



Efecto sulfato en la generación de las propiedades ácidas de los catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃-SO₄.

Ma. Manríquez¹ y J. G. Hernández-Cortez².

¹Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. 4 sur 104, Puebla 72000, México.

²Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central L. Cárdenas 152, A.P. 14-805, 07730 México D.F., México.

Resumen.

Se estudió el efecto del ión sulfato y Sn sobre las propiedades ácidas en los sólidos Pt/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃, con 1 y 2 % en peso de Pt y Sn, respectivamente. Una parte de los sólidos impregnados fueron sulfatados con flujo de SO₂/O₂, posteriormente se sometieron a atmósfera reductora a 500°C. Los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización empleadas nos demuestran que existe un incremento tanto en el tipo de sitios ácidos como en las áreas superficiales específicas de los sólidos sulfatados. Por microscopia de transmisión se observó la disminución del tamaño de partícula en los sólidos sulfatados.

Palabras Clave: Propiedades ácidas, sólidos Pt-Sn/Al₂O₃, TEM, piridina-FTIR.

Abstract.

The effect of the sulfate and Sn ions on the acid properties in the solid Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃, with 1 and 2 wt. % of Pt and Sn respectively, were studied. A part of the impregnated solids was sulfated with flow of SO₂/O₂, and then the solids were reduced at 500°C. The results obtained by the techniques of characterization demonstrate us an increment as in the type of acid sites as in the surface areas in the solids sulfated. For transmission microscopy one observes the decrease of the particle size in the solid sulfated.

Key words: acid properties, Pt-Sn/Al₂O₃ solids, TEM, pyridine-FTIR.

*Para envío de correspondencia:

E-mail: marymanriquez@yahoo.com.mx (Ma. Manríquez).

Tel.: +01-55 28 53 99 00.



Introducción.

Los catalizadores bimetálicos Pt-X (donde, X = Re, Ir, Sn, etc.) soportados principalmente sobre Al_2O_3 , son utilizados en la reformación catalítica de naftas para incrementar el número de octano y/o el contenido Benceno-Tolueno-Xilenos en los productos aromáticos [Spivey 1987 y Chiang 1992]. Estos sólidos bimetálicos, Pt-Sn/ Al_2O_3 , también han sido empleados en la deshidrogenación de parafinas livianas, entre ellas propanos y butanos [Hicks 1990, F.H. y Ribeiro 1994]. Los sólidos bimetálicos poseen mejores propiedades catalíticas para la reformación de naftas que los monometálicos, como Pt/ Al_2O_3 , ya que son desactivados en menor grado por la formación de depósitos carbonáceos [Hubbard 1993]; lo que aumenta la selectividad hacia la formación de hidrocarburos de alto número de octano y presentan una mayor actividad en estado estacionario [Burch 1998]. Cabe destacar, que los efectos que produce la presencia del un segundo metal son característicos y dependen de la naturaleza del mismo, de la relación atómica X/Pt, del método de preparación, del pretratamiento y de las condiciones de reacción [Lee 1999, T. Ishihara 1992 y Bond 1982]. Barias y col. 1996, demostraron las ventajas que conlleva la interacción del Sn en Al_2O_3 que en otros soportes, de estas destacan la estabilización de estados de oxidación mayores que cero, un aumento en la dispersión del Pt y un aumento en la actividad del catalizador en reacciones de deshidrogenación de propano. En el caso de SiO_2 , el sólido bimetálico tiende a formar aleaciones de las partículas metálicas de Pt-Sn [Stakheev 1999]. Los sólidos Pt-Sn/ Al_2O_3 han sido utilizados en química fina para la preparación de alcoholes por hidrogenación de aldehídos insaturados [Jansen 1990].

La introducción de estos sólidos bimetálicos ha sido un paso importante en el mejoramiento de la selectividad y estabilidad en la reformación de hidrocarburos. Las modificaciones con Pt, así como la posible aleación Pt-Sn, se relaciona con el papel del Sn en la formación de agregados de aluminato de estaño, los cuales modifican las propiedades del Al_2O_3 , de entre las cuales destaca su acidez [Corma 1990].

