

## PROPIEDADES ACIDAS DE LOS CATALIZADORES DE Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PREPARADOS POR SOL-GEL

### ACIDIC PROPERTIES OF Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SOL-GEL PREPARED CATALYSTS

R. Silva-Rodrigo<sup>1\*</sup>, T. López-Goerne<sup>2</sup>, V. Bertin-Mardel<sup>2</sup>, R. Gómez-Romero<sup>2</sup> y P. Salas-Castillo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de CD. Madero, División de Estudios de Posgrado e Investigación Juventino Rosas y Jesús Urueta S/n Col. Los Mangos, 89440, CD. Madero, Tamaulipas, México.

<sup>2</sup>Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Depto. de I. P. H., <sup>3</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, SGTI, Gerencia de Catalizadores

Recibido 23 Noviembre 2004; Aceptado 20 Enero 2005

#### Resumen

Se estudian las propiedades ácidas de los catalizadores sol-gel Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Preparados por cogelación del tri-sec-butoxido de aluminio y tetrabutilo de estaño, tetra-ter-amil-óxido de estaño o tetracloruro de estaño. Se usaron soluciones acuosas de platino para la impregnación. Los resultados muestran que el área específica y la acidez de los catalizadores se modifico por el uso de precursores metálicos. Los sólidos preparados con tetrabutilo de estaño son los catalizadores que mostraron alta actividad en la descomposición del isopropanol.

*Palabras clave:* propiedades ácidas, catalizadores sol-gel de Pt-Sn, descomposición de isopropanol.

#### Abstract

The acid properties in sol-gel catalysts were studied. Tin-alumina catalysts were prepared by cogelation of aluminium tri-sec-butoxide and tetra-butyltin, tetra-ter-amil-oxide tin or tin tetrachloride. Aqueous platinum solutions were used for impregnation. The results shown that the specific surface area and the acidity of the catalysts were only alightly modified by the metal precursors used. The solids prepared with tetrabutyltin showed a high activity in isopropanol descomposition.

*keywords:* acid properties, Pt-Sn sol-gel catalysts, isopropanol descomposition.

### 1. Introducción

Muchas publicaciones han surgido actualmente sobre catalizadores de platino-estaño, a raíz que de su aplicación dentro del proceso de reformación de naftas, estos se utilizan en sistemas de regeneración continua y son de los catalizadores más prometedores para la producción de gasolinas de alta calidad. La reformación requiere de catalizadores soportados sobre alúmina, el papel del estaño en los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aún no esta bien definido. Palazov y col. (1987), hablan de las modificaciones en las propiedades del platino, así como de la posible formación de la aleación Pt-Sn. Sin embargo recientemente Davis (1993)

relaciona el papel del estaño a la formación de agregados de aluminatos de estaño, los cuales modifican las propiedades de la alúmina, y de aquí su acidez. Esto tiene mucho que ver con el método de preparación empleado y uno de estos es el método sol-gel según Gómez y col. (1992) reportan con su uso el mejoramiento de la selectividad en ciertas reacciones, considerándolo un método prometedor para el mejoramiento de los catalizadores de reformación.

En el presente trabajo se utiliza el método sol-gel en la preparación de catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y se estudian sus propiedades ácidas.

\*Autor para la correspondencia: E-mail: [rebsilva@hotmail.com](mailto:rebsilva@hotmail.com)  
Tel/Fax (83) 32158544

## 2. Metodología

### 2.1 Síntesis

Se preparó una alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$ ) como material de referencia por el método sol-gel. Los catalizadores de  $\text{SnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  se prepararon por coagulación del tri-sec-butóxido de aluminio, empleando como precursores de estaño: tetrabutilo de estaño

(Sn-I), tetracloruro de estaño (Sn-II) y tetra-ter-amilóxido de estaño (Sn-III), según Gómez y col. (1996). Una solución de ácido hexacloroplatínico se usó para la impregnación de estos siguiendo el procedimiento y tratamientos por Gómez y col (1997). Los contenidos de platino y estaño se calcularon para obtener 0.3% en peso.

Tabla 1. Propiedades de los Catalizadores de Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Catalizador	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Dp (Å)	Vp (cc/g)	Acidez ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ )	Acidez/Area ( $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{SG}$	256	108	0.59	254	0.99
Pt-Sn-I	265	61	0.40	235	0.88
Pt-Sn-II	273	60	0.39	261	0.30
Pt-Sn-III	270	68	0.41	83	0.95

