atómica y de materiales amorfos. Este mecanismo se explica cuando "algunos de los electrones que dejan la muestra son recombinados para formar la imagen, de esta manera la diferencia de fase presente al salir de la superficie de la muestra es convertida en diferencias de intensidades en la imagen" [44]

Para profundizar en el tema se recomienda revisar las referencias [44] y [45].

La resolución (R) del microscopio electrónico la podemos expresar como función de la longitud de onda de los electrones ( $\lambda$ ) y aberraciones de las lentes electromagnéticas, especialmente la aberración esférica (Cs).

$$R = 0.66 \cdot Cs^{1/4} \cdot \lambda^{3/4} \quad (5)$$

De esta manera si se opera el microscopio a voltajes de aceleración de electrones en el intervalo 600-1000kV, es necesario utilizar una lente objetiva con  $Cs = 3 \text{ mm}$  para alcanzar una resolución entre dos puntos de  $2 \text{ \AA}$ . Es decir, conforme aumenta la energía de los electrones, la longitud de onda disminuye y la posibilidad de alcanzar resolución atómica aumenta cuando se aproxima a  $1 \text{ MeV}$ . Además, el efecto de aberración cromática disminuye al aumentar el voltaje de aceleración (varía como  $\text{kV}^{-1}$ ). Sin embargo, el problema con el aumento de energía de los electrones es que causa daños a las muestras.

En el presente trabajo se utilizó un microscopio de ultra alta resolución Jeol 4000EX con Cs nominal de aproximadamente 1mm, voltaje de aceleración de 400kV, y resolución de 1.7Å.

### III.2.2.1 Digitalización de imágenes.

Una herramienta que cada día adquiere mayor importancia en el estudio de microestructuras de materiales es el procesamiento digital de imágenes; dicho proceso se realiza generalmente en tres pasos:

- a).-Digitalización de la imagen.
- b).-Procesamiento de la imagen digitalizada.
- c).-Despliegue de la imagen.

En el proceso de digitalización de imágenes de alta resolución se utilizó una cámara CCD, al capturar esta imagen se codifica como una matriz de intensidades de  $n \times m$ . Una vez digitalizada la imagen se utilizó el software adecuado para procesarla y obtener las medidas de las distancias interplanares o parámetros de red. Otros pasos que suelen realizarse en esta etapa de procesamiento de imágenes son:

1).-Obtener la Transformada Rápida de Fourier (FFT) de la imagen. Este paso es importante pues nos permite indexar la FFT como si fuera un patrón de difracción y así obtener información de la estructura cristalina de la muestra.

2).-Aplicar a la FFT diferentes "máscaras" para filtrar algunas frecuencias espaciales o aplicar algún algoritmo para filtrar el ruido.

3).-Obtener una segunda FFT (inversa) para obtener la imagen procesada. Adicionalmente se pueden sumar o restar diferentes tipos de imágenes.

### III.2.3 Difracción cristalográfica de Rayos-X.

La difracción de rayos X puede ser usada para obtener información acerca de la estructura y composición de materiales cristalinos. Pueden ser identificados compuestos comunes, usando patrones de referencia ya tabulados. Sin embargo, esta técnica sólo es útil para partículas con tamaños promedio superiores a 50Å.

Los rayos X son ondas electromagnéticas e inicialmente fueron utilizados extensamente en la medicina. No fue hasta 1912 que Von Laue sugirió que un haz monocromático de rayos X que llegue a un cristal se dispersará en todas direcciones dentro de él, pero, debido a la distribución regular de los átomos, se dispersará en ciertas direcciones, de acuerdo con la ley de Bragg. De esta manera interferirán constructivamente mientras que en otras lo harán destructivamente siguiendo la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (6)$$

El diseño de un difractómetro de rayos X se basa en el análisis de la ley de Bragg. Un haz colimado de rayos X incide sobre un cristal a un ángulo determinado y se coloca un detector de modo que registre los rayos dispersados. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X utilizados, se puede conocer el espaciamiento entre los planos cristalinos. Por lo tanto, este aparato es de gran utilidad en la caracterización estructural de los cristales. Por lo tanto, su análisis nos permitirá conocer las propiedades cristalográficas de éstos.

El difractómetro de rayos X utilizado en la caracterización es el modelo Siemens D500 que se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM. Este difractómetro se muestra en la figura (5). Para hacer un análisis de rayos X es necesario hacer un polvo fino de la muestra, los pequeños granos forman un conglomerado de cristales cuyo número a efecto práctico es infinito de manera que es posible encontrar cualquiera de los planos cristalinos orientado en todas las infinitas posibles direcciones.

La difracción de rayos X puede ser usada para obtener información acerca de la estructura y composición de materiales cristalinos. Pueden ser identificados compuestos comunes, usando patrones de referencia ya tabulados. Sin embargo, esta técnica sólo es útil para partículas con tamaños promedio superiores a 50Å.

Los rayos X son ondas electromagnéticas e inicialmente fueron utilizados extensamente en la medicina. No fue hasta 1912 que Von Laue sugirió que un haz monocromático de rayos X que llegue a un cristal se dispersará en todas direcciones dentro de él, pero, debido a la distribución regular de los átomos, se dispersará en ciertas direcciones, de acuerdo con la ley de Bragg. De esta manera interferirán constructivamente mientras que en otras lo harán destructivamente siguiendo la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (6)$$

El diseño de un difractómetro de rayos X se basa en el análisis de la ley de Bragg. Un haz colimado de rayos X incide sobre un cristal a un ángulo determinado y se coloca un detector de modo que registre los rayos dispersados. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X utilizados, se puede conocer el espaciamiento entre los planos cristalinos. Por lo tanto, este aparato es de gran utilidad en la caracterización estructural de los cristales. Por lo tanto, su análisis nos permitirá conocer las propiedades cristalográficas de éstos.

El difractómetro de rayos X utilizado en la caracterización es el modelo Siemens D500 que se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM. Este difractómetro se muestra en la figura (5). Para hacer un análisis de rayos X es necesario hacer un polvo fino de la muestra, los pequeños granos forman un conglomerado de cristales cuyo número a efecto práctico es infinito de manera que es posible encontrar cualquiera de los planos cristalinos orientado en todas las infinitas posibles direcciones.

El campo eléctrico de la radiación electromagnética de los rayos X fuerza a los electrones de los átomos a oscilar con igual frecuencia que la de la onda incidente, ocasionando que los átomos en el sólido irradien en todas direcciones, algunas ondas interferirán destructivamente y otras interferirán constructivamente. Como la radiación electromagnética dispersada tiene la misma longitud de onda que la incidente, la energía de los fotones de los rayos X es la misma. En este tipo de interacción la fracción dispersada de la energía total de la onda es pequeña como para que la mayor parte de la energía incidente atraviese el cristal analizado, obteniéndose un patrón de difracción del cristal, brindándonos información de la estructura cristalina de todo el volumen del sólido. En los experimentos de difracción de los rayos X, la variación de la longitud de onda está condicionada por el proceso de su obtención, pudiéndose obtener espectros continuos (radiación blanca) o radiación monocromática.

La radiación blanca posee longitudes de onda que varían de forma continua y se produce mediante el siguiente proceso, un haz de electrones, que son emitidos por un filamento caliente y acelerados por una diferencia de potencial, choca con un electrodo metálico. La interacción coulombiana de estos electrones con los núcleos de los átomos hace que los electrones se desaceleren y la energía perdida se emite en forma de radiación electromagnética. Los rayos X de la radiación blanca son llamados frecuentemente "Bremsstrahlen" que significa en alemán radiación de desaceleración. El valor del voltaje de aceleración de los electrones, V, hacia el ánodo determina la energía máxima de los fotones de los rayos X emitidos y por lo tanto la menor longitud de onda. Para los fotones más energéticos toda la energía del electrón se emite en forma de radiación electromagnética y se tendrá:

$$eV = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (7)$$



**Figura 5. Equipo de difracción de rayos-X.**

Que al sustituir la constante de Planck, la velocidad de la luz y la carga del electrón se tiene:

$$\lambda = \frac{1.24 \times 10^3}{V} \quad (8)$$

donde la longitud de orden de corte,  $\lambda$ , se obtendrá en nanómetros al sustituir  $V$  en volts.

Si el voltaje de aceleración es lo suficientemente elevado como para que los electrones cedan una fracción apreciable de su energía a electrones de los átomos en el ánodo, estos últimos se excitarán a niveles superiores de energía. Eventualmente, el sistema regresará a su estado de equilibrio y los átomos emitirán fotones cuyas energías están dadas por las diferencias energéticas de los niveles del átomo. De aquí se deduce que la radiación emitida será característica del elemento del cual está hecho el ánodo. Las longitudes de onda características utilizadas en las técnicas de difracción de rayos X son llamadas  $K\alpha$  y  $K\beta$  y corresponden a fotones emitidos por transiciones de electrones desde el estado K al L y M, respectivamente. Como ambas longitudes de onda se emiten simultáneamente, en la práctica se utilizan filtros para hacer el haz verdaderamente monocromático.

En el difractor, la radiación del tubo de los rayos X es colimado por una serie de rendijas y dirigido a la muestra. La radiación dispersada es también colimada y pasa después a un detector que se mueve alrededor de la muestra mientras que ésta también rota por medio de un goniómetro que puede rotar tanto verticalmente como en forma horizontal.

### III.3 TÉCNICAS QUÍMICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

#### III.3.1 Medidas de Actividad Catalítica

La reacción seleccionada para determinar la actividad catalítica de los catalizadores es la hidrogenación de benceno. La actividad del catalizador se mide por la fracción de benceno convertida a ciclohexano. A continuación se describe brevemente el equipo de reacción y se mencionan algunas generalidades acerca de la reacción.

### **III.3.3.1 Descripción del equipo de reacción.**

Para la caracterización de los catalizadores se utilizó un sistema de reacción que consta de tres partes principales:

- A).-Sección de alimentación de reactivos.
- B).-Sección de reacción o tren catalítico.
- C).-Sección de análisis de productos y despliegue de resultados.

En la figura (6) se muestra el esquema del sistema de reacción:

**[1] Cilindros de gases. Los gases utilizados fueron:**

Gas Hidrógeno cromatográfico con una pureza de 99.998%. Se utiliza para reactivar los catalizadores, como combustible para la flama del detector de ionización y como reactivo en la hidrogenación de benceno.

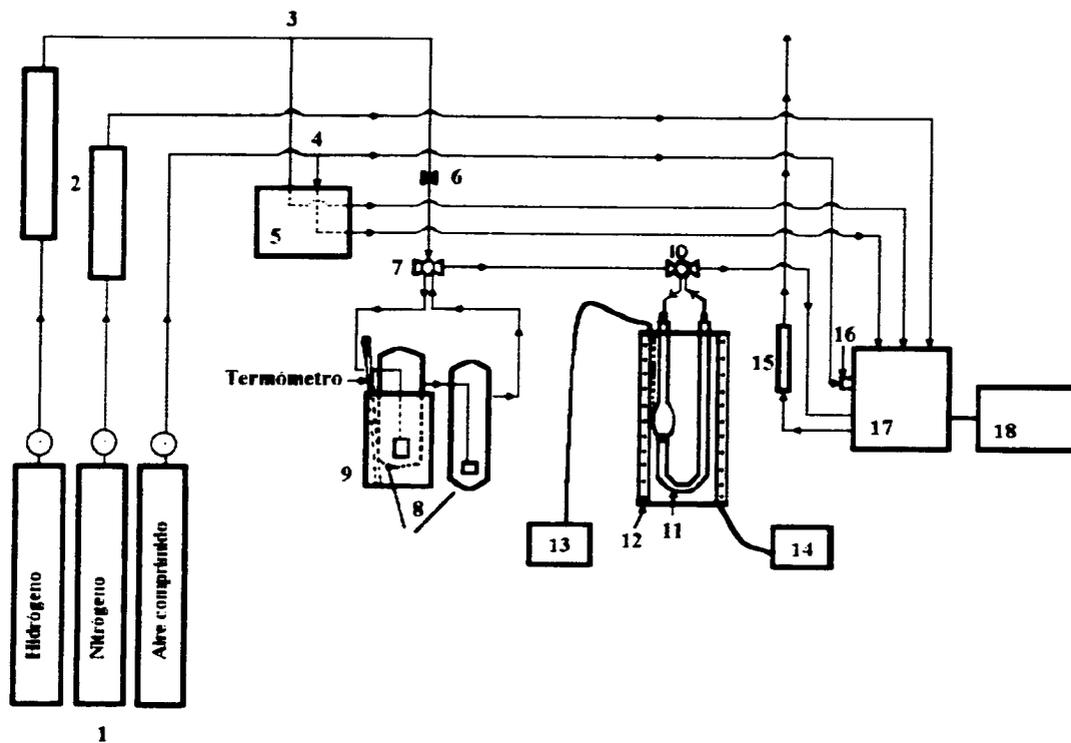
Gas Nitrógeno cromatográfico con una pureza de 99.998%. Sirve como gas acarreador de la muestra en la columna del cromatógrafo .

Aire comprimido extra seco . Se utiliza junto con el hidrógeno para la combustión en el detector de ionización de flama y para la válvula neumática que permite la inyección de la muestra al cromatógrafo.

**[2] Trampas empacadas con zeolitas. Utilizada para eliminar la humedad de los gases.**

**[3] Conexión en "T" para la distribución del flujo de gas hidrógeno.**

**[4] Conexión en "T" para la distribución del flujo de aire comprimido.**



**Figura 6. Sistema de reacción.**

[5] Controlador de flujo. Regula el flujo de gas en el sistema de reacción y en el cromatógrafo.

[6] Válvula de aguja. Regula la velocidad del flujo de hidrógeno o la mezcla de hidrógeno-hidrocarburo, que debe pasar por el lecho catalítico del reactor.

[7] y [10] Válvulas de By-pass. Controla la dirección del flujo en el sistema de reacción.

[8] Saturador. Son dos burbujeadores de vidrio en serie, inmersos en un baño de hielo, de manera que el H<sub>2</sub> que pasa por ellos los abandona saturado de benceno a la temperatura del baño de 14°C.

[9] Dewar. Se utiliza para mantener el saturador a una determinada temperatura.

[11] Reactor diferencial. Es un tubo de vidrio Pyrex en forma de "U" con un plato poroso en donde se deposita el catalizador. En el se encuentra un termopozo, donde se coloca el termopar que va al controlador de temperatura del horno, así como al termómetro digital que permite conocer la temperatura del reactor.

[12] Horno eléctrico. Es un cilindro hueco constituido de vidrio refractario rodeado de resistencias que a su vez están cubiertas por una pared aislante, de esta forma se mantiene la temperatura constante. La temperatura del horno se controla por medio de un controlador de temperatura

[13] Termómetro digital. Se trata de un Cole Palmer y se utiliza para conocer la temperatura del sistema de reacción.