La propiedad ácido-base de estos materiales se ve afectada por el estado electrónico del metal [Weitkamp 1980], por ejemplo, la deficiencia electrónica del Sn mejora las



propiedades ácidas de los materiales Pt/Al₂O₃, mientras que la estructura también se ve afectada por el crecimiento del tamaño de partícula de Sn en Al₂O₃ [Corma 1994].

La acidez del catalizador es de gran importancia ya que es aplicada en muchas reacciones relacionadas con el procesamiento de hidrocarburos en refinerías petroleras [Zhao 1994, y Mishra 1999]. Algunos óxidos metálicos desenvuelven gran habilidad en reacciones catalíticas debido a la fuerza ácida generada por el ion SO₄⁻ [Mishra 2002]. El objetivo de este trabajo es medir la acidez al incorporar Sn y iones SO₄⁻ en materiales de Pt/Al₂O₃. El tipo de sitio y la fuerza ácida de los sólidos preparados se determinaron mediante la quimisorción de piridina seguida por espectroscopia infrarroja y también se les caracterizo por microscopia electrónica de transmisión (TEM).

Experimental.

En la preparación de los sólidos se utilizo como soporte γ -Al₂O₃ (Merck, tamaño de partícula 0.063-0.200 mm). Previamente, a la etapa de impregnación con 1 y 2 % en peso de Pt y Sn, respectivamente; el soporte fue calcinado a 600°C por 6h en atmósfera de aire. Las sales metálicas empleadas fueron H₂PtCl₆•6H₂O (Merck, 98% pureza) y SnCl₄•5H₂O (Alfa/Johnson Matthey). Posteriormente, los sólidos se secaron a 120°C y se calcinaron a 500°C por 6 h con flujo de aire. Finalmente, son reducidos en atmósfera de H₂ a 500°C. Una parte de estos sólidos reducidos fueron sulfatados con un flujo de SO₂/O₂ durante 10 h.

Análisis Textural.

El área superficial, el volumen de poro y la distribución promedio del tamaño de poros de los sólidos preparados se obtuvieron mediante el método BET de adsorción de N₂ a -196°C utilizando un equipo Micromeritics Digisorb ASAP-2000.

Difracción de Rayos-X.

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos se obtuvieron en un equipo Siemens modelo D 500, adaptado con monocromador de haz secundario con radiación K _{α} de Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), con un intervalo angular de 4 a 70° y velocidad angular de 2°/min.



Espectroscopia TEM.

Las micrografías TEM de las muestras se realizaron en un instrumento JEOL 100CXII. Las muestras fueron dispersadas en EtOH y soportadas sobre rejillas de Cu, posteriormente fueron observadas por TEM.

Adsorción de Piridina por FTIR.

La determinación del tipo de sitios ácidos se obtuvo mediante Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de piridina adsorbida en pastillas autosoportadas utilizando un equipo Nicolet 710SX.

Discusión y Resultados.

Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los sólidos Pt-Sn/ Al_2O_3 y Pt/ Al_2O_3 calcinados a $400^\circ C$, son mostradas en la Figura 1. Todas las isothermas son del tipo IV [Michelle 2003 y Anastasia 2007], característica de sistemas mesoporosos bien desarrollados (tamaño de poro entre 61 a 72 Å [Luciente 2004]), con pequeños cambios de histéresis, el tipo de histéresis presentados es H1 característico de sólidos con poros cilíndricos.

