

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la
Universidad Nacional del Litoral para la obtención del grado
académico de Doctora en Química

***“CATALIZADORES MULTIMETÁLICOS
SOPORTADOS EN ESPINELAS PARA
OBTENCIÓN SELECTIVA DE OLEFINAS A
PARTIR DE PARAFINAS LIVIANAS”***

Autora: **Mg. Sonia Alejandra Bocanegra**

Director: Dr. Sergio Rubén de Miguel

Codirector: Ing. Osvaldo Antonio Scelza

Año: 2009

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral para la obtención del Grado Académico de *Doctor en Química*

Título: “Catalizadores multimetálicos soportados en espinelas para obtención selectiva de olefinas a partir de parafinas livianas”

Tesis desarrollada en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Facultad de Ingeniería Química (Universidad Nacional del Litoral), CONICET.

Autora: Mg. Sonia Alejandra Bocanegra

Director: Dr. Sergio Rubén de Miguel

Codirector: Ing. Osvaldo Antonio Scelza

Miembros del Jurado de Tesis

Dra. Carmen Cáceres

Dr. Daniel Damiani

Dr. Juan C. Yori

Año: 2009

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a mis directores de tesis Dr. Sergio de Miguel e Ing. Osvaldo Scelza y por su constante guía y apoyo que hicieron posible el desarrollo de mi tesis.

Quiero agradecer especialmente la generosa colaboración de la Dra. Patricia Zgolicz en varios aspectos de la tesis.

Al técnico Miguel Angel Torres por su valiosa colaboración experimental en las reacciones sondas.

A todos mis compañeros de tareas e integrantes del INCAPE que de una manera u otra me prestaron ayuda para que pudiera llevar a cabo la presente tesis.

Deseo destacar que esta tesis fue desarrollada gracias a Proyectos financiados por la UNL, CONICET y la ANPCyT.

Sonia Bocanegra

INDICE DE CAPÍTULOS

CAPÍTULO 1: VALOR CIENTÍFICO-TECNOLÓGICO Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA EN ESTUDIO. OBJETIVOS DE LA TESIS	1
1.1. INTRODUCCIÓN	2
1.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS.....	4
1.3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS MÁS RELEVANTES DEL TEMA.....	16
1.4. ENFOQUE TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE DESHIDROGENACIÓN DE n-BUTANO.....	24
1.5. OBJETIVOS DE LA TESIS	30
1.4.1. Efecto de la temperatura	28
1.4.2. Efecto de la presión.....	29
1.4.3. Efecto de la relación H ₂ /n-butano.....	29
CAPÍTULO 2: ELECCIÓN DE LOS MATERIALES QUE SE USARÁN COMO SOPORTES DEL CATALIZADOR Y DE LOS METALES A USAR. PREPARACION SOPORTES Y CARACTERIZACION.	39
2.1. INTRODUCCIÓN	40
2.2. COMPONENTES METÁLICOS	41
2.3. SOPORTES	45
2.4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES	47

2.4.1. Síntesis de los soportes	47
2.4.1.1. Introducción	47
2.4.1.2. Métodos de obtención de los soportes	49
2.4.2. Caracterización de las etapas de las diferentes síntesis	52
2.4.3. Caracterización de los soportes obtenidos	61
2.4.3.1. Pureza de la espinela $MgAl_2O_4$ y tamaño de partícula por cálculos basados en DRX	61
2.4.3.2. Análisis químico	62
2.4.3.3. Propiedades Texturales	64
2.4.3.4. Estudios por microscopía de escaneo electrónico (SEM)	65
2.4.3.5. Estudios de acidez	68
2.5. CONCLUSIONES ACERCA DE LA PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES	72
2.6. BIBLIOGRAFÍA	74
CAPITULO 3: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS	78
3.1. INTRODUCCIÓN	79
3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE Pt/$MgAl_2O_4$	85
3.2.1. Impregnación del precursor de Pt	85
3.2.2. Tratamientos térmicos	86
3.2.3. Activación de los catalizadores	86