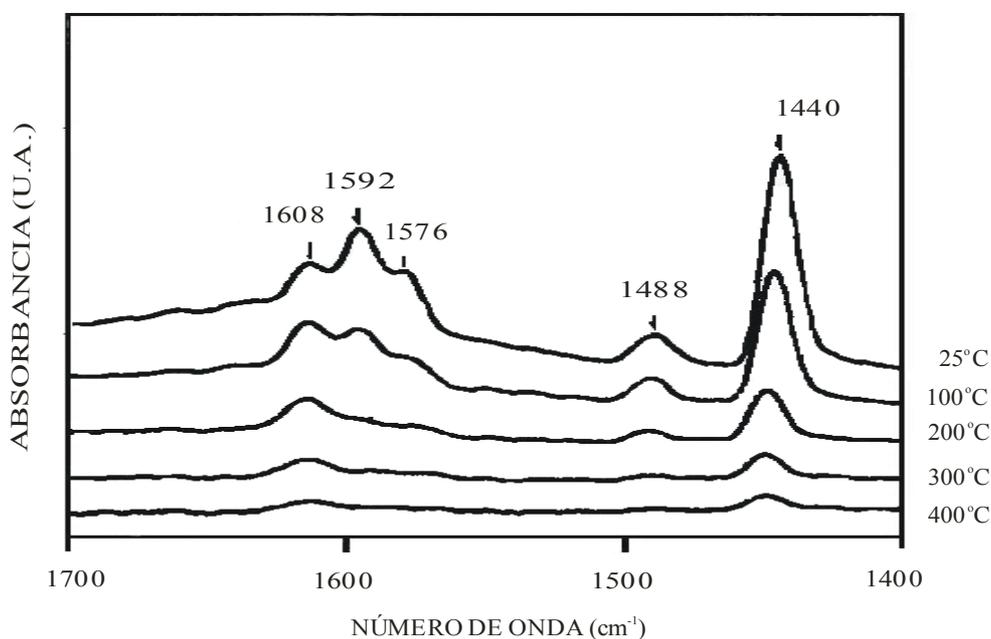


Fig. 1. Espectro de FTIR de adsorción de piridina de la alúmina sol – gel ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SG}$ ).

## 2.2 Caracterización

Las áreas específicas y la distribución del tamaño de poro de los catalizadores de Pt-Sn se determinaron por fisisorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C), por el método BET en un equipo automático Micromeritics ASAP 2000. El estudio de acidez se realizó mediante la técnica de adsorción de piridina en un FTIR Nicolet 7000, la cual relaciona el número de sitios Brønsted y Lewis, de acuerdo con la forma (protonada y coordinada, respectivamente) en que se adsorbe en ellos. La acidez total se determinó mediante la adsorción y desorción térmica del amoníaco. Los catalizadores se activan in situ en flujo de helio y se saturan con amoníaco a 200°C, se hace un barrido con helio, mientras se eleva la temperatura, y la desorción se monitorea en un detector de conductividad térmica. La reacción de isopropanol se llevo a cabo en un reactor de flujo usando como gas de arrastre H<sub>2</sub>, la temperatura de operación fue 200°C.

## 3. Resultados y discusión

La Tabla 1 presenta los resultados de caracterización de la alúmina y los catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrando que la incorporación del estaño durante la gelación del alcóxido de aluminio modifica el tamaño de poro y las áreas BET son al menos constantes. Para la alúmina sol - gel se muestra el espectro de infrarrojo cuando se adsorbe piridina en la Fig. 1, se tiene una primera banda a 1608 cm<sup>-1</sup>, la cual es característica de acidez Lewis, esta tiende a disminuir con el incremento de la temperatura. Las bandas presentes a 1592 cm<sup>-1</sup> y 1576 cm<sup>-1</sup> se asignan a sitios ácidos Lewis débiles ya que con el incremento de la temperatura tienden a desaparecer. A 1488 cm<sup>-1</sup> existe otra banda y a 1440 cm<sup>-1</sup> otra que se relaciona a hidrógeno enlazado a la piridina muy fuerte, correspondiendo a sitios ácidos Lewis fuertes.

En los espectros de desorción de piridina de los catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 2) aparecen bandas características de acidez Lewis a 1596, 1448 y 1442 cm<sup>-1</sup>, la banda alrededor de los 1448 cm<sup>-1</sup> representa la flexión de la vibración del enlace N<sup>+</sup>-H. Un pequeño hombro a 1538cm<sup>-1</sup> se debe a la presencia de los sitios Bronsted, esto es cuando los catalizadores se prepararon usando como precursores el tetracloruro de estaño y el tetra-ter-amilóxido de estaño.

Un cambio importante en la posición de las bandas se observo como función del precursor de estaño. Los valores de acidez total indican que los precursores de estaño obviamente modifican la etapa de hidrogenolisis / condensación del tri-sec-butóxido de aluminio. La rápida hidrogenolisis del tetra-ter-amilóxido de estaño permite asumir que la incorporación del estaño a la alúmina es significativa en el catalizador Pt-Sn-III que en el Pt-Sn-II y Pt-Sn-I, esto resulta en una baja acidez.

Los resultados de descomposición de isopropanol se muestran en la Tabla 2. Esta da para metales soportados como producto principal la molécula deshidrogenada. Se observa que la selectividad de la alúmina sol-gel es fuertemente modificada en los catalizadores de Pt-Sn. La alta selectividad a propileno por la alúmina y la baja selectividad de los catalizadores de Pt-Sn, confirman que se modifican las propiedades texturales de la alúmina con la incorporación de los precursores de estaño durante la etapa de gelación. La Tabla 2 muestra la velocidad específica de la descomposición de isopropanol para los catalizadores de platino-estaño-alúmina. De donde se tiene que el catalizador que resulta ser el más activo en la descomposición del isopropanol es el Pt-Sn-I, en el que se empleo durante su síntesis al tetrabutilo de estaño como precursor de estaño.