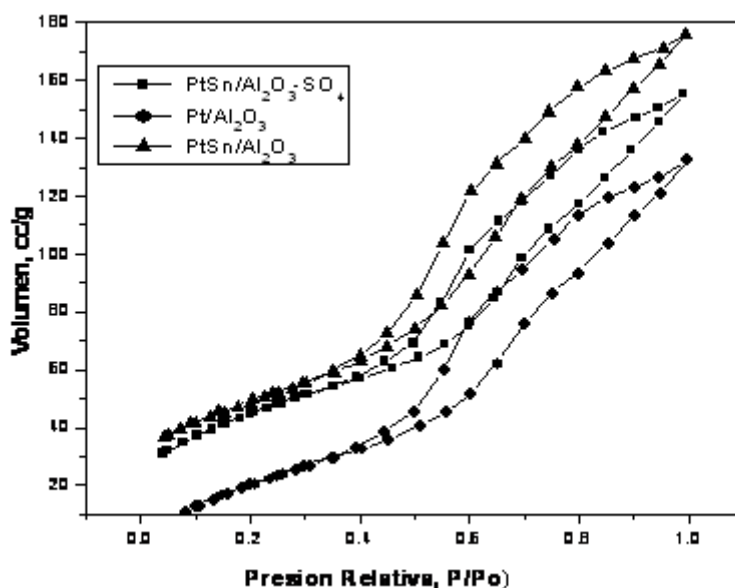


Figura 1.- Isothermas de adsorción de N_2 de los diferentes sólidos de Pt-Sn/ Al_2O_3 .



En la Tabla 1, se presentan los resultados de las áreas BET de los sólidos Pt-Sn/ Al_2O_3 y Pt/ Al_2O_3 con un rango de área superficial de 148 a 162 m^2/g . El volumen de poro presentó valores entre 0.24 a 0.26 cm^3/g . El sólido de Pt-Sn/ Al_2O_3 - SO_4 presenta un área de 162 m^2/g , mostrando un incremento de 7.5% con respecto al área del sólido de Pt-Sn/ Al_2O_3 sin sulfatar con un área de 148 m^2/g . Es evidente que la adición de SO_4 genera un incremento en el área superficial, debido al efecto estabilizador que genera el sulfato sobre la Al_2O_3 [Francesco Donsi 2005]. El mismo efecto es presentado por el sólido de Pt/ Al_2O_3 - SO_4 con un área de 161 m^2/g mostrando un incremento de 8.0% con respecto al área de 148 m^2/g correspondiente al sólido de Pt/ Al_2O_3 sin sulfatar.

En la Figura 2a se presentan los espectros de infrarrojo de los diferentes materiales, todas las muestras presentan dos bandas vibracionales a 3116 y 1639 cm^{-1} asignadas a la vibración ν_{OH} del agua molecular sobre la superficie del Al_2O_3 . Las vibraciones de enlace Al-O-Al son observadas a 1012 cm^{-1} .

Tabla 1.- Áreas específicas, tamaño de poro y volumen de Poro del sistema Pt-Sn/ Al_2O_3 .

Catalizador	Área Superficial (m^2/g)	Diámetro de Poro (Å)	Volumen de Poro (cc/g)
PtSn/ Al_2O_3 - SO_4	162	61	0.24
Pt/ Al_2O_3 - SO_4	161	60	0.24
PtSn/ Al_2O_3	148	70	0.26
Pt/ Al_2O_3	150	72	0.25

En las muestras sulfatadas figura 2d y 2e, la banda a 1163 cm^{-1} es atribuida a la coordinación de los grupos sulfatos sobre la superficie de Al_2O_3 . Mientras que las bandas a 3601 y 3118 cm^{-1} , son asignadas a enlaces Al-OH, dichos grupos generan sitios ácidos tipo Lewis sobre las especies Al^{+3} , la banda se observa ligeramente más intensa en muestras sulfatadas, indicando mayor grado de hidroxilación. Los sitios ácidos Lewis y Brønsted son



debidos a los grupos OH en la superficie del Al_2O_3 . Michelle M. y col. 2003, mostraron que la cercanía entre un grupo OH y otro representadas por dos bandas a baja frecuencia en la zona de los OH genera un incremento en las propiedades ácidas en los sólidos, debido a que se presenta mayor interacción entre hidrogeno y el grupo hidroxilo. En los sólidos sulfatados este efecto es más evidente.