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE Pt/MgAl₂O₄	87
3.3.1. Introducción	87
3.3.2. Quimisorción de hidrógeno	88
3.3.2.1. Introducción	88
3.3.2.2. Experimental	90
3.3.2.3. Resultados y discusión	90
3.3.3. Estudios por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)	92
3.3.3.1. Introducción	92
3.3.3.2. Experimental	92
3.3.3.3. Resultados y discusión	93
3.3.4. Reacción test de la fase metálica: Deshidrogenación de ciclohexano (CH)	95
3.3.4.1. Introducción	95
3.3.4.2. Experimental	100
3.3.4.3. Resultados y discusión	100
3.3.5. Reacción test de la fase metálica: Hidrogenólisis de ciclopentano (CP)	101
3.3.5.1. Introducción	101
3.3.5.2. Experimental	103
3.3.5.3. Resultados y discusión	103
3.3.6. Reducción a Temperatura Programada (RTP)	104
3.3.6.1. Introducción	104

3.3.6.2. Experimental	106
3.3.6.3. Resultados y discusión	107
3.4. CONCLUSIONES ACERCA DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pt/MgAl ₂ O ₄	108
3.5. BIBLIOGRAFÍA	110
CAPITULO 4: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS	112
4.1. INTRODUCCIÓN	113
4.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS...	114
4.2.1. Impregnación del precursor de Sn	114
4.2.2. Impregnación del precursor de Pb	115
4.2.3. Tratamientos térmico y activación de los catalizadores bimetálicos	116
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PtSn/MgAl ₂ O ₄ Y PtPb/MgAl ₂ O ₄	116
4.3.1. Quimisorción de hidrógeno	117
4.3.1.1. Introducción y experimental.....	117
4.3.1.2. Resultados y discusión	118
4.3.2. Estudios por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)	121
4.3.2.1. Introducción y experimental.....	121
4.3.2.2. Resultados y discusión	121

4.3.3. Reacción test de la fase metálica: Deshidrogenación de ciclohexano (CH)	125
4.3.3.1. Introducción y experimental.....	125
4.3.3.2. Resultados y discusión	126
4.3.4. Reacción test de la fase metálica: Hidrogenólisis de ciclopentano (CP)	128
4.3.4.1. Introducción y experimental	128
4.3.4.2. Resultados y discusión	129
4.3.5. Reducción a Temperatura Programada (RTP)	130
4.3.5.1. Introducción y experimental.....	130
4.3.5.2. Resultados y discusión	131
4.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	139
4.3.6.1. Introducción	139
4.3.6.2. Experimental	142
4.3.6.3. Resultados y discusión	143
4.4. CONCLUSIONES ACERCA DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS.....	151
4.5. BIBLIOGRAFÍA	154
CAPITULO 5: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS	157
5.1. INTRODUCCIÓN	158
5.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES TRIMETÁLICOS...	159
5.2.1. Impregnación del precursor de In.....	159

5.2.2. Impregnación del precursor de Ga	160
4.2.3. Tratamientos térmico y activación de los catalizadores trimetálicos	161
5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PtSnIn/MgAl₂O₄ Y PtSnGa/MgAl₂O₄	161
5.3.1. Quimisorción de hidrógeno	162
4.3.1.1. Introducción y experimental.....	162
4.3.1.2. Resultados y discusión	162
5.3.2. Estudios por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)	165
5.3.2.1. Introducción y experimental.....	165
5.3.2.2. Resultados y discusión	165
5.3.3. Reacción test de la fase metálica: Deshidrogenación de ciclohexano (CH)	169
5.3.3.1. Introducción y experimental.....	169
5.3.3.2. Resultados y discusión	169
5.3.4. Reacción test de la fase metálica: Hidrogenólisis de ciclopentano (CP)	173
5.3.4.1. Introducción y experimental	173
5.3.4.2. Resultados y discusión	173
5.3.5. Reducción a Temperatura Programada (RTP)	176
5.3.5.1. Introducción y experimental.....	176
5.3.5.2. Resultados y discusión	176
5.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)	183