[14] Controlador de Temperatura. El controlador se utiliza para aumentar o disminuir la temperatura del horno.

[15] Flujoímetro. Por medio de este aparato se mide el flujo que pasa a través del lecho catalítico.

[16] Válvula neumática. Es una Vice A 60 HT y permite la inyección de la muestra al cromatógrafo.

[17] Cromatógrafo de gases de ionización de flama. Es un equipo marca GOW-MAC Instrument Co. serie 750P, el cual se utiliza para separar e identificar los productos de la reacción. La columna utilizada es de acero inoxidable empacada con Carbowax 2 OM al 10% sobre cromosorb W con una longitud de 2m y 1/8" de diámetro interior.

[18] Integrador. Es un Data Jet Integrator modelo Spectra-Physics que interpreta la señal eléctrica del cromatógrafo. El integrador realiza la gráfica proporcionando una curva cuya área bajo ésta se hace proporcional a la concentración del componente que formó el pico.

### III.3.3.2 Reacción de Hidrogenación de Benceno.

La reacción de hidrogenación de benceno ha sido bastante estudiada, algunas de estas investigaciones se han realizado con catalizadores de Ru, Rh, Ni, Pd y Pt soportados en alúmina a una atmósfera de presión y en un rango de temperaturas de 25 a 225°C. Los resultados obtenidos muestran que la reacción es de primer orden con respecto al hidrógeno y orden cero con respecto al benceno. La reacción es altamente exotérmica



En el mecanismo de la reacción de hidrogenación de benceno puede ocurrir la hidrogenación parcial a ciclohexeno o la hidrogenación total a ciclohexano. La secuencia de reacciones se presenta en el siguiente esquema:

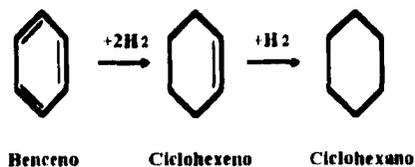


Figura 7. Esquema de la reacción de hidrogenación de benceno.

En la reacción de hidrogenación el hidrocarburo aromático es conducido con un flujo de hidrógeno a través del lecho catalítico a una velocidad conocida durante un tiempo de contacto determinado. El análisis de los productos de reacción se realiza en el cromatógrafo.

Las condiciones de operación del sistema de reacción son:

Temperatura del saturador: 14°C

Temperatura del reactor: 25 °C a 200°C.

Flujo de H<sub>2</sub>: 1 ml/seg.

Masa de catalizador: 100 mg.

Las condiciones de operación del cromatógrafo son las siguientes:

Temperatura inicial de la columna: 60°C.

Temperatura final de la columna: 65°C.

Temperatura del inyector: 120°C.

Temperatura del detector: 140°C.

Flujo de N<sub>2</sub>: 30 ml/seg.

Flujo de H<sub>2</sub>: 25 ml/seg.

Flujo de aire: 300 ml/seg.

Los pasos que se siguen en una corrida experimental son los siguientes:

- 1.- Pesar 100 mg de catalizador a utilizar y colocarlo en el plato poroso del reactor.

- 2.- Colocar el reactor con su termopar y cubrirlo con el horno.
- 3.- Hacer pasar una corriente de H<sub>2</sub>, iniciando el calentamiento lentamente hasta alcanzar la temperatura de 400°C a la cual se reactiva el catalizador por espacio de dos horas. Terminada la reactivación se enfría el reactor hasta temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) para iniciar la reacción.
- 4.- En este momento la temperatura del saturador debe ser de 14°C la que corresponde a una presión de vapor de 58.92 mm de Hg.
- 5.- Para iniciar la secuencia de reacción se abre la válvula de entrada de H<sub>2</sub> al saturador, con un flujo de 1ml/seg, para que el gas sature al benceno. La mezcla de reactivos pasa a través del lecho catalítico donde se efectúa la reacción a una determinada temperatura. Posteriormente el análisis y cuantificación de productos se lleva a cabo en el cromatógrafo de ionización de flama y en el integrador.
- 6.- El rango de temperaturas a la cual se llevó a cabo la reacción fue de 25°C hasta 200°C.

#### CITAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [42] Chojnacki, T.P. and Schmidt, L.D., *J. Catal.* **129**, 473-485 (1991).
- [43] Bacaud, R., Bussière, P. and Figueras, F., *J. Catal.* **69**, 399-409 (1981).
- [44] Edington, . *Practical Electron Microscopy*.
- [45] O. Krivanek, "*High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*". Oxford University Press. 1988.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS

En el presente capítulo se describen los resultados obtenidos en la parte experimental del trabajo realizado. Para una mejor comprensión hemos dividido el capítulo en cuatro partes.

#### IV.1 Microscopía electrónica de transmisión.

Al utilizar la técnica de TEM de campo claro, se logra medir el tamaño de partícula para cada serie de catalizadores soportados. Se midieron alrededor de 250 a 350 partículas por catalizador. Para determinar el tamaño de partícula promedio en número se aplicó la siguiente expresión:

$$\bar{d}_n = \frac{\sum_i D_i^2 n_i}{\sum_i D_i n_i} \quad (9)$$

donde:

$\bar{d}_n$  = diámetro medio en número.

$D_i$  = diámetro de las partículas.

$n_i$  = número de partículas.

Se obtuvo el tamaño de partícula promedio y se elaboraron los histogramas, en donde se puede observar el tipo de distribución correspondiente a cada catalizador. A continuación se presentan las tabulaciones de los resultados obtenidos para el tamaño de partícula promedio en cada serie :

Catalizador	Tamaño de partícula (Å)
Pt 4%	174
PtSn (20-80) 4%	126
PtSn (50-50) 4%	145
PtSn (80-20) 4%	188
Sn 4%	110

Tabla 3. Tamaño de partícula de los catalizadores de la Serie 1, soportada en  $\text{SiO}_2$ .

Catalizador	Tamaño de partícula (Å)
Pt 1%	70
PtSn (50-50) 1%	55
Sn 1%	50

Tabla 4. Tamaño de partícula de los catalizadores de la Serie 2, soportada en  $\text{SiO}_2$ .

Catalizador	Tamaño de partícula (Å)
Pt 1%	44
PtSn (50-50) 1%	37
Sn 1%	42

Tabla 5. Tamaño de partícula de los catalizadores de la Serie 3, soportada en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Catalizador	Tamaño de partícula (Å)
Pt 1%	29
PtSn (50-50) 1%	40
Sn 1%	29

Tabla 6. Tamaño de partícula de los catalizadores de la Serie 4, soportada en  $\text{TiO}_2$ .

Catalizador	Tamaño de partícula (Å)
PtSn/ $\text{SiO}_2$ (50-50) 2.5%	89
PtSn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (50-50) 2.5%	36
PtSn/ $\text{TiO}_2$ (50-50) 2.5%	31

Tabla 7. Tamaño de partícula de los catalizadores soportados con carga metálica de 2.5% en peso.



Figura 8. Campo claro de los catalizadores soportados en  $\text{SiO}_2$ . En (a) y (b) observamos partículas del catalizador Pt-Sn (50-50) al 4% en peso; (c) y (d) corresponden a imágenes típicas de Pt al 4% en peso; (e) se refiere a partículas de Pt-Sn al 1% en peso.



Figura 8. Campo claro de los catalizadores soportados en  $\text{SiO}_2$ . En (a) y (b) observamos partículas del catalizador Pt-Sn (50-50) al 4% en peso; (c) y (d) corresponden a imágenes típicas de Pt al 4% en peso; (e) se refiere a partículas de Pt-Sn al 1% en peso.

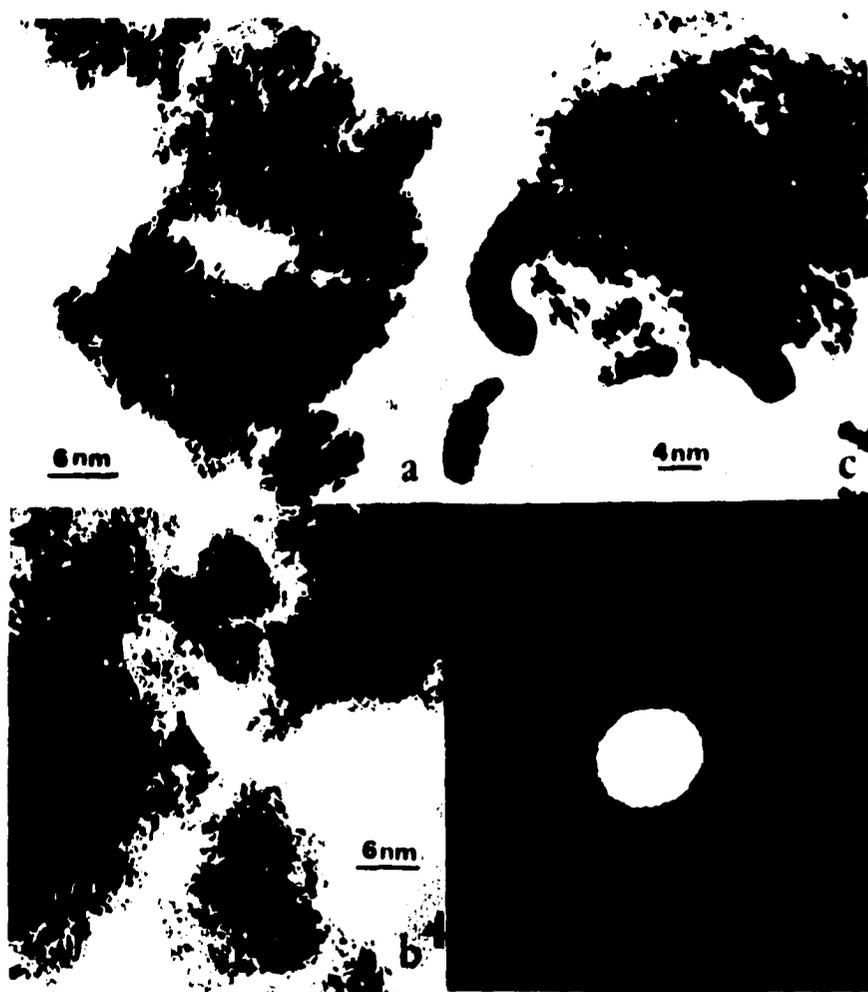
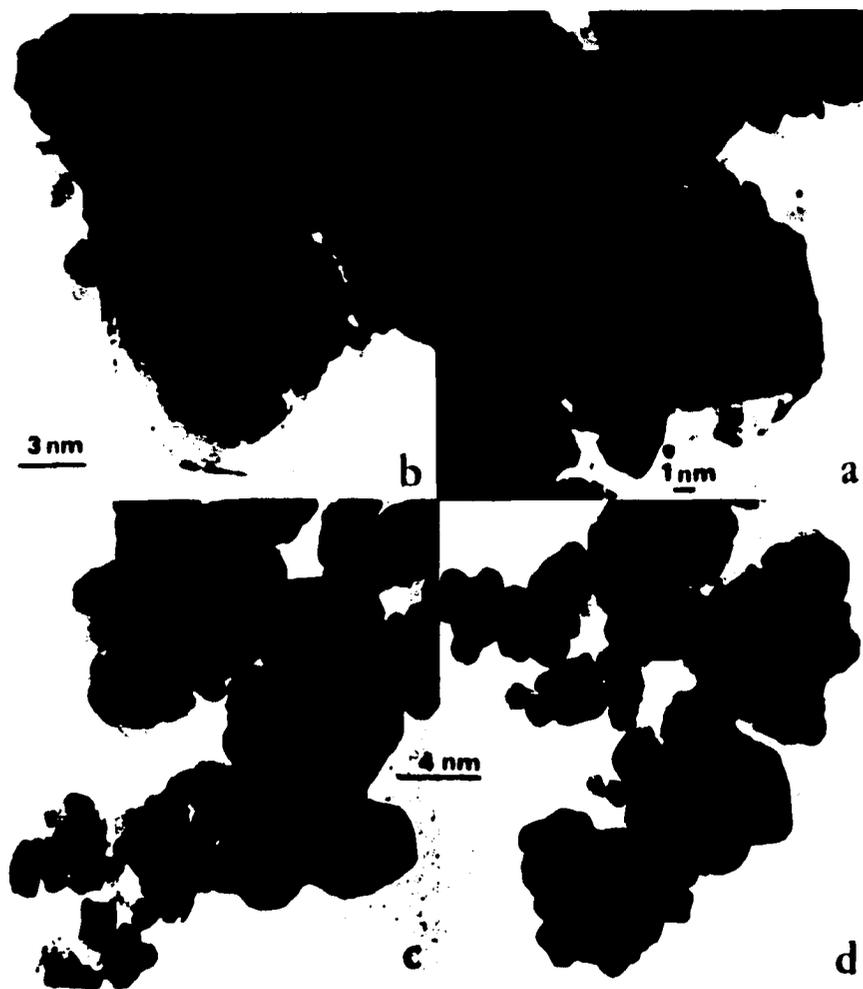


Figura 9. Campo claro de los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con carga metálica al 1% en peso. (a) Imagen típica de partículas de Pt; (b) partículas del catalizador Pt-Sn; (c) partículas de Sn soportadas y (d) patrón de difracción electrónica del soporte.