En la Figura 2b, se presentan los patrones de difracción DRX de los diferentes materiales, en estos aparecen picos a 35° , 45° y 70° correspondientes a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Constantin 2004]. La intensidad de los picos es debida a la influencia de los oxígenos de Al_2O_3 que causan la cristalización de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los picos más intensos son mostrados en Al_2O_3 y Pt-Sn/ Al_2O_3 sin sulfatar. La cristalinidad es afectada por la incorporación de las partículas metálicas de Pt, y por la sulfatación de las muestras. Las partículas de Sn y Pt no son observadas por difracción de rayos-X, debido a la alta dispersión del Sn y Pt sobre Al_2O_3 .

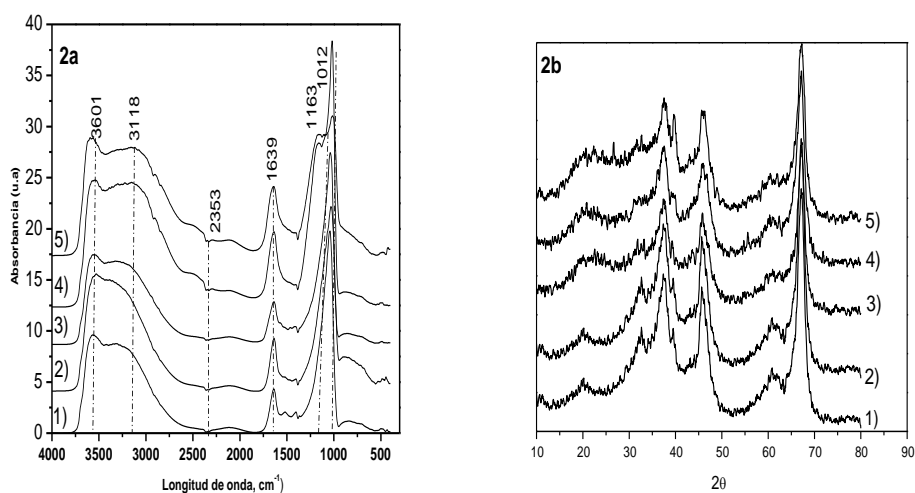


Figura 2a.a) Espectros de FTIR de a) Al_2O_3 , b) Pt-Sn/ Al_2O_3 , c) Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4$, d) Pt / Al_2O_3 , y e) Pt / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4$, 2b).-Perfiles de DRX. a) Al_2O_3 , b) Pt-Sn/ Al_2O_3 , c) Pt / Al_2O_3 , d) Pt-Sn/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4$, y e) Pt / $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4$.

Los estudios de TEM realizados para observar la morfología de los diferentes materiales de Pt-Sn and Pt sulfatados y sin sulfatar se presentan en la Figura 3. En los



materiales sin sulfatar de Pt-Sn/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, y Al₂O₃, fig. 3a, 3c y 3d respectivamente, se observa la formación de agujas, en la figura 3a y 3c se observa como las agujas rodean a las partículas de Pt y Pt-Sn. En el caso de la γ -Al₂O₃ figura 3e la formación de agujas es mínima. En las muestras sulfatadas Figuras 3b, 3d y 3F respectivamente se puede observar solo la agregación de pequeñas partículas, este efecto ha sido reportado con anterioridad [J. Okal 2003 y 2004]. El tamaño de partícula se ve modificado con la sulfatación de las muestras, en la Figura 3, se puede ver disminución en el tamaño de partícula en comparación con las muestras sin sulfatar, indicando según trabajos anteriores, que la sulfatación genera mayor dispersión de las partículas metálicas sobre la superficie del soporte [R. Barthos 2000].

Los resultados de absorción de piridina seguida por FTIR para la determinación de las propiedades ácidas de los sólidos. Las posiciones de las bandas características de la piridina adsorbida en los sitios ácidos Brønsted o Lewis son las siguientes: a 1445 cm⁻¹ atribuida a la piridina adsorbida sobre los sitios ácidos tipo Lewis; a 1490 cm⁻¹ asignada a ambos sitios Lewis o Brønsted; y a 1545 cm⁻¹ asignada a sitios ácidos del tipo Brønsted.