5.3.6.1. Introducción y experimental.....	183
5.3.6.2. Experimental	184
5.3.6.3. Resultados y discusión	185
5.4. CONCLUSIONES ACERCA DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES TRIMETÁLICOS.....	187
5.5. BIBLIOGRAFÍA	189
CAPÍTULO 6: COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES MONO, BI Y TRIMETÁLICOS EN LA DESHIDROGENACIÓN DE n- BUTANO	191
6.1. INTRODUCCIÓN	192
6.2. EXPERIMENTAL	194
6.2.1. Evaluación de los catalizadores en la reacción de deshidrogenación de n-butano	194
6.2.2. Ensayos preliminares para seleccionar la temperatura de reacción	200
6.3. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS EN EQUIPO CONTINUO	203
6.4. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS EN EQUIPO DE PULSOS	210
6.5. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES TRIMETÁLICOS EN EQUIPO CONTINUO.....	215
6.6. EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES TRIMETÁLICOS EN EQUIPO DE PULSOS	221

6.7. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LOS CATALIZADORES ENSAYADOS EN LA REACCIÓN EN FLUJO CONTINUO	226
6.7.1. Introducción	226
6.7.2. Experimental	226
6.7.3. Resultados y discusión	227
6.8. CONCLUSIONES ACERCA DE LA PERFORMANCE CATALÍTICA EN DESHIDROGENACIÓN Y SU RELACIÓN CON LOS RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN.....	232
6.9. BIBLIOGRAFÍA	237
CAPÍTULO 7: ENSAYOS DE ESTABILIDAD CATALITICA	240
7.1. INTRODUCCIÓN	241
7.2. EXPERIMENTAL	243
7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	246
7.4. BIBLIOGRAFÍA	261
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES FINALES	263

RESUMEN DE LA TESIS

Las olefinas livianas, en el rango de $C_2 - C_5$, son productos químicos importantes en procesos de síntesis debido a su elevada actividad química. Las olefinas más importantes para la producción de productos petroquímicos son: etileno, propileno y olefinas de C_4 . Son producidas comercialmente principalmente mediante craqueo térmico o pirólisis de alcanos como etano, propano y butano, así como de compuestos más pesados, como nafta y gas oil, materias primas derivadas del petróleo crudo y del gas natural. También pueden ser producidas mediante deshidrogenación catalítica de alcanos.

Teniendo en cuenta la falta de estudios sistemáticos sobre sistemas multimetálicos soportados sobre diferentes materiales, para procesos de deshidrogenación de parafinas, esta tesis abarca el desarrollo de catalizadores bi y trimetálicos soportados sobre espinelas de Mg para ser utilizados en la reacción de deshidrogenación selectiva de n-butano a olefinas, para lo cual se han cumplimentado los siguientes objetivos:

- 1) Investigación de distintos métodos de síntesis del soporte de espinela de magnesio, $MgAl_2O_4$, y caracterización de los materiales obtenidos, en especial, en sus propiedades como soporte de catalizadores metálicos.

- 2) Estudio de la incidencia de la utilización de los distintos $MgAl_2O_4$ (preparados utilizando diferentes tipos de síntesis) sobre las propiedades catalíticas en deshidrogenación de butano y sobre las características de la fase metálica, a fin de establecer las modificaciones que sufren las interacciones metal-metal y metal-soporte al cambiar las características del soporte.

- 3) Estudio del efecto del agregado de metales del grupo 13 (In y Ga) y 14 (Sn y Pb) al Pt. En forma particular se estudió la incidencia de los promotores metálicos sobre la performance catalítica en la reacción de deshidrogenación de butano y asimismo sobre las características de la fase metálica, buscando correlacionar ambas características.

- 4) Estudios de estabilidad catalítica a través de ensayos en ciclos sucesivos de reacción – regeneración, observando las modificaciones de

las propiedades catalíticas a lo largo de tales ciclos y comparando el comportamiento relativo de las distintas formulaciones catalíticas.

5) Determinación de la capacidad de formación de depósitos carbonosos y la naturaleza de los mismos de las diversas formulaciones catalíticas en condiciones comparables de reacción, correlacionándolas con las características de la fase metálica y las de los soportes utilizados.

La caracterización exhaustiva de los soportes utilizados y de las fases metálicas de los diferentes catalizadores se realizó mediante técnicas de Difracción de Rayos-X, análisis termogravimétricos (TGA-DTA), análisis químico, determinación de propiedades texturales, microscopía SEM, estudios de acidez mediante termodesorción de piridina y deshidratación de isopropanol, Reducción a temperatura Programada, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), quimisorción de hidrógeno, Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), reacciones sondas de la fase metálica (deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano). Asimismo los catalizadores fueron evaluados en la reacción de deshidrogenación de n-butano, utilizando un equipo continuo y otro de pulsos.