**Figura 10. Campo claro de los catalizadores soportados en  $\text{TiO}_2$ . (a) y (b) Distribución de partículas del catalizador Pt-Sn al 2.5% en peso; (c) y (d) partículas del catalizador de Pt al 1% en peso.**

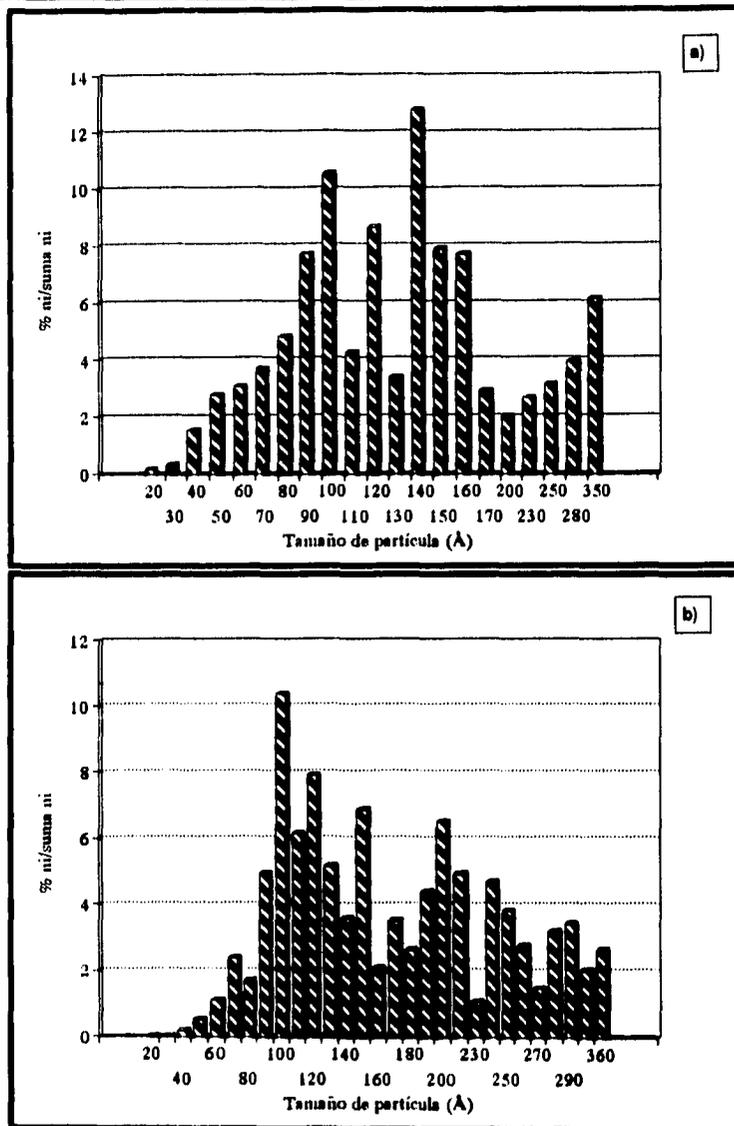


Figura 11. Distribución de tamaño de partícula para la Serie 1 con carga metálica al 4% en peso. (a) Catalizador bimetalico de Pt-Sn (50-50)/SiO<sub>2</sub> y (b) catalizador bimetalico de Pt-Sn (20-80)/SiO<sub>2</sub>.

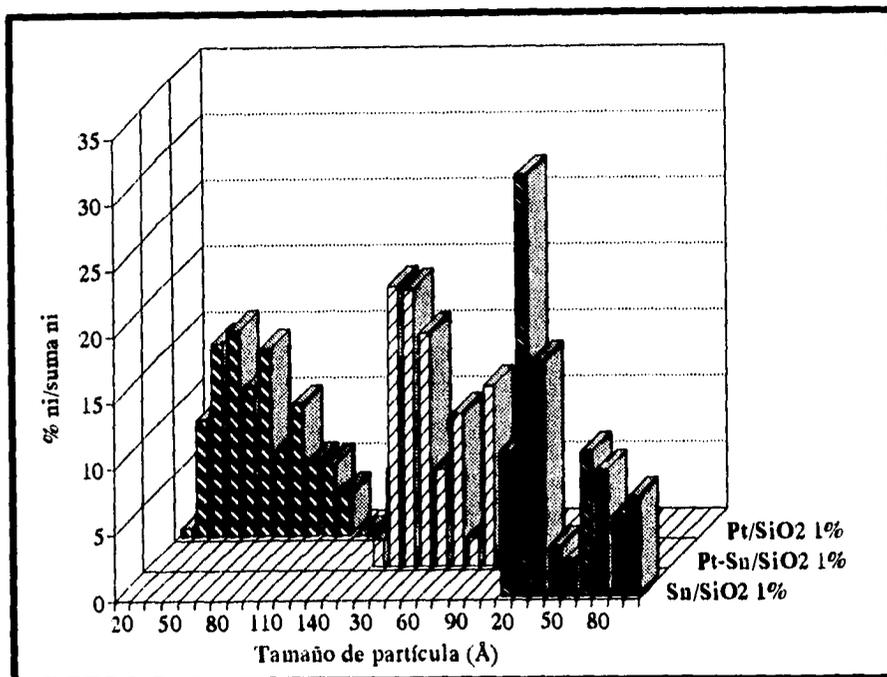


Figura 12. Distribución del tamaño de partícula para la Serie 2 soportada en SiO<sub>2</sub>.

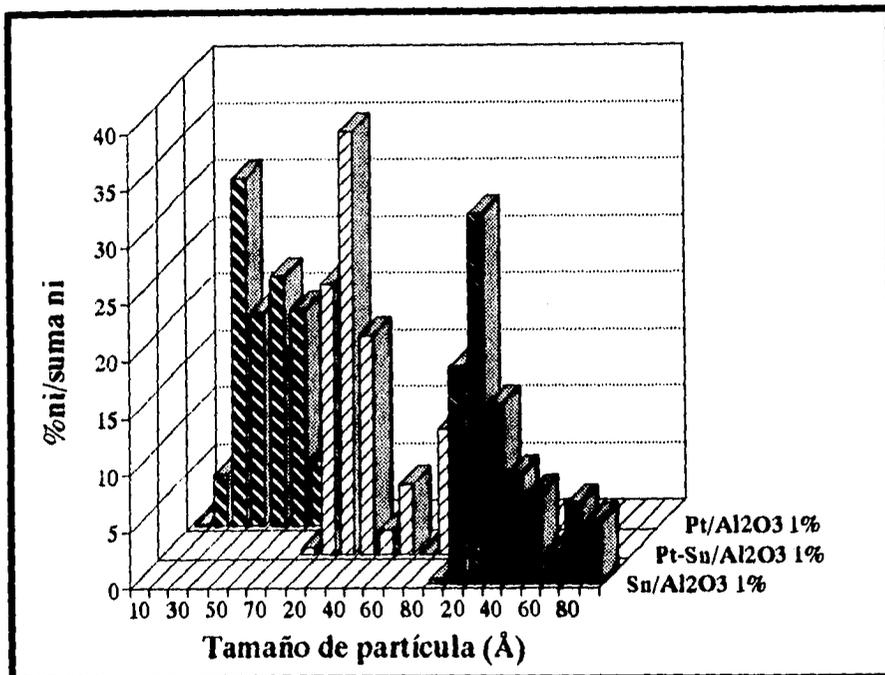


Figura 13. Distribución del tamaño de partícula para la Serie 3 soportada en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

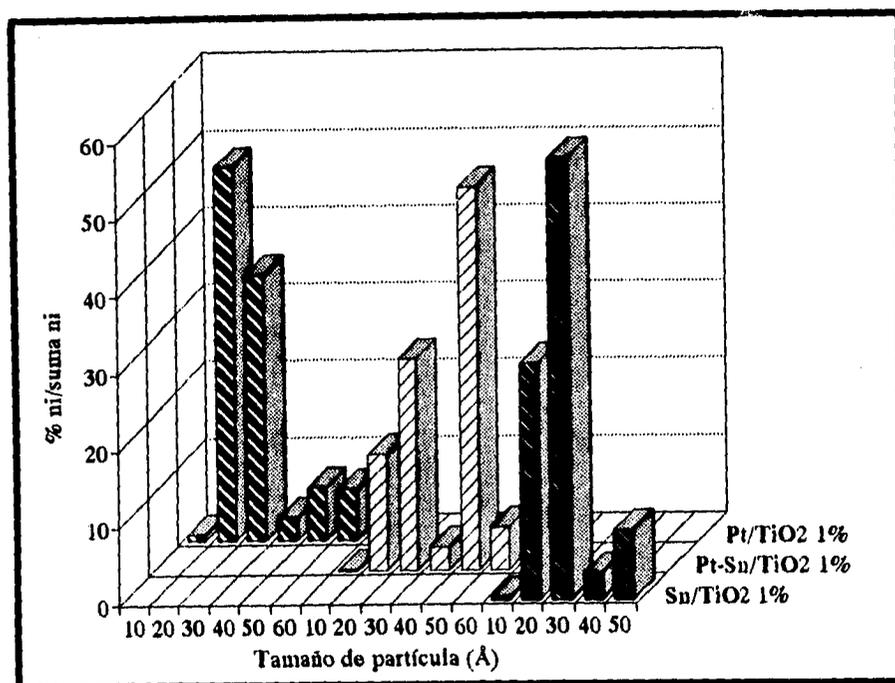
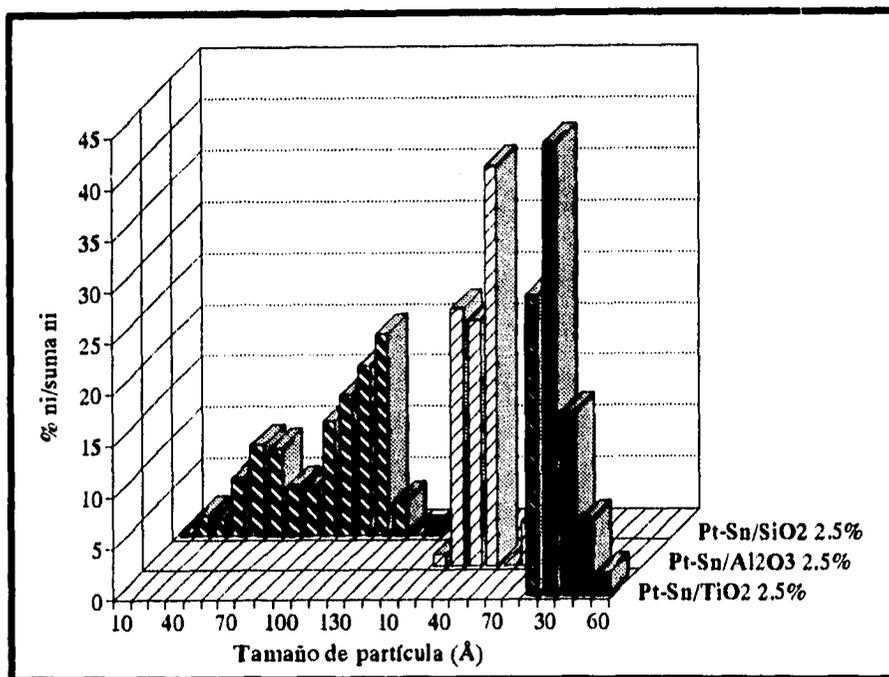


Figura 14. Distribución del tamaño de partícula para la Serie 4 soportada en TiO<sub>2</sub>.



**Figura 15.** Distribución del tamaño de partícula de los catalizadores bimetalicos Pt-Sn soportados al 2.5% de carga metálica.

## **IV.2 Microscopía electrónica de alta resolución.**

Se observaron en el microscopio de alta resolución las siguientes muestras:

- 1) El catalizador "modelo".
- 2) Los catalizadores preparados por métodos convencionales:
  - a) Pt/SiO<sub>2</sub> al 4% de carga metálica.
  - b) PtSn/SiO<sub>2</sub> (20-80) al 4% de carga metálica.

Se digitalizaron diversas imágenes de las muestras y se procedió a medir las distancias interplanares para posteriormente identificar las posibles fases químicas presentes en los catalizadores y el plano cristalino correspondiente.

### **IV.2.1 Catalizador Modelo.**

A continuación presentamos algunas figuras (16 a la 19) digitalizadas del catalizador modelo con las respectivas distancias interplanares. En la tabla se muestran las distancias experimentales y teóricas, así como la fase presente y el índice de Miller correspondiente.

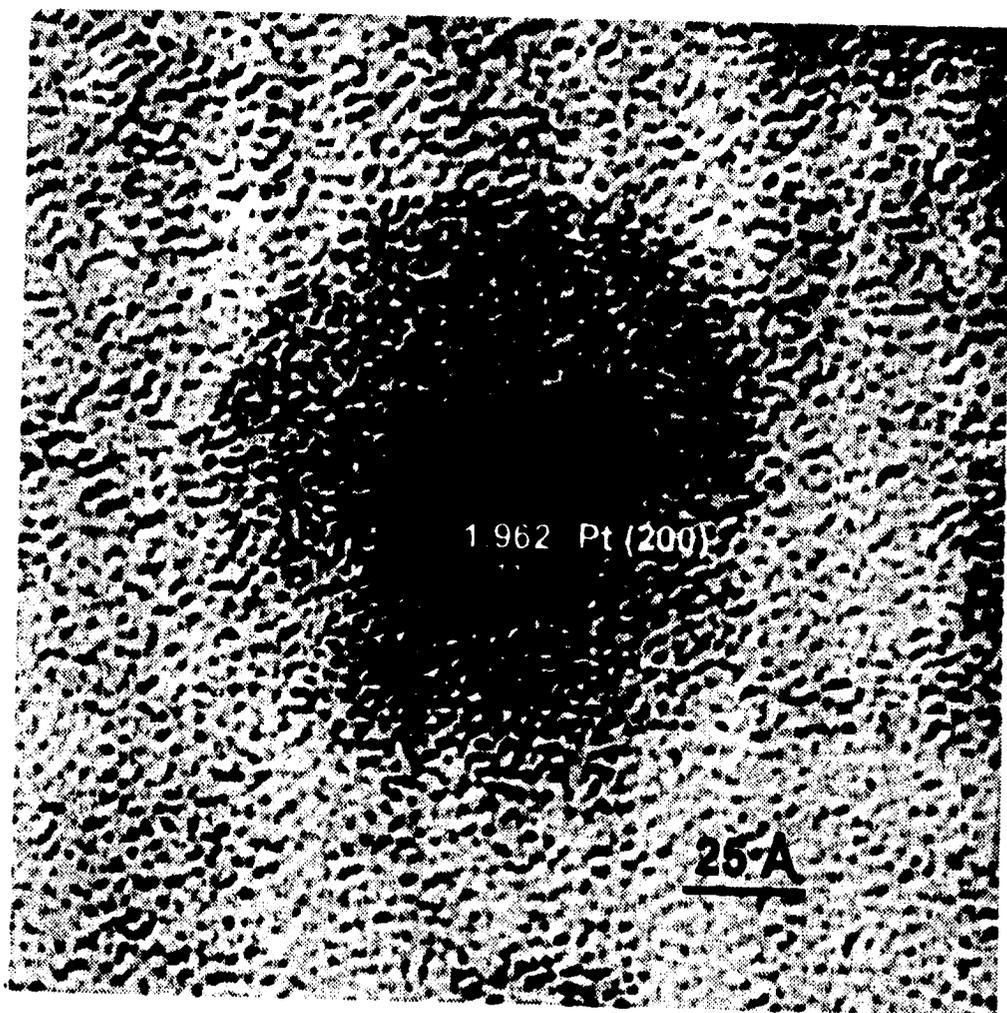


Figura 16. Microfotografía de alta resolución del catalizador modelo. Se observa una estructura de capa-coraza (core-shell).