Para Al₂O₃, ver Figura 4e, se tiene una primera banda a 1608 cm⁻¹, la cual es característica de la acidez Lewis, esta tiende a disminuir con el incremento de la temperatura. Las bandas presentes a 1592 y 1576 cm⁻¹ se asignan a sitios Lewis débiles que con el incremento de la temperatura tienden a desaparecer. Dos bandas a 1488 y a 1440 cm⁻¹ relacionadas con H-piridina, corresponden a los sitios Lewis fuertes.

Los espectros de piridina de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt/Al₂O₃-SO₄ se muestran en la figura 4c y 4d respectivamente. Aparecen bandas a 1596, 1448 y 1442 cm⁻¹ la banda alrededor de los 1448 cm⁻¹ representa la flexión de la vibración del enlace N⁺-H.

La acidez de la muestra Pt/Al₂O₃-SO₄ se vio incrementada notablemente con la incorporación del grupo sulfato, Estas bandas son visibles aún a 400°C, mostrando una alta estabilidad de los sitios ácidos. En la muestra Pt/Al₂O₃ la estabilidad de los sitios fue a 300°C. Un cambio importante se observó en las muestras de Pt-Sn/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃-SO₄ respectivamente con la función del precursor estaño.

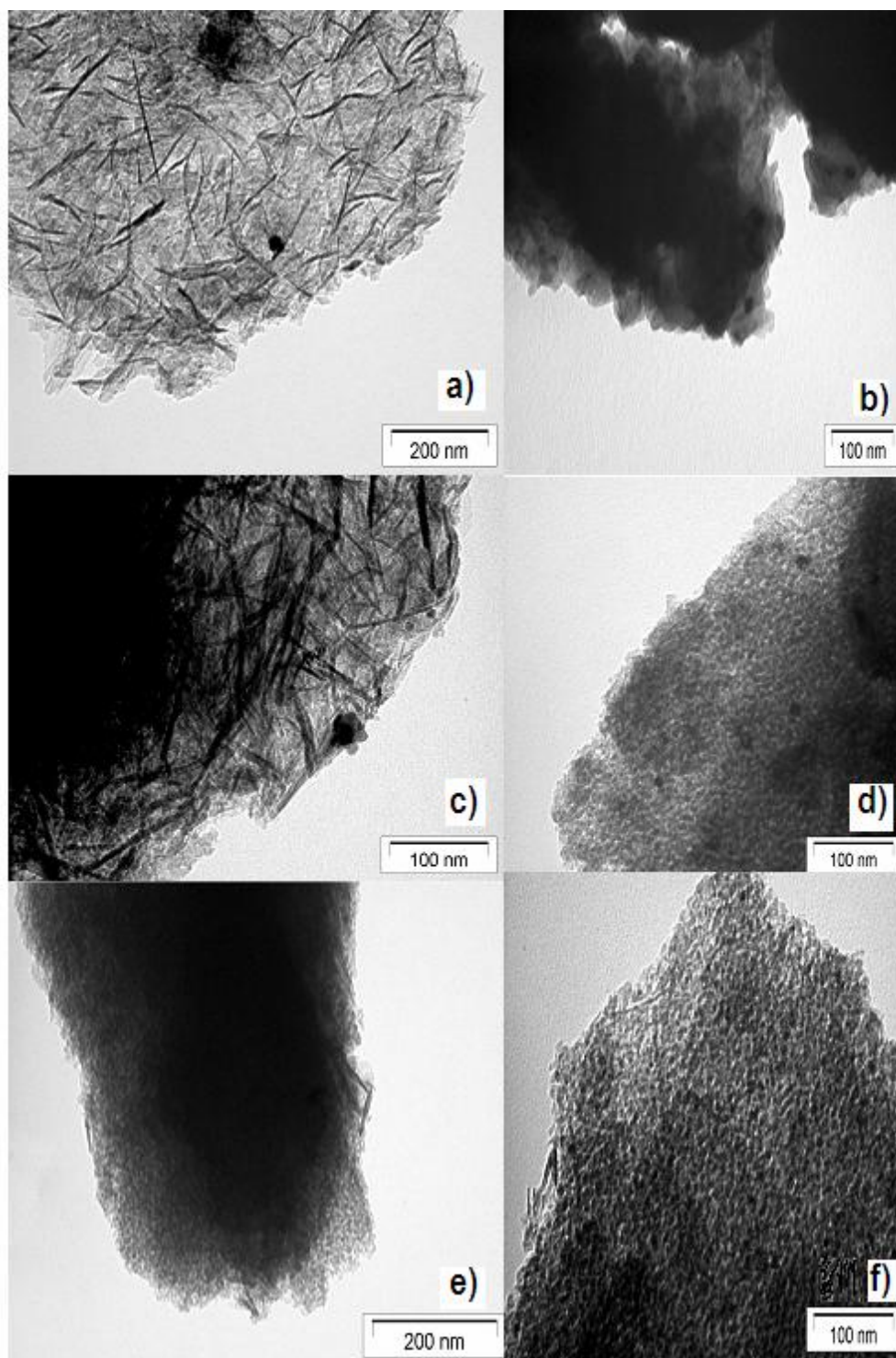


Figura 3. Microscopia TEM de a) Pt-Sn/Al₂O₃-SO₄, b) Pt-Sn/Al₂O₃, c) Pt /Al₂O₃-SO₄d) Pt /Al₂O₃, y e) Al₂O₃-SO₄ y f) Al₂O₃