CAPÍTULO 1

***VALOR CIENTÍFICO-TECNOLÓGICO Y
ESTADO ACTUAL DEL TEMA EN
ESTUDIO. OBJETIVOS DE LA TESIS***

1.1. INTRODUCCIÓN

Las olefinas livianas, en el rango de $C_2 - C_5$, son productos químicos importantes en procesos de síntesis debido a su elevada actividad química. Se utilizan para la manufactura de un número muy grande de “comodities” y especialidades de uso diario. A nivel mundial la demanda y la producción de olefinas livianas son más importantes que las de cualquier otro producto químico. Las olefinas más importantes para la producción de productos petroquímicos son: etileno, propileno y olefinas de C_4 . Son producidas comercialmente principalmente mediante craqueo térmico o pirólisis de alcanos como etano, propano y butano, así como de compuestos más pesados, como nafta y gas oil, materias primas derivadas del petróleo crudo y del gas natural ¹. También pueden ser producidas mediante deshidrogenación catalítica de alcanos.

El etileno es muy requerido para la fabricación de plásticos, polietileno de alta y baja densidad, óxido de etileno, cloruro de vinilo, etilbenceno y estireno, y su demanda en nuestro país ha crecido de 377.000 t en 1998 a 686.000 t en 2007. El propileno se utiliza en la producción de polipropileno, acrilonitrilo, óxido de propileno, isopropanol, cumeno, butiraldehído, ácido acrílico y oxo-alcoholes, y su demanda en Argentina ha aumentado en 20.000 t desde 1998 a 2007, llegando a un consumo de 281.000 t en este último año. Los requerimientos de butenos han aumentado notablemente en los últimos años, ya que la fabricación de butenos en nuestro país se ha incrementado de

160.000 t en 1998 a más de 270.000 t en la actualidad. Principalmente se emplean para la fabricación de polibutenos, óxido de butileno, metiletilacetona, ácido acético, metil terbutil éter, alcoholes de C₇ a C₁₃, anhídrido maleico, butadieno y sec-butanol. También se emplean como aditivos para naftas de alto octanaje con propiedades ecológicas (MTBE, ETBE, TBA). Se espera que en los próximos 20 años la demanda de olefinas livianas aumente enormemente ².

Si bien el proceso principal de obtención de la olefina de C₂ (etileno) sigue siendo el craqueo térmico, la deshidrogenación catalítica de parafinas de bajo peso molecular (propano, butano) para la obtención de propilenos y butenos es un proceso industrial utilizado desde hace muchos años y que adquiere cada vez más importancia ya que dichas olefinas de C₃ y C₄ pueden obtenerse con rendimientos muy elevados con este proceso. En cambio, utilizando el craqueo térmico, las olefinas de C₃ y C₄ se obtienen como subproductos del etileno, y sus rendimientos son muy bajos (menores del 15 %). Es de destacar que en la deshidrogenación directa se han encontrado dificultades debido principalmente a la barrera termodinámica (reacción endotérmica reversible), y también a la rápida desactivación de los catalizadores por formación de coque que se encontró en los catalizadores inicialmente usados. Como las reacciones son endotérmicas, deben ser llevadas a cabo a elevadas temperaturas, lo que además de representar un costo energético elevado, favorece la aparición de residuos carbonosos y la formación de productos más livianos.

1.2. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

El primer antecedente de producción comercial de olefinas vía deshidrogenación catalítica directa es el proceso desarrollado por Leuna en Alemania y, en forma independiente, por UOP en EEUU conjuntamente con ICI en Inglaterra, en el año 1940 ³. Dicho proceso utilizaba catalizadores de cromia-alúmina para la deshidrogenación de butano y su objetivo era la obtención de butenos para ser luego dimerizados a octenos mediante otro proceso catalítico

Uno de los avances más significativos fue realizado por Houdry utilizando presiones subatmosféricas para lograr mayor conversión por paso, lo cual se usó en la producción de butenos. Después de la Segunda Guerra Mundial, Houdry desarrolló y comercializó el sistema de deshidrogenación con catalizadores de cromia-alúmina, extendiendo el proceso a la producción de butadieno, proceso conocido como CATODIENE ⁴.