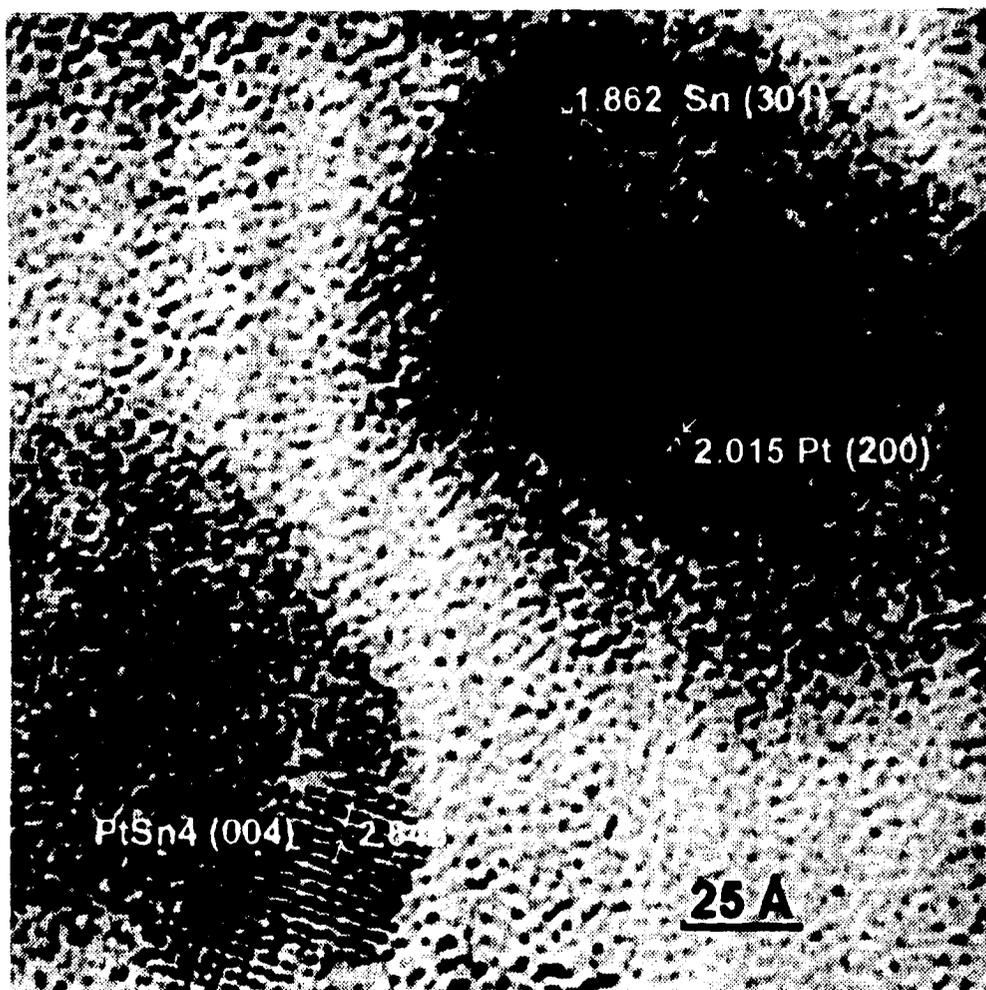
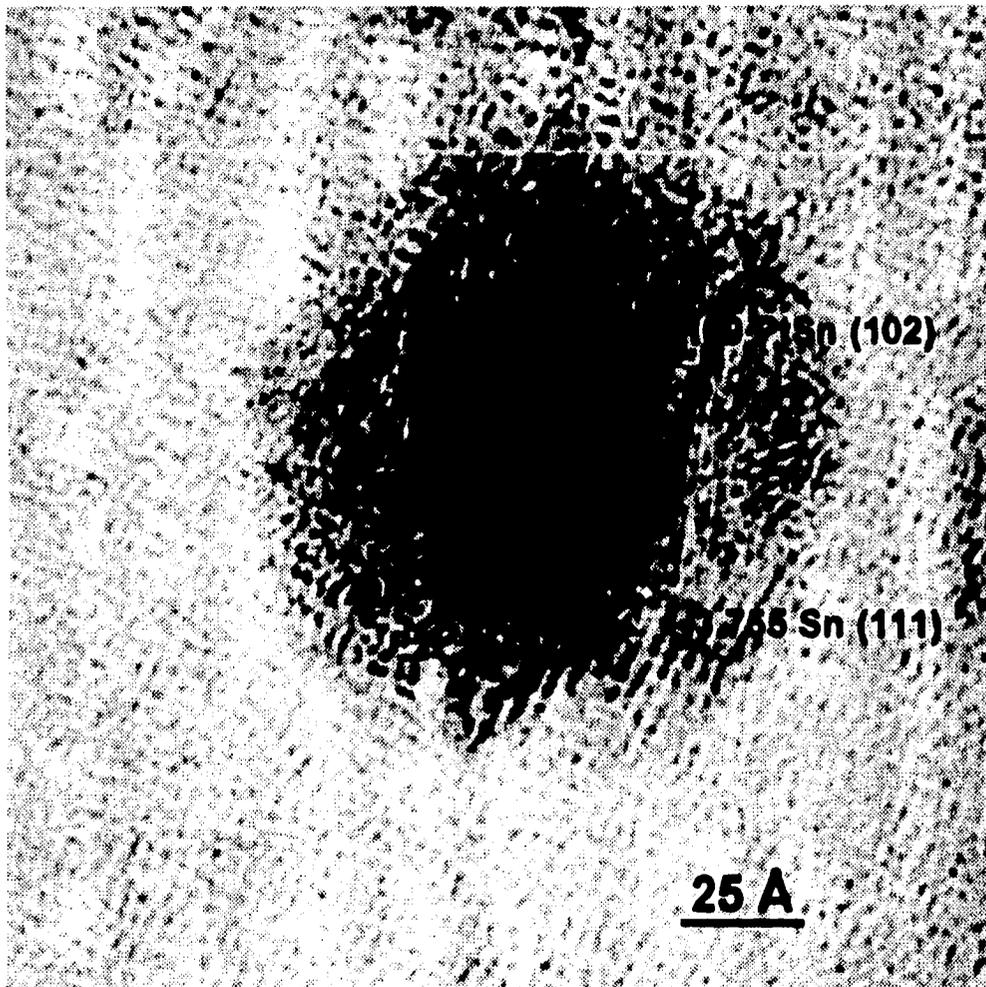
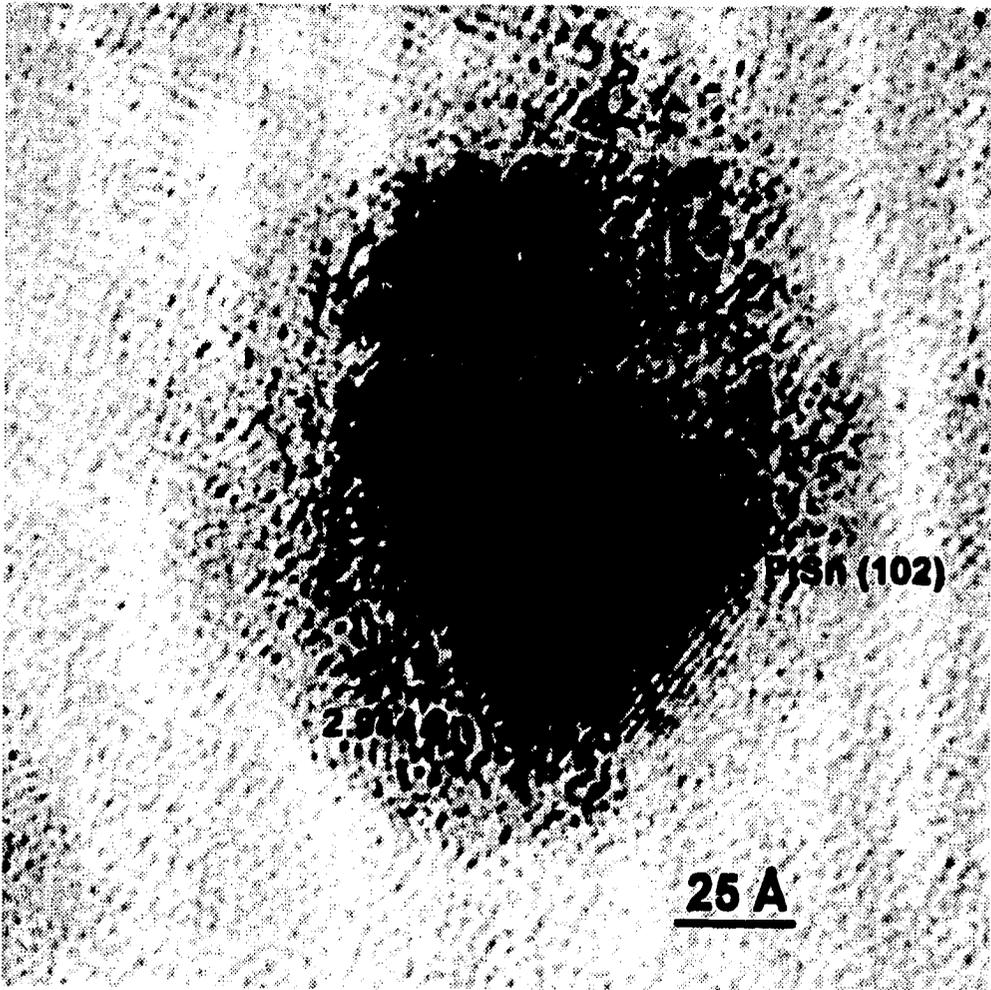


Figura 17. Microfotografía de alta resolución del catalizador modelo. Se observan dos zonas con parámetros de red diferentes.



**Figura 18.** Microfotografía de alta resolución del catalizador modelo. Se repite la estructura de capa-coraza (core-shell). Dos parámetros de red corresponden a la fase bimetalica de PtSn y a la fase de Sn, los cuales se midieron.



**Figura 19.** Microfotografía del catalizador modelo. Se observa nuevamente una partícula de estructura similar a las anteriores (capa-coraza).

Distancia Experimental	Pt	Sn	PtSn	PtSn <sub>4</sub>	Pt <sub>3</sub> Sn
1.956	1.962				
2.932				2.92	
3.953					4.001
2.220	2.265				
2.188					2.3107
2.848				2.86	
1.862		1.859			
2.015	1.962				
2.158			2.157		
1.896				1.90	
2.169			2.157		
3.755		3.751A			
2.649		2.793			
2.896				2.86	
1.872		1.859			
2.153			2.157		
2.944		2.915			
2.161			2.157		
2.618			2.718		

Tabla 18. Distancias interplanares experimentales del catalizador modelo y la probable fase química correspondiente.

Distancia Experimental	Pt	Sn	PtSn	PtSn <sub>4</sub>	Pt <sub>3</sub> Sn
2.186			2.157		
2.877				2.86	
2.922				2.92	
2.668			2.718		
2.226	2.265				
2.180			2.157		
2.207	2.265				
2.922		2.915			
3.116				3.21	
2.621			2.718		
2.343					2.3107
2.228	2.265				
3.255				3.21	
3.269				3.21	
2.215	2.265				
2.220	2.265				
2.202	2.265				
3.443			3.55		

Tabla 18. Distancias interplanares experimentales del catalizador modelo y la probable fase química correspondiente.

**IV.2.2 Catalizador preparado por métodos convencionales.**

En la figura 20 observamos una partícula de platino del catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> al 4% de carga metálica. Se aprecia que la orientación preferencial es el plano (111) correspondiente a una distancia interplanar  $d = 2.265\text{Å}$ .

<b>Distancia experimental</b>	<b>Error en la medida</b>
2.1598	$\pm 0.0464$
2.1638	$\pm 0.0446$
2.12597	$\pm 0.0614$
2.1548	$\pm 0.0486$
2.1485	$\pm 0.0514$
2.1435	$\pm 0.0536$
2.0883	$\pm 0.0780$

Tabla 9. Distancias interplanares experimentales obtenidas y la incertidumbre correspondiente para el catalizador de Pt/SiO<sub>2</sub> al 4% de carga metálica.

En las figuras 21, 22, 23 y 24 se observan diversas imágenes digitalizadas de las partículas del catalizador bimetálico PtSn (20-80) al 4% de carga metálica soportado en sílice amorfa. En la tabla 10 se presentan las distancias interplanares experimentales, la probable fase química presente y el índice de Miller correspondiente.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Distancia experimental	PtSn	PtSn <sub>2</sub>	Pt	Índice de Miller
2.2577		2.268		(220)
2.5132	2.718			(002)
2.1887		2.268		(220)
2.16035		2.268		(220)
3.3139	3.55			(100)
2.8440	2.97			(101)
2.8669	2.97			(101)
3.5694	3.55			(100)
2.1400		2.268		(220)
3.6698		3.72		(111)
2.1435		2.268		(220)
2.8583	2.9718			(101)
2.2610			2.265	(111)

Tabla 10. Distancias interplanares experimentales y probables fases químicas para el catalizador de Pt-Sn (20-80)/SiO<sub>2</sub> al 4% de carga metálica.