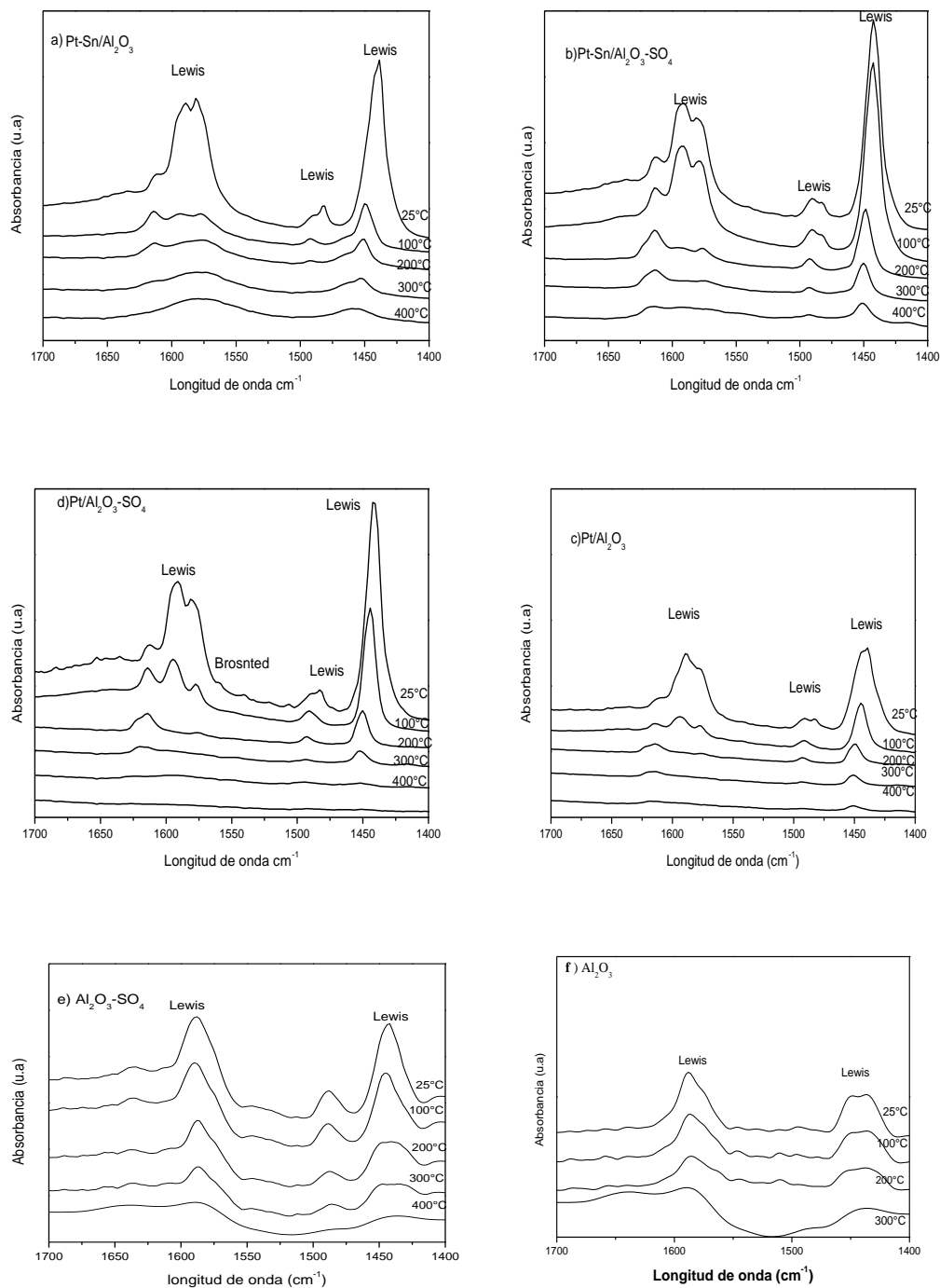


Figura 4. Piridina por FTIR de a) Pt-Sn/Al₂O₃, b) Pt-Sn/Al₂O₃-SO₄, c) Pt/Al₂O₃, d) Pt/Al₂O₃-SO₄, e) Al₂O₃-SO₄ y f) Al₂O₃.

Los valores de acidez indican que el estaño al presentar deficiencia electrónica genera sitios ácidos fuertes como los sitios obtenidos con la incorporación del grupo



sulfato. En la figura 4a y 4b, se muestra un incremento en la intensidad de las bandas asignadas a los sitios ácidos Lewis, en la muestra sulfatada se presenta también un incremento de la intensidad de las bandas en comparación con los catalizadores de Pt /Al₂O₃ y Pt /Al₂O₃-SO₄ respectivamente.

Varias explicaciones pueden ser encontradas en la literatura sobre el origen de los sólidos ácidos en el caso del sulfato dopado sobre alúmina [Suzue 2004, Hiromi Matsuhashi y Benjaram M. 2002]. El número y la fuerza de estos sitios está relacionada con la concentración del sulfuro y el área superficial del material. Los sitios ácidos Lewis son debidos a sitios electrónicamente deficientes de los centros de Al⁺³, como resultado de la interacción de la alúmina con el SO₄. Con la incorporación de Sn en la γ -Al₂O₃, se generan sitios ácidos debidos a la deficiencia electrónica que causa el Sn al interactuar con los centros de Al⁺³. Otra teoría que explica la generación de centros ácidos es mencionada por G. Corro 2007, donde explica que el Pt altamente oxidado, es generado durante la sulfatación. El platino altamente oxidado inducirá una deficiencia electrónica a la γ -Al₂O₃ e inducirá a la generación de nuevos centros ácidos. Los materiales descritos en este trabajo fueron evaluados en la reacción de oxidación de CH₄ [G. Corro 2008] obteniendo una completa oxidación a bajas concentraciones de metano (2000 ppmV).

Conclusión.

La adición de Sn y SO₄⁼ produce un efecto positivo en la estructura de los materiales: (i) se generan nuevos centros ácidos sobre la superficie del γ -Al₂O₃ (ii) los centros ácidos fuertes generados se mantienen hasta los 400°C, (iii) el área específica se ve incrementada debido al efecto estabilizador por la adición de SO₄²⁻.

Agradecimientos.

Los autores agradecen el apoyo para este trabajo a CONACYT (Retención 060004) y a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.



Referencias.