El proceso tradicional más conocido de deshidrogenación catalítica de parafinas livianas es el llamado CATOFIN ⁵, que utiliza el mismo principio cíclico del proceso CATODIENE (tecnología perteneciente a UCI - ABB Lumus Crest. Inc.). El catalizador usado en este proceso contiene 18-20 % de Cr_2O_3 y 1-2% de metales alcalinos sobre una $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de superficie específica de $120 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y se presenta en la forma de pellets cilíndricos. El catalizador tiene baja actividad, por lo que deben utilizarse condiciones de reacción de alta severidad: alta temperatura y presión subatmosférica. En nuestro país este proceso lo utilizó la empresa petroquímica PASA (hoy Petrobras) en su planta de Puerto San Martín hasta el año 1992. Dicha planta producía butadieno por deshidrogenación de butano.

El catalizador de cromia-alúmina del proceso CATOFIN es poco activo, por lo que deben utilizarse condiciones de reacción de alta severidad: alta temperatura y baja presión (por ejemplo: 873 K y 0.5 bar en la deshidrogenación de propano). La alta temperatura de reacción implica elevados requerimientos de energía. Además, al trabajar a presiones por debajo de la atmosférica se requiere aumentar los cuidados en los sellos, para impedir el ingreso de aire en el reactor. En estas condiciones, por otra parte, la formación de residuos carbonosos trae aparejado una importante desactivación del catalizador, por lo que este proceso consta de al menos 3 reactores (dependiendo de la capacidad de la planta) de manera de tener uno en operación, uno en regeneración y el otro en purga. El tiempo de reacción normal es de 15 a 20 minutos. El esquema de la instalación se puede observar en la **Figura 1.1**. Las principales características del proceso son las siguientes:

1. Calor de reacción suministrado no sólo por el quemado cíclico del coque, sino también provenientes de la etapa de reducción del catalizador, y eventualmente por un quemado adicional del combustible.
2. Alto rendimiento por paso.
3. Alta estabilidad térmica del catalizador, buena resistencia mecánica y tolerancia a venenos como agua y metales pesados.
4. Ciclos de reacción-regeneración cortos y problemas durante las purgas derivados de los cambios bruscos de ambientes reductores (reacción) a oxidantes (regeneración) y viceversa.

También se utilizó en la Unión Soviética un proceso alternativo desarrollado por Yarsintez que evita la operación cíclica usando un reactor de lecho fluidizado similar al utilizado en el proceso de craqueo catalítico (FCC) en

refinerías ⁶. El proceso desarrollado por Snamprogetti-Yarsintez llamado FBD-4 ⁷ optimiza el proceso CATOFIN e incluye el desarrollo de un catalizador similar al de cromia-alúmina utilizado en éste último, pero más activo y más estable. Las desventajas de este proceso están asociadas a los inconvenientes de la operación con lechos fluidizados, resultando en baja selectividad y formación importante de compuestos pesados. En los últimos 10 años se han introducido mejoras a este proceso por Snamprogetti informadas en literatura ⁸.

El proceso FBD-4 es llevado a cabo en un reactor de lecho fluidizado acoplado a un regenerador similar a utilizado en el proceso FCC, tal como puede observarse en la **Figura 1.2**. El catalizador es así neumáticamente transportado del reactor al regenerador y viceversa. El calor generado en la combustión (durante la regeneración o quemado de coque) es utilizado para suplir los requerimientos térmicos de la reacción. Las principales características del proceso son las siguientes:

1. Condiciones de operación estacionarias, realizadas por medio de provisión periódica y continua de catalizador.
2. Seguridad intrínseca, ya que las zonas de oxidación y reacción están físicamente separadas, y la presión operativa es levemente por encima de la atmosférica.
3. Perfil de temperatura controlado, con el más alto valor de temperatura a la salida del reactor, donde se requiere la máxima conversión.
4. Buena compatibilidad ambiental debido a los filtros de polvo altamente eficientes y a la ausencia de calentadores de llama.