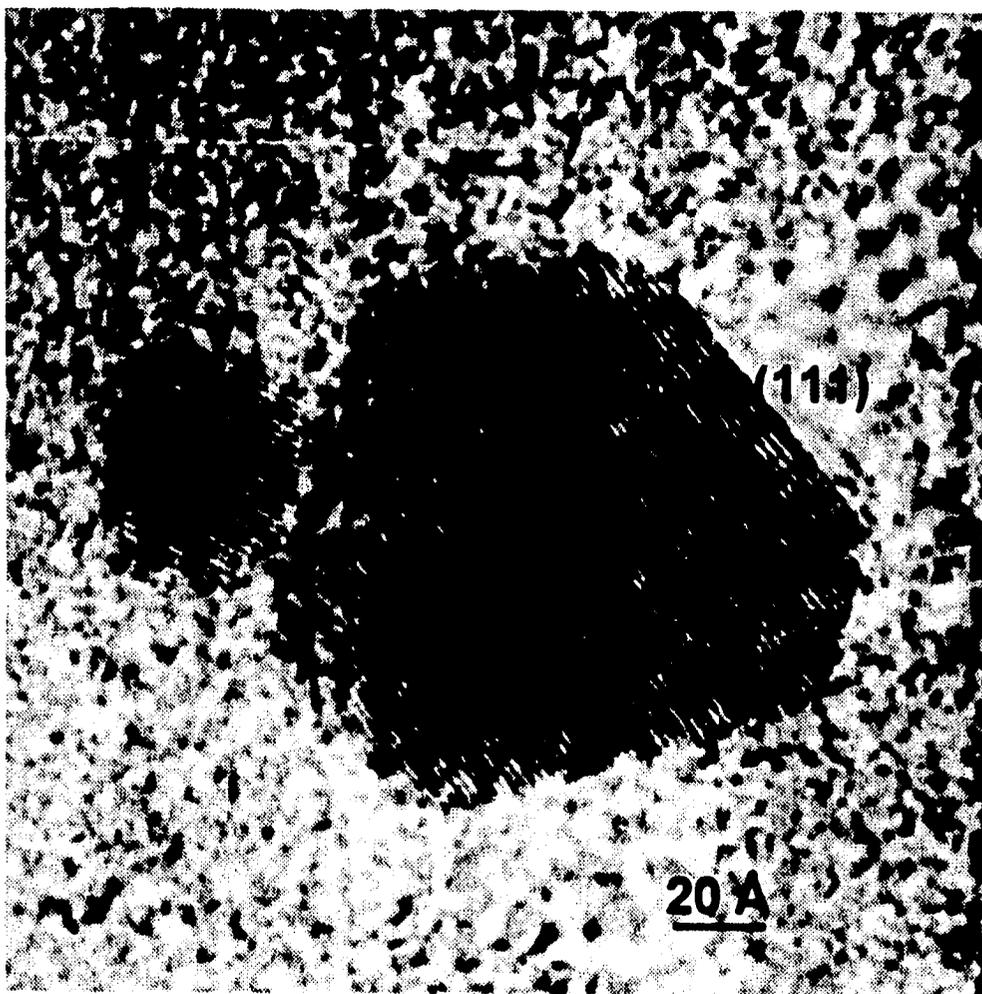
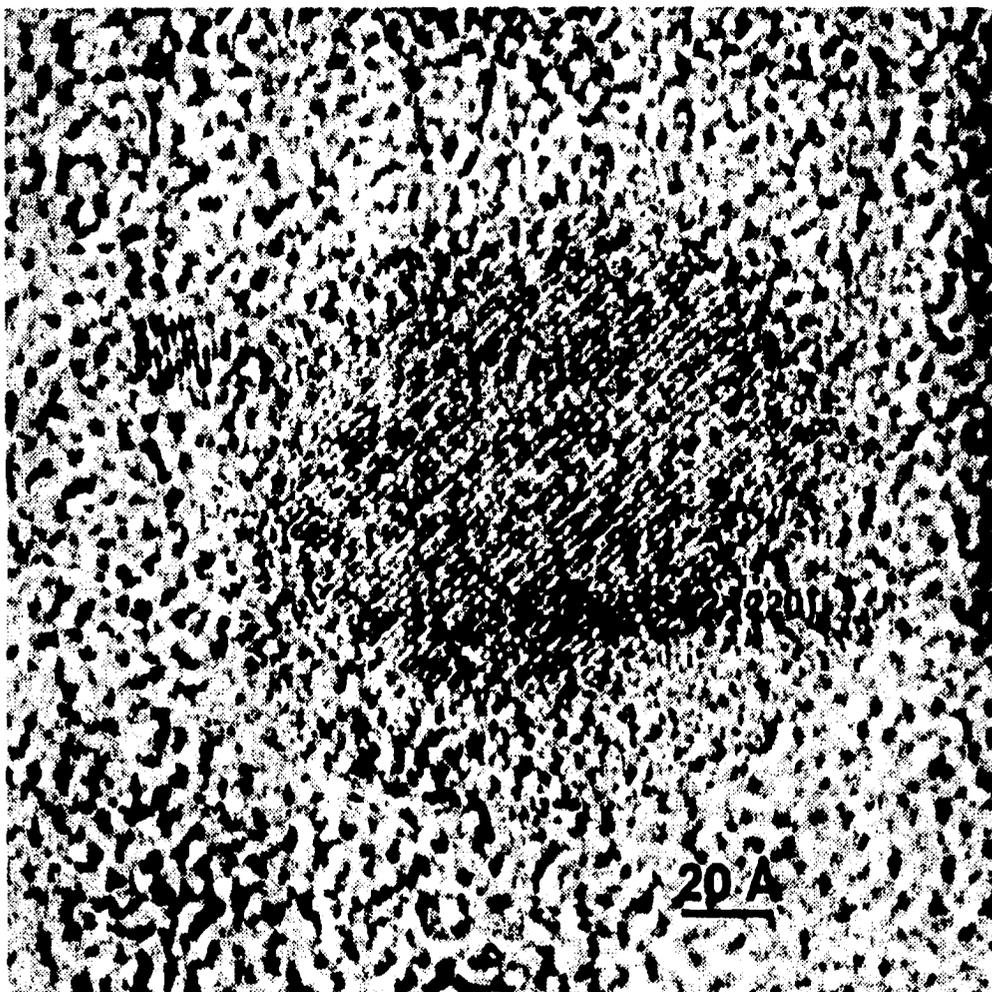
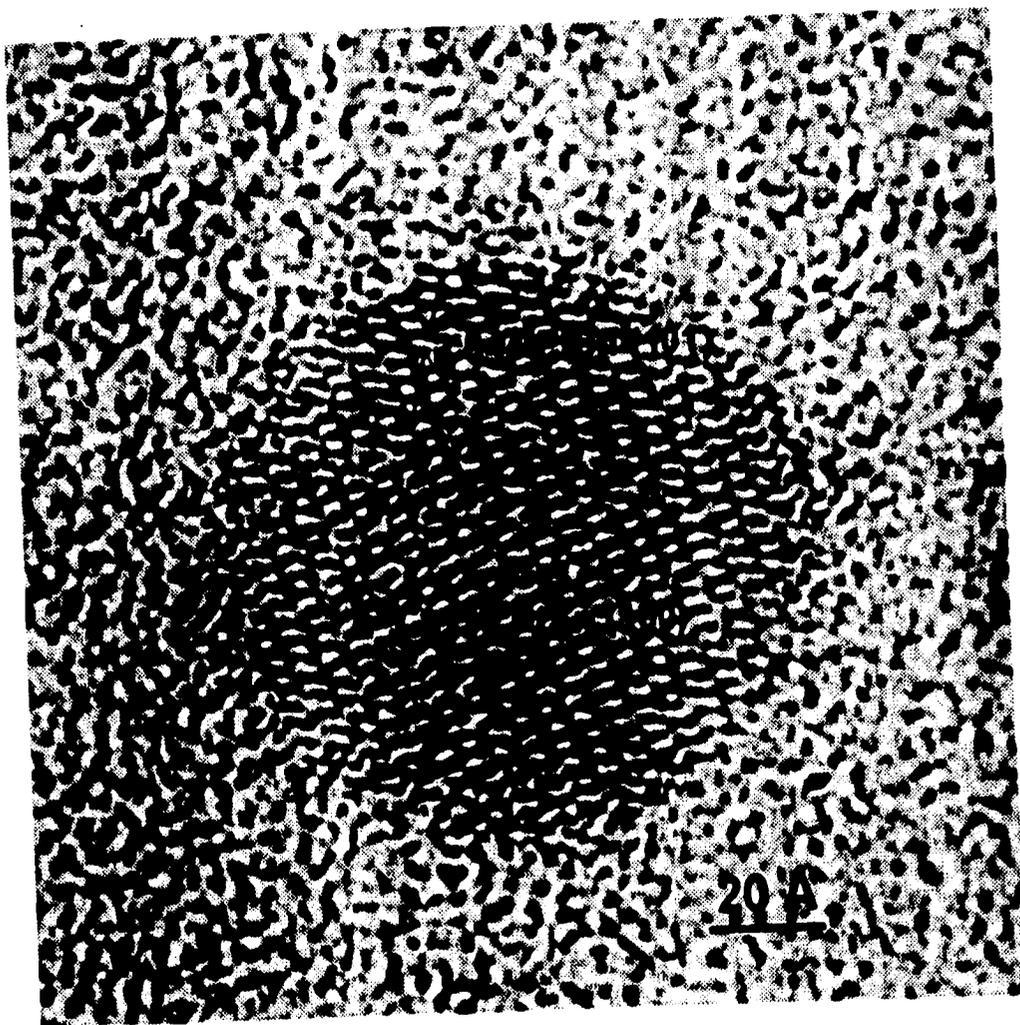


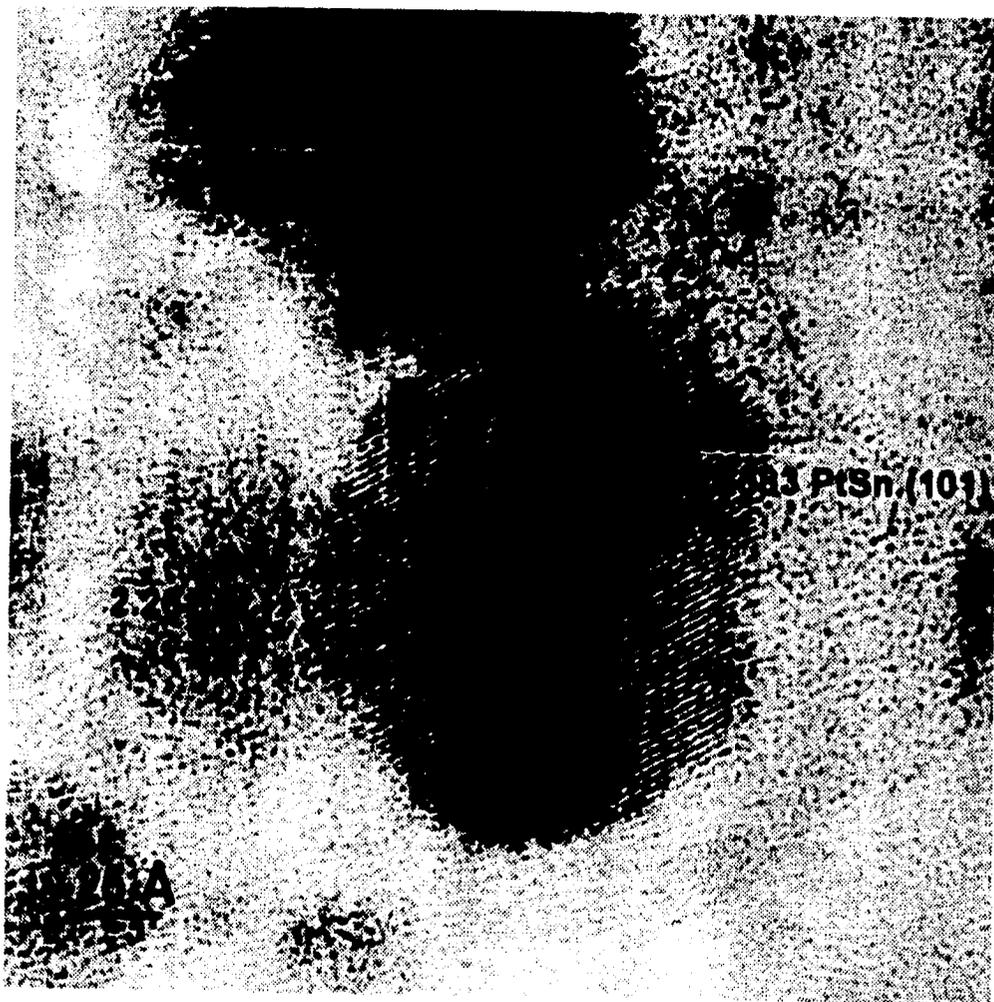
Figura 20. Imagen digitalizada del catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> al 4% de carga metálica.



**Figura 21. Imagen digitalizada del catalizador preparado por impregnación Pt-Sn (20-80) al 4% de carga metálica, soportado en sílice amorfa.**



**Figura 22.** Imagen digitalizada del catalizador Pt-Sn (20-80) al 4% de carga metálica, soportado en sílice. Se observa una superestructura.



**Figura 23. Imagen de HREM digitalizada del mismo catalizador bimetalico Pt-Sn (20-80) soportado en sílice.**

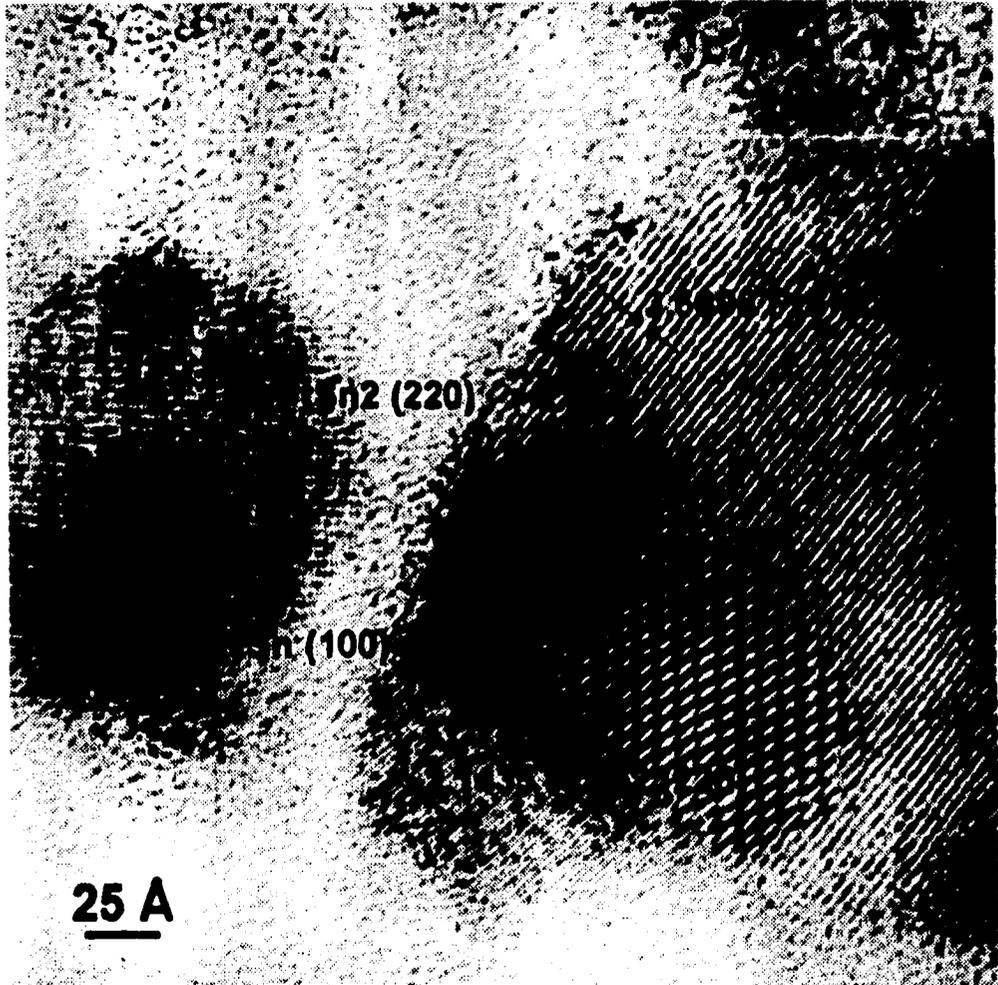


Figura 24. Imagen digitalizada del catalizador bimetalico Pt-Sn (20-80) al 4% de carga metálica. Se observa una estructura de Moiré por la superposición de dos cristales.