- A. Corma, A. Martinez, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 483.
- A. Corma, V. Gomez, A. Martinez, *Appl. Catal.* 119 (1994) 83
- Anastasia Virnovskaia, Sara Morandi, Erling Rytter, Giovanna Ghiotti, and Unni Olsbye. *J. Phys. Chem. C* 2007, *111*, 14732-14742.
- A.F. Lee, K. Wilson, R. Lambert, C.P. Hubbard, R.G. Hurley, R.W. McCabe, H.S. Gandhi, *J. Catal.* 184 (1999) 491.
- A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem.* 94 (1990)6764
- A.Y. Stakheev, L.M. Kustov, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 3.
- Benjaram M. Reddy, Pavani M. Sreekanth , Yusuke Yamada, Qiang Xu, Tetsuhiko *Applied Catalysis A: General* 228 (2002) 269–278
- Burch, E. Halpin, M. Hayes, K. Ruth, J.A. Sullivan, *Appl. Catal. B: Environ.* 19 (1998) 199.
- C. Hemminger *J. Phys. Chem. B* 2003, *107*, 6391-6400.
- C.P. Hubbard, K. Otto, H.S. Gandhi, K.Y. Ng, *J. Catal.* 144 (1993)484.
- C. Constantin, V. Parvulescu, A. Bujor a, G. Popescu, B.L. Su. *J. of Mol. Catal. A: Chemical* 208 (2004) 245–252
- F.H. Ribeiro, M. Chow, R.A. Dalla Beta, *J. Catal.* 146 (1994) 277.
- Francesco Donsi, Kenneth A. Williams, and Lanny D. Schmidt *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, *44*, 3453-3470
- G.C. Bond, in: B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, H. Praliaud, P. Meriaudeau, P.G. Larsen, G.L. Haller, *Catal. Lett.* 3 (1989) 103
- Gallezot, G.A. Martin, J.C.Vedrine (Eds.), *Metal–Support and Metal–Additive Effect in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1982, p. 1.
- G. Corro, C. Cano, E. Ayala, V. Serkin *Internet Electron. J. Nanocs. Moletrón.* 2007, Vol. 5, N° 2, pp 993-1006.
- G. Corro, Carlos Cano and J.L.Garcia Fierro. *J. Mol. Catal. A: Chemica*
- H.K. Mishra, K.M. Parida, *Appl. Catal.* 184 (1999) 219.
- Hiromi Matsushashi, Daishi Sato, and Kazushi Arata. *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 81, No. 1, 183-188



- H.K. Mishra, K.M. Parida *Applied Catalysis A: General* 224 (2002) 179–189.
- Ishihara, K. H Suzue Kikuyama, Asako Miura, Ryuji Kikuchi, Tatsuya Takeguchi, Koichi Eguchi. *Appl. Catal. A: General* 259 (2004) 191–197arada,
- J.J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2165.
- J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci.* 5 (1980) 65.
- J. Zhao, G.P. Huffmann, B.H. Davis, *Catal. Lett.* 24 (1994) 85.
- J. Okal, L. Kepinski, L. Krajczyk, and W. Tylus. *Journal of Catalysis* 219 (2003) 362–371
- J. Okal, W. Tylus, and L. K. Epinski. *Journal of Catalysis* 225 (2004) 498–509
- K.T. Chuang, S. Cheng, S. Tong, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992)2
- K. Eguchi, H. Arai, *J. Catal.* 136(1992) 161.
- Luciene S. Carvalho, Carlos L. Pieck, Maria do Carmo Rangel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 1222-1226
- Michelle M. Ivey, Kathryn A. Layman, Armen Avoyan, Heather C. Allen, and John R.F. Hicks, H. Qi, M.L. Young, R.G. Lee, *J. Catal.* 122 (1990) 280
- P.B. Venuto, *Microporous Mater.* 2 (1994) 297
- R. Barthos, F. Lonyi, Gy. Onyestyak, and J. Valyon. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104
- O.A. Barias, A.Holman E. A. Blekkan *J. Catal.* 158 (1996) 1.