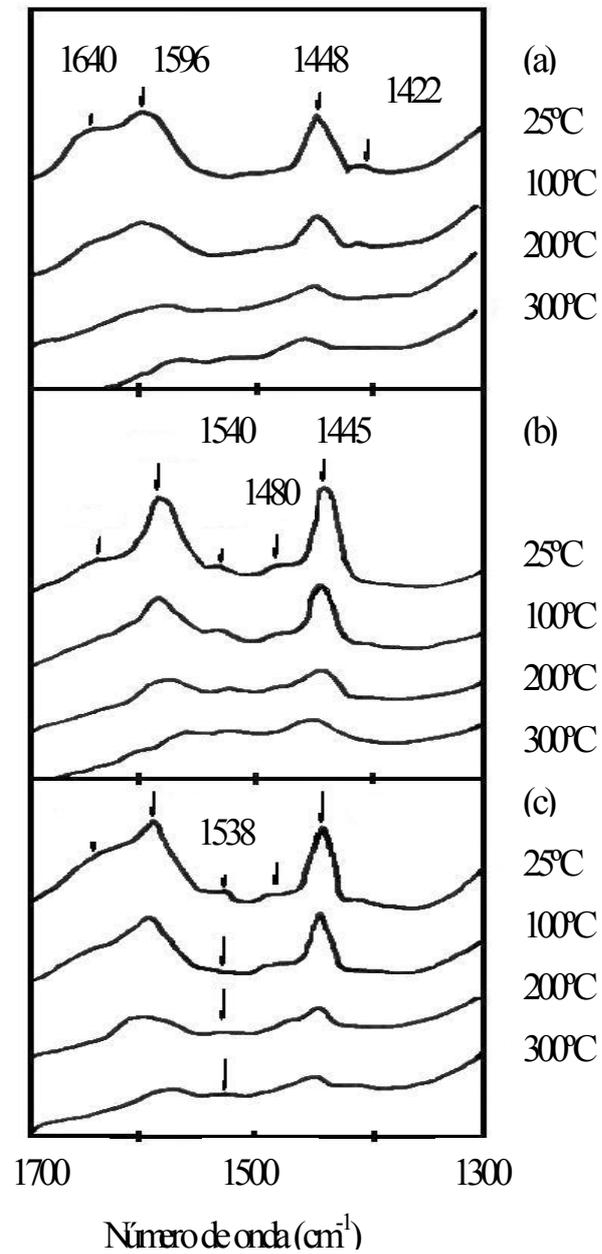


Fig. 2. Espectros de FTIR de adsorción de piridina de los catalizadores: (a) Pt-Sn-I; (b) Pt-Sn-III y c) Pt-Sn-II.

Tabla 2. Selectividad en % mol de la deshidratación de Isopropanol de los catalizadores de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	Propileno	Acetona	Isopropiléter	$-r_a 10^{-6}$ mol/gs
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SG	72	1	28	4.2
Pt-Sn-I	2	98	---	113.0
Pt-Sn-II	6	94	---	5.0
Pt-Sn-III	5	95	---	4.0

### Conclusiones

Un cambio importante en la posición de las bandas se observó, en los espectros como función del precursor de estaño. La rápida hidrogenólisis del tetra-ter-amil-óxido de estaño permite asumir que la incorporación del estaño a la alúmina es significativa en el catalizador Pt-Sn-III más que en el de Pt-Sn-II y Pt-Sn-I, esto resulta en una baja acidez. La alta selectividad a propileno por la alúmina y la baja selectividad de los catalizadores de Pt-Sn, confirman que se modifican las propiedades texturales de la alúmina con la incorporación de los precursores de estaño durante la etapa de gelación. Es un hecho que cuando se emplea tetrabutilo de estaño como precursor de estaño este manifiesta solo acidez Lewis a diferencia del catalizador en el que se usó tetracloruro de estaño, el cual presenta ambos tipos de acidez Lewis y Bronsted.

### Referencias

- Davis, B. H. (1993). *Pt-Sn Alumina catalysts: Relating characterization and alkane dehydrocyclization*. Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Conference Pp. 889-897.
- Gómez, R., Bertin, V., Ramírez, M.A., Zamudio, T., Bosch, P., Schifter, I., y López, T. (1992). Synthesis and characterization and activity of Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel catalysts.

*Journal of Non Crystalline Solids* 147&148, 748-752.

- Gómez, R., Sánchez, J., Silva, R. y López, T. (1996). Synthesis and characterization of SnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derived gel catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 59 (2), 247-251.
- Gómez, R., López, T., Bertin, V., Silva, R., Salas, P. y Schifter, I. (1997). Effect of tin precursor on the catalytic properties of Pt-Sn/ sol-gel prepared catalysts. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8, 847-849.
- Palazov, A., Bonev, Ch., Shopov, D., Lietz, G. Sarkany, A., y Volter (1987). Adsorption and hydrogenation of ethylene, 1-Hexene, and benzene and CO adsorption on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Catalysis* 103, 249-260.