### IV.3 Difracción de Rayos X.

Las figuras 25, 26, 27 y 28 muestran los difractogramas de las series de catalizadores soportados. En la serie número 1 se aprecian varios picos bien definidos, lo cual nos indica la existencia de cristales metálicos y binetálicos mayores de 50Å. Las fases presentes son:

Difractograma	Catalizador	Pt	PtSn	PtSn <sub>2</sub>	Sn
1	Pt	*			
2	PtSn (20-80)		*	*	
3	PtSn (50-50)	*	*		
4	PtSn (80-20)	*			*
5	Sn				*

Tabla 11. Fases químicas detectadas por rayos X para la serie 1 soportada en sílice amorfa al 4% de carga metálica.

Para las serie 2, 3 y 4 sólo se observan los espectros de los soportes correspondientes SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. En la tabla siguiente se muestra el número del difractograma y el catalizador al que corresponde. En los difractogramas no se detectan fases metálicas por lo que suponemos la existencia de tamaños de partícula alrededor de 50Å, lo cual nos indica una buena dispersión de los cristales.

Difractograma	Serie 2	Serie 3	Serie 4
1	Pt 1%	Pt 1%	TiO <sub>2</sub>
2	Pt-Sn 1%	Pt-Sn 1%	Pt 1%
3	Pt-Sn 2.5%	Pt-Sn 2.5%	Pt-Sn 1%
4	Sn 1%	Sn 1%	Pt-Sn 2.5%
5			Sn 1%

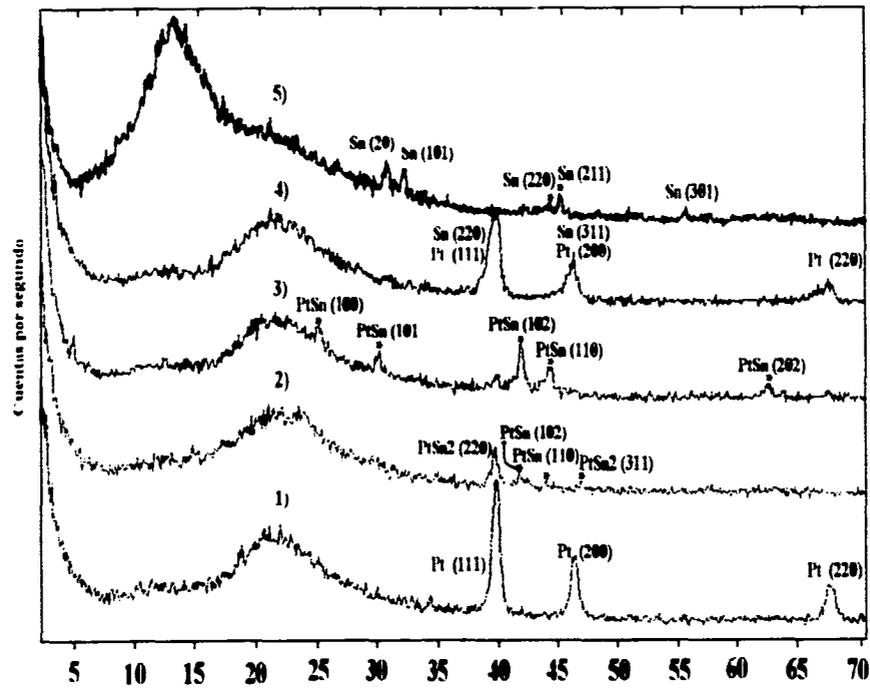


Figura 25. Difractograma de rayos-X de la serie 1 soportada en  $\text{SiO}_2$

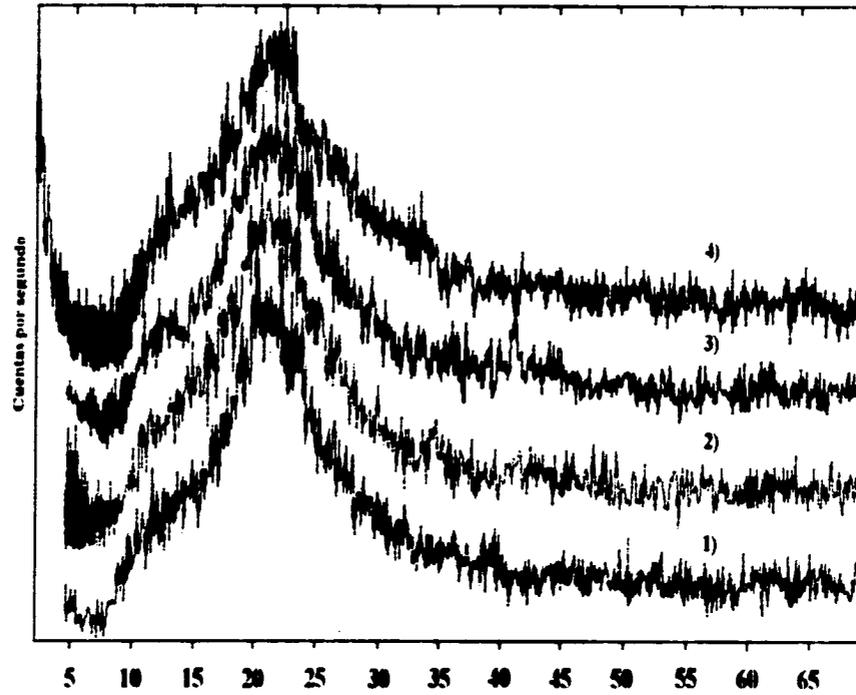


Figura 26. Difractograma de rayos-X de la serie 2 soportada en  $\text{SiO}_2$

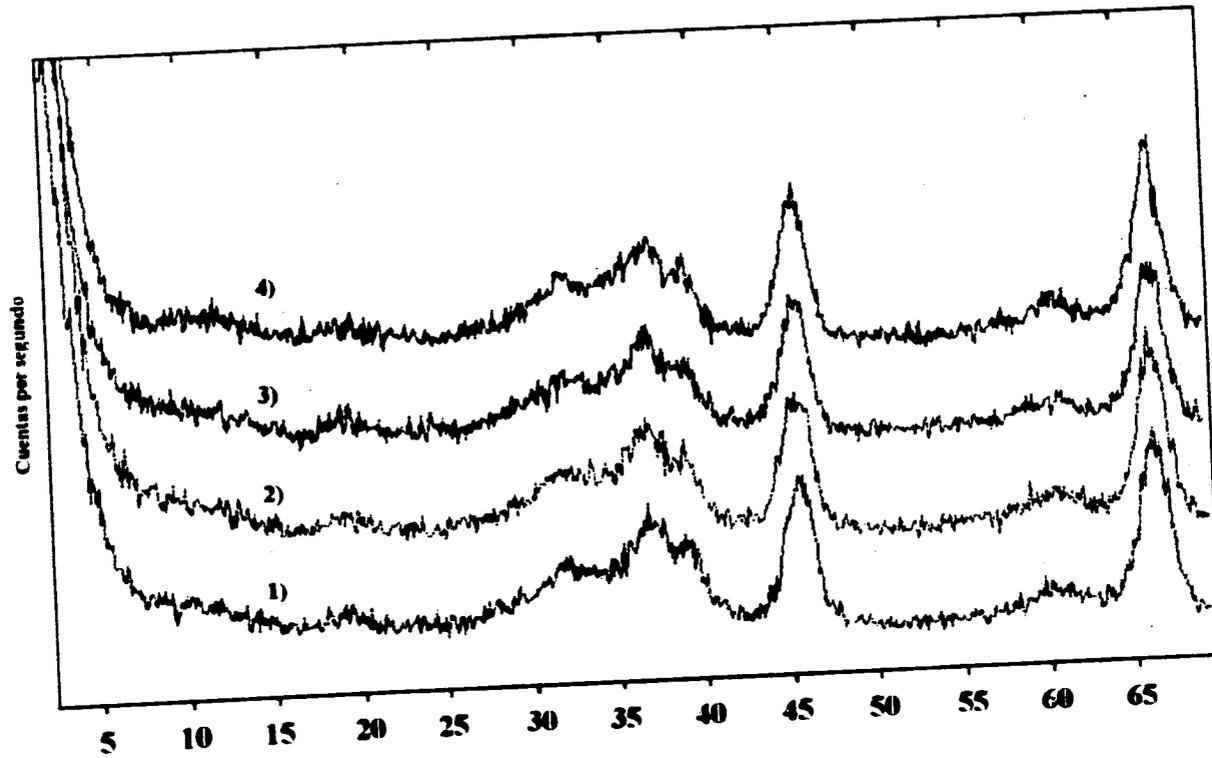


Figura 27. Difractograma de rayos-X de la serie 3 soportada en  $\text{Al}_2\text{O}_3$

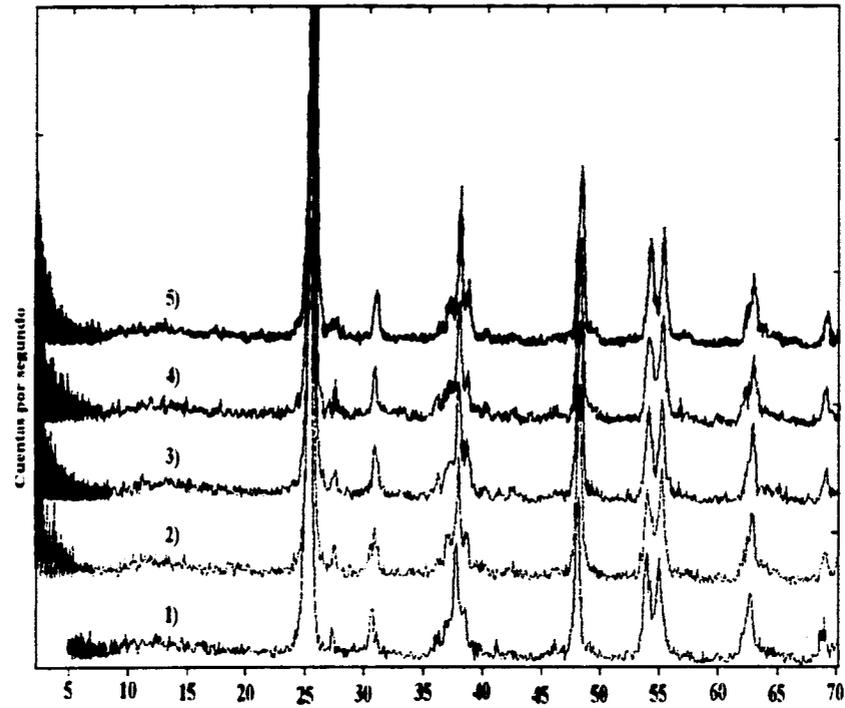


Figura 28. Difractograma de rayos-X de la serie 4 soportada en  $\text{TiO}_2$

#### IV.4 Actividad Catalítica.

Con los datos obtenidos experimentalmente de la reacción de hidrogenación de benceno se puede calcular la velocidad de reacción y la energía de activación para cada catalizador.

##### IV.4.1 Cálculo de Velocidad de Reacción.

Cuando el reactor alcanza las condiciones de estado estacionario se determina el porcentaje de conversión total a una temperatura específica. Con estos valores y conociendo la presión de vapor del benceno y la masa del catalizador se procede a calcular la velocidad de reacción, la cual se expresa como el número de moléculas que reaccionan por segundo en una unidad de superficie. La ecuación que permite calcular la velocidad de reacción para reactores de tipo diferencial es:

$$r' = \frac{F}{22400} \times \frac{P}{760} \times \frac{273}{K} \times \frac{1000}{M} \times \frac{\%C}{100} \quad (10)$$

En donde:

F= Flujo de reactivos (ml/seg).

P= Presión de vapor del benceno (mmHg).

T= Temperatura de reacción (K).

M= Masa del catalizador en el reactor (mg).

%C= Porcentaje de conversión total.

El valor de la velocidad de reacción está expresado en:

$$r' = \text{moles de reactivos} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \text{ de catalizador}$$

A continuación se presentan los porcentajes de conversión, a diferentes temperaturas en la reacción de hidrogenación de benceno para las cuatro series de catalizadores soportados.

## SERIE No.1

Catalizadores soportados en  $\text{SiO}_2$  al 4% de carga metálica.

Catalizador:	50 °C	100 °C	150 °C
Pt	1.437	11.12	38.57
PtSn (20-80)	0.068	0.071	0.078
PtSn (50-50)	0.051	0.051	0.056
PtSn (80-20)	0.069	0.082	0.130

Tabla 12. Porcentajes de conversión de benceno a ciclohexano a diferentes temperaturas.

## SERIE No.2

Catalizadores soportados en  $\text{SiO}_2$ .

Catalizador:	50 °C	100 °C	150 °C
Pt 1%	0.155	1.1745	5.6725
PtSn 1%	0.036	0.037	0.043

Tabla 13. Porcentajes de conversión de benceno a ciclohexano a diferentes temperaturas.

## SERIE No.3

Catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Catalizador:	50 °C	100 °C	150 °C
Pt 1%	2.883	16.172	65.32
PtSn 1%	0.172	0.9293	5.2233

Tabla 14. Porcentajes de conversión de benceno a ciclohexano a diferentes temperaturas.

## SERIE No.4

Catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>

Catalizador:	50 °C	100 °C	150 °C
Pt 1%	1.366	11.43	60.818
PtSn 1%	0.032	0.032	0.041

Tabla 15. Porcentajes de conversión de benceno a ciclohexano a diferentes temperaturas.

Catalizadores bimetalicos soportados al 2.5% en carga metálica.

Catalizador:	50 °C	100 °C	150 °C
PtSn/SiO <sub>2</sub>	0.040	0.041	0.047
PtSn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.054	0.136	0.3025
PtSn/TiO <sub>2</sub>	0.022	0.022	0.023

Tabla 16. Porcentajes de conversión de benceno a ciclohexano a diferentes temperaturas.

## IV.4.2 Cálculo de Energía de Activación.

Para el cálculo de la energía de activación, se hace uso de la ecuación de Arrhenius, que relaciona la constante de velocidad,  $k$ , con la temperatura absoluta de reacción (K):

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (11)$$

A= Factor de frecuencia.

E<sub>a</sub>= Energía de activación.

R= Constante de los gases (cal/mol K)

El valor de  $E_a$  se calcula representando el  $\ln k$  frente al inverso de la temperatura absoluta. La pendiente de la recta, linealizada previamente por el método de mínimos cuadrados, corresponde a  $E_a/R$ .

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Podemos observar en la figura 29 los diagramas de Arrhenius para catalizadores soportados en la hidrogenación de benceno. En la figura 30 se muestra el trazo para el porcentaje de conversión vs.  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Los valores de velocidad y energía de activación para los catalizadores preparados por métodos convencionales se resumen en la tabla 17.

#### REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE BENCENO A $100^{\circ}\text{C}$

Catalizador:	% Conversión	Velocidad ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$E_a$ ( $\text{kcal} \cdot \text{gmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
<b>Pt/SiO<sub>2</sub> 1% (*)</b>	1.17	3.6712E-7	8.869
<b>Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1%</b>	16.17	4.8112E-6	10.489
<b>Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1%</b>	0.929	2.7647E-7	8.502
<b>Pt/TiO<sub>2</sub> 1% (*)</b>	11.43	3.4000E-6	11.156

Tabla 17. Valores de velocidad y energía de activación para catalizadores soportados con carga metálica de 1% en peso.

(\*) Los valores de PtSn no se presentan porque fueron inactivos (ver tablas 13, 15 y 16).

## REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE BENCENO A 100°C

Catalizador:	% Conversión	Velocidad ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Ea ( $\text{kcal} \cdot \text{gmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
<b>Pt/SiO<sub>2</sub> 4% (*)</b>	11.12	2.9984E-6	9.198
<b>Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2.5%</b>	0.136	4.0460E-8	4.019

Tabla 18. Valores de velocidad y energía de activación para catalizadores soportados con carga metálica diferente.

(\*) Los valores de PtSn no se presentan porque fueron inactivos (ver tabla 12).

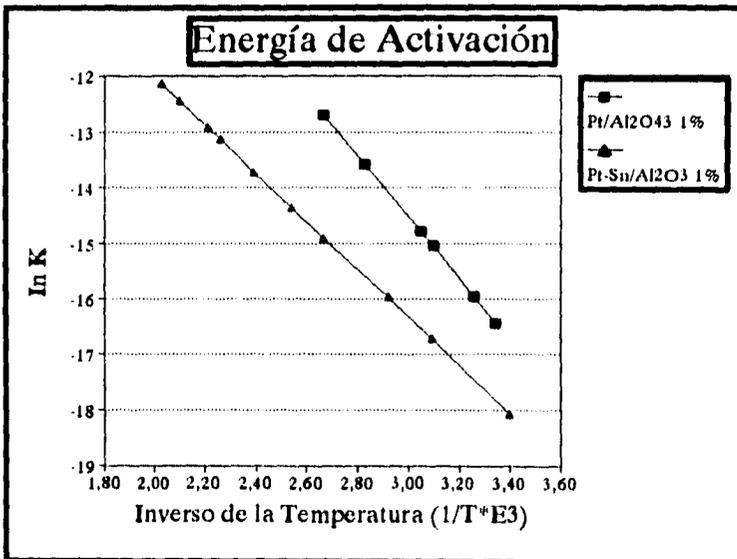
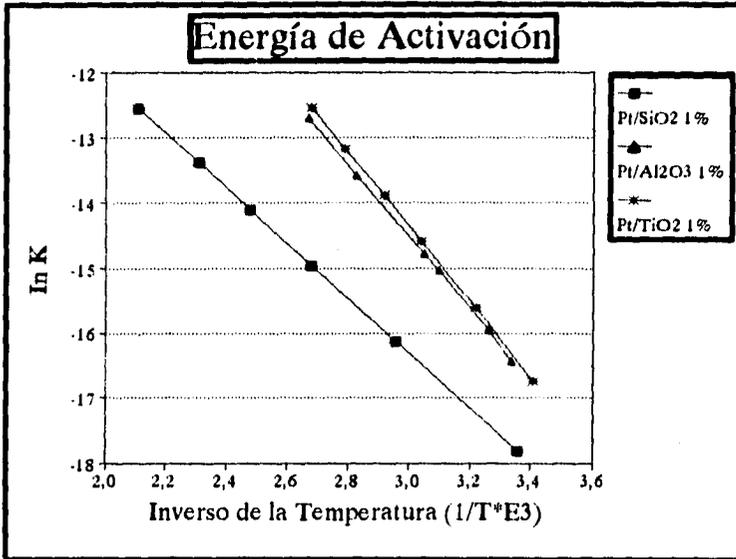


Figura 29 Diagramas de Arrhenius para catalizadores soportados.

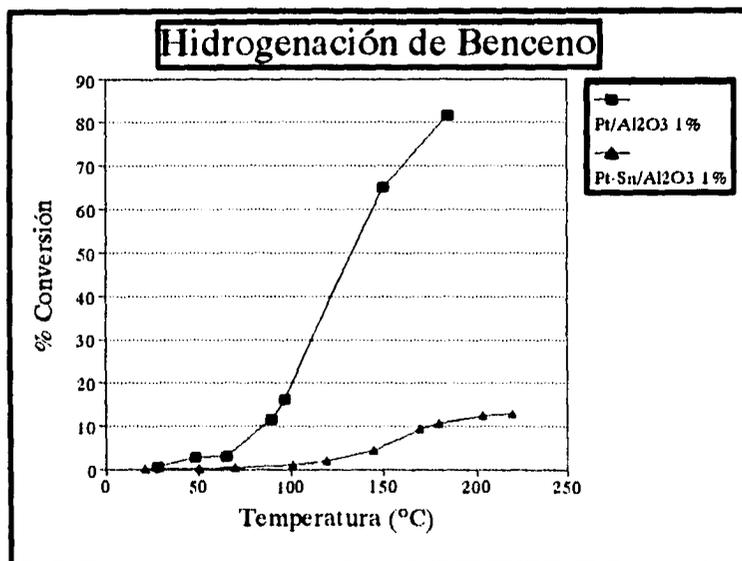
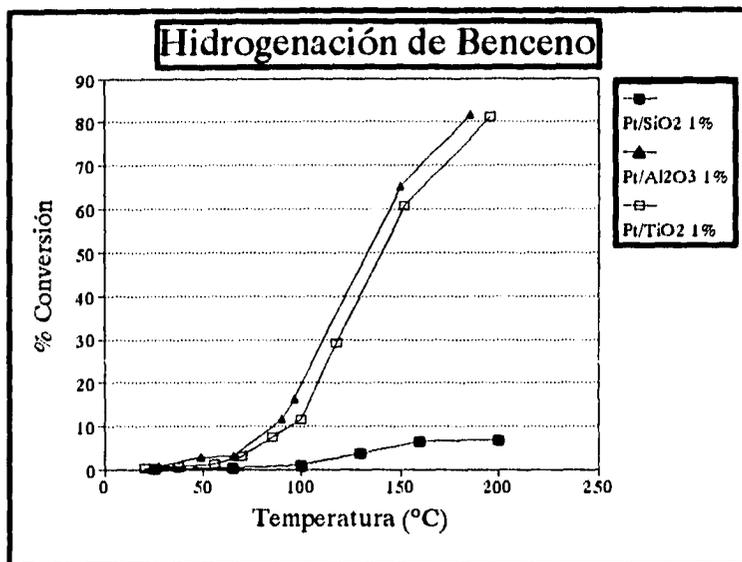


Figura 30. Diagramas de porcentaje de conversión vs temperatura (°C).

## CAPÍTULO V

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el capítulo anterior se presentaron los resultados obtenidos con cada técnica utilizada en el desarrollo de este trabajo. En este capítulo se presenta la discusión de los resultados que nos permitan alcanzar ciertas conclusiones.

#### V.1 Microscopía electrónica de transmisión.

En primer lugar consideraremos los resultados de tamaño de partícula para las cuatro series de catalizadores. En general lo que se observa es que un mayor tamaño de partícula se favorece cuando se tiene sólo Pt y que este tamaño de partícula disminuye al añadir el Sn, lo cual se puede observar en la tabla 3. En la tabla 4, 5 y 7 se observa la misma tendencia, lo cual significa que de alguna manera el Sn provoca una mayor dispersión de las partículas bimetalicas. En la tabla 6 el resultado se invierte, lo cual se puede deber a que la titania afecta el crecimiento de la partícula o a una interacción entre los metales y el soporte.

En las imágenes de campo claro (figura 8) podemos observar que las partículas del catalizador al 4% en peso de carga metálica soportadas en sílice se presentan facetadas en algunos casos, esto es, presentan planos cristalinos bien definidos y en otros casos se presentan con una forma irregular. Esto es válido en general para los catalizadores bimetalicos y los catalizadores monometalicos.

En los catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>, que se muestran en la figura 8 las partículas del catalizador de Pt se presentan más facetadas que las de los catalizadores bimetalicos y el monometalico de Sn.

En la figura 9 podemos observar los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cabe mencionar que la observación de estos catalizadores se dificulta debido al contraste que presenta la alúmina. En este caso se hacen secuencias de desenfoque y se utilizan técnicas de campo oscuro para diferenciar las partículas del soporte. En la figura 10 se observan las partículas soportadas en  $\text{TiO}_2$ . En estas imágenes se observan los cristales grandes de titania y los pequeños cristalitas bimetalicos y monometalicos adheridos a estos últimos.

Los histogramas que muestran las diversas distribuciones del tamaño de partícula se presentan en las figuras 11, 12, 13, 14 y 15. En general para la serie con carga metálica al 4% se presentan distribuciones bimodales, es decir, se presentan dos intervalos para el tamaño de partícula; en estas series la distribución de partículas resulta heterogénea pues encontramos partículas de 20 Å a 350 Å.

Las figuras 12, 13 y 14 se presentan los histogramas de los catalizadores soportados al 1% de carga metálica. En general las distribuciones son de tipo unimodal, sólo se presenta un máximo para el tamaño de partícula. Al analizar la distribución del tamaño de partícula para cada serie de catalizadores, notamos que cuando el soporte es sílice amorfa, el intervalo de distribución es mayor (20 a 130 Å aproximadamente) que cuando utilizamos alúmina o titania (20 a 80 Å aproximadamente); con esta observación podemos mencionar que existe cualitativamente, una mejor dispersión del metal cuando utilizamos alúmina y titania.

## **V.2 Microscopía electrónica de alta resolución.**

De los resultados de HREM podemos obtener información que por otras técnicas es difícil de conseguir, en particular, para cúmulos metálicos y bimetalicos diluidos como es el caso de catalizadores metálicos soportados.

### **V.2.1 Catalizador Modelo.**

En el caso del catalizador modelo podemos observar formas de capa-coraza (core-shell) en la mayoría de las partículas, lo cual implica una segregación de alguno de los metales a la superficie de las partículas. Se midieron los parámetros de red de la figura 16. La coraza corresponde a Pt y en la zona de contraste más bajo no se pudo determinar la fase al no presentar resolución de red. En la figura 17 se observan dos partículas: la de la derecha, presenta dos zonas de contraste diferente: la zona de contraste más oscuro, que se midió, corresponde a la fase Pt y la zona externa corresponde a Sn. En la partícula de la izquierda la fase que medimos corresponde a PtSn<sub>4</sub>. Las estructuras típicas de capa-coraza se presentan en las figuras 18 y 19. En la primera partícula la zona interna corresponde a la fase bimetalica de PtSn y al medir la capa externa se determinó la fase metálica de Sn. Igualmente se identificaron las mismas fases para la figura 19.

Las fases que se pudieron detectar en el catalizador "modelo" al medir los parámetros de red se presentan en la tabla 18 y son: Pt, Sn, PtSn, PtSn<sub>4</sub> y Pt<sub>3</sub>Sn. Cabe mencionar en esta parte que los parámetros de red en algunos casos son muy parecidos por lo que la determinación de la fase química es difícil de obtener.

### **V.2.2 Catalizador Preparado por técnicas convencionales.**

En la figura 20 se presenta una imagen de una partícula del catalizador monometálico de Pt preparado por el método de impregnación, la partícula aparece bien facetada y se midió el plano cristalino que correspondió a Pt 2.26Å plano (111). En la figura 21 se presenta la imagen del catalizador real bimetalico Pt-Sn (20-80) en sílice con 4% en carga metálica. La imagen de esta partícula es similar a la imagen del modelo se presenta un contraste de capa-coraza (core-shell) en donde la parte interna corresponde a PtSn<sub>2</sub>, la parte externa no presenta resolución de red.

En la figura 22 se observa una partícula que presenta una estructura con un arreglo atómico ordenado y un parámetro de red que corresponde a la fase bimetálica PtSn. La figura 23 presenta una partícula con forma irregular y con un parámetro de red bien definido que por medio de digitalización de imágenes correspondió a la fase bimetálica PtSn. Finalmente en la figura 24 se presenta una imagen caracterizada por una estructura de tipo Moiré, que se debe al traslape entre dos cristalitas con diferente parámetro de red o con el mismo parámetro pero con un ángulo de inclinación de un cristal con respecto a otro. En la zona superior la fase correspondiente es PtSn<sub>2</sub> con la orientación (111) y en la zona inferior se presenta la misma fase orientada en la dirección (220).

### V.3 Difracción de Rayos-X.

La información que podemos obtener por rayos-X son la orientación, estructura y fases químicas cristalinas presentes.

En la figura 25 se observa la serie de difractogramas de los catalizadores soportados en sílice con una carga metálica al 4%. Se aprecian algunos picos bien definidos, en cada uno de ellos se señala la fase a la cual corresponden y la orientación o plano cristalino preferente.

El difractograma de la serie 2 soportada en SiO<sub>2</sub> al 1% (figura 26) muestra patrones característicos de una sustancia amorfa puesto que no se define ningún pico en los difractogramas, lo cual se explica debido a que el tamaño de partícula es menor o igual a 50Å, como se observa en la distribución de tamaño de la figura 12.

En los difractogramas de la serie 3 soportada en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 1% (figura 27) aparecen los picos característicos de la alúmina sin aparecer ningún pico correspondiente a un catalizador monometálico o bimetálico. Esto es la señal de la alúmina apantalla la contribución de las partículas metálicas pequeñas aunque cabe mencionar que el tamaño

de éstas está en el intervalo de 37 a 44 Å y por consiguiente son menores que 50 Å, rayos-X es poco sensible a este tamaño de partícula. De igual manera en los difractogramas de la serie 4 soportada en TiO<sub>2</sub> aparece el espectro característico de la titania.

#### V.4 Actividad catalítica.

En la etapa de medir actividad catalítica de los catalizadores, la hidrogenación de benceno es una reacción "modelo" a la que se le puede clasificar de fácil. Cuando se utiliza un metal altamente hidrogenante para esta reacción se detecta como único producto el ciclohexano lo que permite que su análisis sea sencillo. Con las determinaciones de actividad catalítica a diferentes temperaturas mostradas en las tablas 12 a 15 y utilizando la ecuación de Arrhenius se determinó la energía de activación para los catalizadores activos.

En las tablas 17 y 18 se presentan los resultados de % conversión, velocidad específica a 100°C y energía de activación para los catalizadores soportados. Los valores de la energía de activación para estos catalizadores están dentro del intervalo adecuado reportado en la literatura; en la figura 29 se observan los diagramas de Arrhenius para los catalizadores con carga metálica de 1% en peso.

En la figura 30 observamos que los catalizadores más activos son los de Pt soportados en alúmina y titania, la menor actividad se presenta cuando se soporta en sílice, por este comportamiento podemos concluir que existe una influencia del soporte en la actividad catalítica, se nota que con soportes que presentan acidez la actividad se favorece que cuando el soporte es inerte. Comparando los catalizadores de la serie 2 soportados en alúmina notamos que la actividad del catalizador bimetálico es menor comparada con la actividad del catalizador monometálico de Pt, esto se observa también en la tabla 14. Podemos comentar que al aumentar la cantidad de estaño disminuye la actividad, para

evitar este fenómeno se tendrá que encontrar la cantidad óptima de estaño para no disminuir bruscamente la actividad.

Basándonos en resultados comentados anteriormente y en los obtenidos en esta investigación, la adición de estaño afecta la actividad catalítica disminuyéndola en ciertas reacciones, pero la ventaja al adicionar un segundo metal es que incrementa el tiempo de vida del catalizador y disminuye la deposición de carbón en la superficie del mismo, con la ventaja de presentar un comportamiento de mayor estabilidad del sistema..

Para la serie I de los catalizadores soportados en sílice con carga metálica al 4% se observa que todos los catalizadores bimetalicos fueron inactivos. Los resultados de rayos-X mostraron la formación de fases bimetalicas aleadas a las cuales podemos atribuirles la inactividad para la hidrogenación de benceno. Para el caso particular del catalizador bimetalico Pt-Sn (80-20) se detectó Pt y Sn en fase metálica , la ausencia de actividad puede deberse al bloqueo de los potenciales sitios activos por el Sn.

## **CONCLUSIONES**

El estudio de los sistemas catalíticos desde el punto de vista de la investigación básica es fundamental, pues permiten el desarrollo y el mejoramiento de los mismos para que posteriormente tengan una aplicación práctica que permita mejorar la calidad y rentabilidad de los procesos químicos. Particularmente el estudio del sistema Pt-Sn resulta interesante debido a que se han publicado diversas investigaciones con resultados muy controvertidos. Uno de los objetivos de este trabajo es contribuir al entendimiento del comportamiento del sistema.

En el desarrollo del presente trabajo se realizó la preparación y caracterización de catalizadores monometálicos y bimetálicos de Pt, Sn y Pt-Sn, utilizando diferentes soportes (sílice, alúmina y titanía) observándose cambios en la morfología, distribución de tamaño de partícula, y en algunos casos, fue posible la identificación de las fases químicas presentes en estos sistemas.

Los resultados que se obtienen al soportar el sistema en sílice concuerdan con los reportados por Sexton, Völter, Meitzer, Srinivasan y Davis; concluimos que se presenta la formación de diversas especies aleadas de Pt y Sn dependiendo de la concentración de Sn presente y del área superficial del soporte, asimismo es importante mencionar que la técnica de preparación y los tratamientos térmicos son fundamentales para la formación de estas especies. Para el sistema soportado en alúmina no pudimos corroborar la presencia de las fases químicas por difracción de rayos-X, debido a que sólo se observa el espectro del soporte (alúmina), el trabajo de HREM es parte de un estudio posterior; por lo tanto sólo podemos analizar los resultados de actividad catalítica en la

reacción de hidrogenación de benceno, la actividad del catalizador de Pt es superior a la del catalizador bimetálico esto sugiere que de alguna manera el estaño influye en este decremento, con esta observación y apoyándonos en los resultados de Bacaud podemos concluir que existe la presencia de partículas aleadas que explican este decremento en la actividad catalítica y también se presentan otras especies (óxido de estaño) que dan estabilidad al sistema. Resultados similares se presentan con el catalizador soportado en titania.

Como se había mencionado con anterioridad, la reacción de hidrogenación de benceno es una reacción 'modelo' que ha sido estudiada muy frecuentemente. En los trabajos publicados encontramos dos afirmaciones opuestas; por un lado Aben [46] y colaboradores afirman que "la actividad por átomo de metal expuesto es independiente del tamaño de cristal y del soporte", resultados en contradicción con los anteriores son los reportados por Lin y Vanice [47] quienes afirman que "el tipo de soporte utilizado afecta la actividad específica incrementándose cuando se utilizan soportes ácidos" El análisis de los resultados obtenidos en este trabajo con los catalizadores de Pt al 1% en carga metálica nos lleva a concluir que si existe una influencia del soporte en la actividad y esto se observa en alumina y en titania (soportes ácidos) donde el comportamiento de la actividad es similar, en sílice (soporte inerte) se presenta un comportamiento totalmente diferente con una actividad menor.

Por otra parte, se preparó un catalizador modelo soportado en sílice, utilizando la técnica de evaporación de los metales al vacío; con la ayuda de HREM se identificaron especies metálicas de Pt, Sn y algunas bimetálicas, es importante destacar que la morfología predominante fueron estructuras del tipo 'core-shell', lo cual hace suponer la

existencia de una fase segregada a la superficie. En el desarrollo de investigaciones de superficies el uso de catalizadores modelo es de suma importancia pues con estos se pueden estudiar los cambios morfológicos y de fase al simular las condiciones a las cuales opera un proceso real. En un trabajo posterior se pretende someter a un proceso de oxidoreducción un modelo de este sistema.

En el desarrollo de la presente investigación, cabe destacar la importancia del uso de diversas técnicas tanto físicas como químicas para realizar el estudio y la caracterización de un sistema catalítico. Algunos resultados, como el tamaño de partícula para las series con carga metálica al 1%, se corroboraron utilizando MET y difracción de rayos-X.

Algunos de los resultados obtenidos están de acuerdo con los que se han obtenido en investigaciones previas y que fueron presentados en la revisión bibliográfica; para concluir este trabajo se pretende posteriormente realizar la HREM de los catalizadores soportados en alúmina y en titania para tratar de identificar las fases químicas presentes.

#### **REFERENCIAS:**

[46] Aben, P C., Platteeuw, J. C. and Stouthamer, B. "4th International Congress on Catalysis". Moscow, 1968.

[47] Lin., S. D. and Vannice., M. A. *J. Catal.* **143**, 539-553 (1993).

## APÉNDICE

Tabla de Propiedades físicas y químicas de los metales Pt y Sn.

<b>Propiedad</b>	<b>Pt</b>	<b>Sn</b>
<b>Peso Fórmula</b>	195.23	118.70
<b>Número atómico</b>	78	50
<b>Radio metálico</b>	139	158
<b>Radio iónico</b>	83 (4+)	76.5 (4+)
<b>Radio máximo</b>	122	124
<b>Electronegatividad (Pauling)</b>	1.44	1.72
<b>Potencial de ionización (MJ/mol)</b>	0.87	0.709
<b>Color</b>	metálico	metálico plateado
<b>Forma cristalina</b>	cúbico	tetragonal
<b>Densidad a 20°C (g/cm<sup>3</sup>)</b>	21.45	7.28
<b>Punto de fusión (°C)</b>	1773.15	231.8
<b>Punto de ebullición (°C)</b>	4400	2270
<b>Conductividad térmica (W/cm·K)</b>	0.716	0.668
<b>Calor de fusión (cal/mol)</b>	4700	1720
<b>Calor de vaporización (cal/mol)</b>	107000	68000

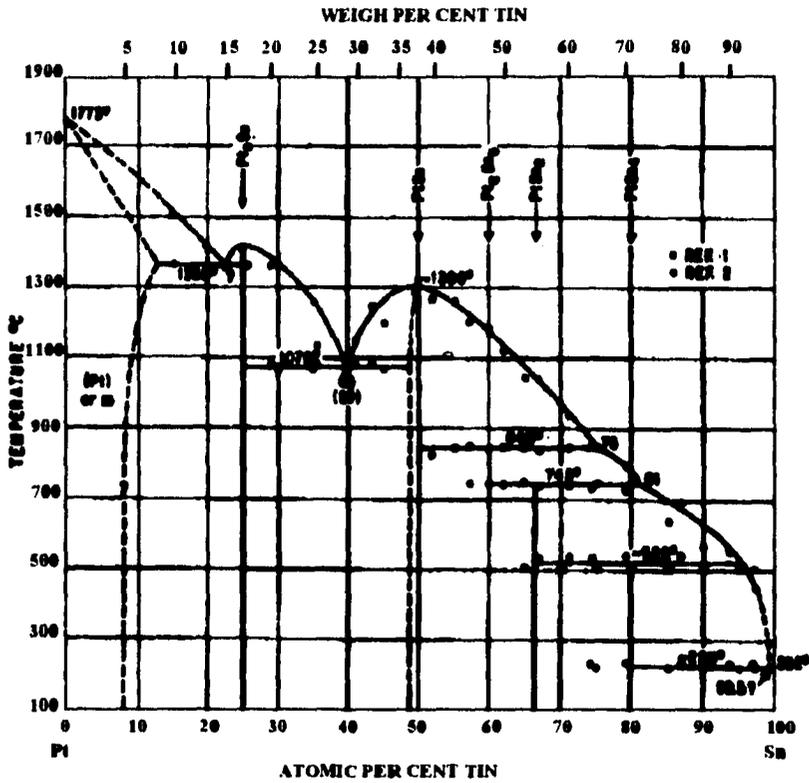


Diagrama de fases del sistema Pt-Sn.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Adkins, S., and Davis, B., *J. Catal.* **89**, 371-379 (1984).
- [2] Arenas, J.A. *Tesis de Maestría IFUNAM* 1994.
- [3] Bacaud, R., Bussière, P., and Figueras, F., *J. Catal.* **69**, 399-409 (1981).
- [4] Bacaud, R., Bussière, P. and Figueras, F., *J. Catal.* **69**, 399-409 (1981).
- [5] Balakrishnan, K. and Schwank, J., *J. Catal.* **127**, 287-306 (1991).
- [6] Balakrishnan, K. and Schwank, J., *J. Catal.* **132**, 451-464 (1991).
- [7] Balakrishnan, K. and Schwank, J., *J. Catal.* **138**, 491-499 (1992).
- [8] Beltramini, J., and Trimm, D.L., *Appl. Catal.* **32**, 71-83 (1987).
- [9] Beltramini, J., and Trimm, D.L., *Appl. Catal.* **31**, 113-118 (1987).
- [10] Blanco, J. Linarte, R. *"Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones"*. 1ª Edición. Ed. Trillas. México. 1976.
- [11] Burch, R., *J. Catal.* **71**, 348-359 (1981).
- [12] Chojnacki, T.P. and Schmidt, L.D., *J. Catal.* **129**, 473-485 (1991).
- [13] Cruz, G. D. *"Estructura atómica. Un enfoque químico."* 1ª Edición. Ed. Fondo Educativo Interamericano. México. 1986.
- [14] Delannay, F. *"Characterization of Heterogeneous Catalysts"*. Ed. Heinz-Dekker. USA. 1994.
- [15] Edington, F. *"Practical Electron Microscopy"*. UK. 1985.
- [16] Fuentes, S. y Díaz, G. *"Catalizadores. ¿La piedra filosofal del siglo XX?"*. Ed FCE. México, 1988.
- [17] Gardner, S., Hoflund, G., Davidson, M. and Schryer, D., *J. Catal.* **115**, 132-137 (1989).

- [18] Gómez, R., Bertin, V., Bosch, P., Lopez, T., Del Angel, P. and Schifter, I., *Catal. Lett.* **21**, 309-320 (1993).
- [19] Handy, B.E., Dumesic, J.A., Sherwood, R.D. and Baker, R.T., *J. Catal.* **124**, 160-182 (1990).
- [20] Hansen, M. "*Constitution of Binary Alloys*". Ed. McGraw-Hill. U.S.A. 1958.
- [21] Hobson, M.C., Goresch, S.L. and Khare, G.P., *J. Catal.* **142**, 641-654 (1993).
- [22] Krivanek, O. "*High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*". Ed. Oxford University Press. 1988.
- [23] Lange, N.A. "*Manual de Química*". Ed McGraw-Hill. Tomo I. 13a. Edición. México. 1988.
- [24] Li, Y.X., Stencel, M. and Davies B.H., *Appl. Catal.* **64**, 71-81 (1990).
- [25] Li, Y.X. and Klabunde K.J., *J. Catal.* **126**, 173-186 (1990).
- [26] Lieske, H., and Vöhter, J., *J. Catal.* **90**, 96-105 (1984).
- [27] Lopez, T., Asomoza, M. and Gomez, R., *Mater. Lett.* **19**, 193-198 (1994).
- [28] Lopez, T., Asomoza, M. and Gomez, R., *Mater. Lett.* **19**, 199-206 (1994).
- [29] Medina, C.A. *Tests de Maestría*. UAM-I. 1986.
- [30] Meitzner, G., Via, G.H., Lytle, F.W., Fung, S.C. and Sinfelt, J. H. *J. Phys. Chem.* **92**, 2925-2932 (1988).
- [31] Perry, R.H. "*Biblioteca del Ingeniero Químico*". Ed McGraw-Hill. Tomo I. 5a. Edición. México. 1986.
- [32] Rajeshwer, D., Basrur, A.G., Gokak, D.T. and Krishnamurthy, K.R., *J. Catal.* **150**, 135-142 (1994).
- [33] Satterfield, Ch. N. "*Heterogeneous Catalysis in Practice*". Ed. McGraw-Hill. USA. 1980.
- [34] Seminar of ASM. "*Thin Films*". Ed. ASM. U.S.A. 1964. p.p 2-10.

---

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

---

- [35] Sexton, B. A., Hughes, A.E., and Foger, K., *J. Catal.* **88**, 466-477 (1984).
- [36] Smith, J.M. "*Ingeniería de la Cinética Química*". Ed. CECSA. México. 1990.
- [37] Sparks, D.E., Srinivasan, R. and Davis, B.H., *J. Mol. Catal.* **88**, 359-376 (1994).
- [38] Srinivasan, R., De Angelis, R.J. and Davis, B.H., *J. Catal.* **106**, 449-457 (1987).
- [39] Srinivasan, R., Rice, L.A. and Davis, B.H., *J. Catal.* **129**, 257-268 (1991).
- [40] Srinivasan, R. and Davis, B.H., *Appl. Catal.* **87**, 45-67 (1992).
- [41] Srinivasan, R., Sharma, R., Su, S. and Davis, B.H., *Catal. Today*, **21**, 83-99 (1994).
- [42] Srinivasan, R. and Davis, B.H., *J. Mol. Catal.* **88**, 343-358 (1994).
- [43] Unger, W., Lietz, G., Lieske, H. and Völter, J., *Appl. Surf. Sci.* **45**, 29-35 (1990).
- [44] Vázquez, A. *Tesis de Maestría*. IFUNAM 1985.
- [45] Völter, J., Lietz, G., Uhlemann, M., and Hermann, M., *J. Catal.* **68**, 42-50 (1981).
- [46] Weishen, Y., Liwu, L., Yining, Fan. and Jingling, Z., *Catal. Lett.* **12**, 267-276 (1992).