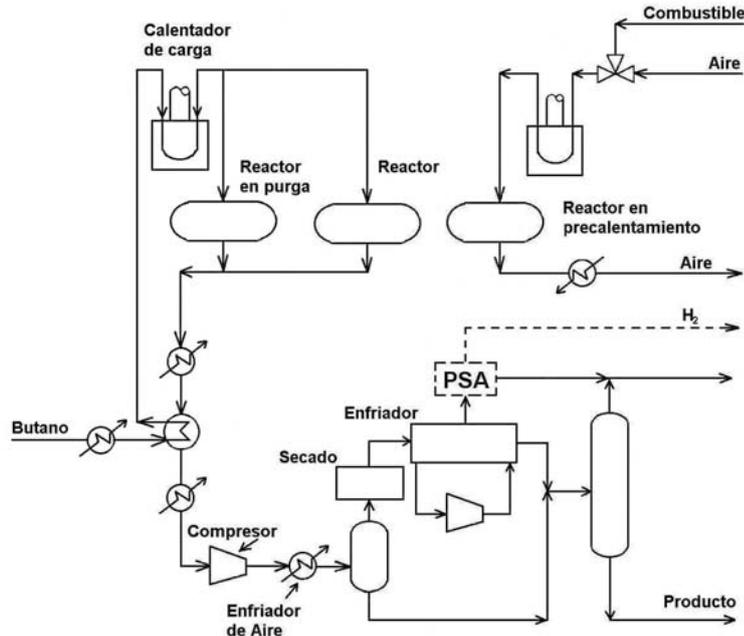


Figura 1.1: Esquema del proceso CATOFIN.

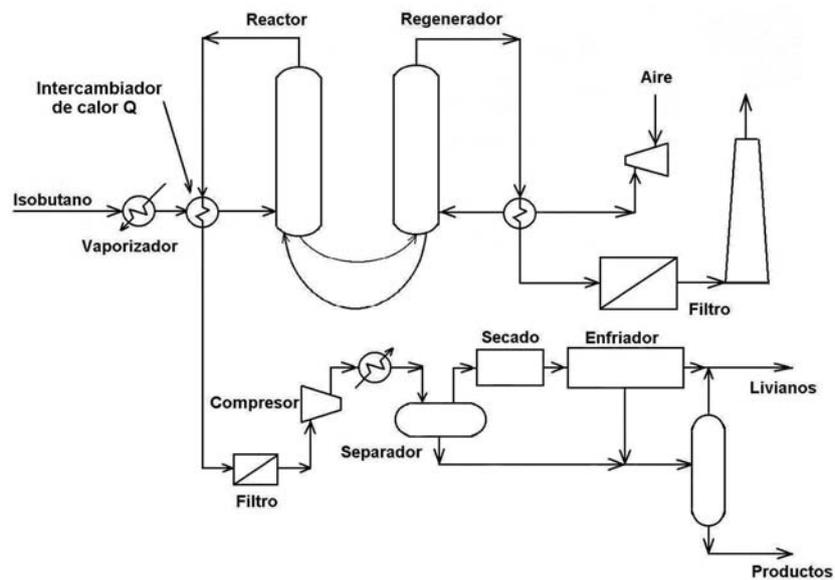


Figura 1.2: Esquema del proceso FBD-4.

A mediados de los '60, la necesidad de proveer olefinas lineales de alto peso molecular para la producción de detergentes biodegradables impulsó una

modificación en la deshidrogenación catalítica basada en la experiencia del reformado catalítico con metales nobles. Ello fue debido a los problemas encontrados en la utilización de procesos que usan catalizadores tradicionales de cromia-alumina. Así, surgió la motivación para desarrollar otros tipos de catalizadores que sean altamente selectivos y que permitan asegurar ciclos operativos más prolongados, con baja velocidad de desactivación por formación de depósitos de coque y que, además, presenten buena estabilidad a través de los sucesivos procesos de reacción-regeneración. Una de las alternativas más consideradas fue la utilización de catalizadores donde la fase activa es un metal noble (Pt, Pd, etc) que se dispersa sobre un soporte. Por ello, en las últimas décadas se han desarrollado nuevos procesos que utilizan metales nobles soportados como catalizadores para deshidrogenación.

Uno de los primeros procesos, desarrollado para la deshidrogenación de parafinas de cadena larga a las correspondientes mono-olefinas internas, utiliza un catalizador basado en Pt, y es el proceso conocido como UOP Pacol utilizado para la producción de olefinas lineales usadas en la fabricación de detergentes biodegradables ⁹. Posteriormente, a comienzo de los 70' UOP introduce una tecnología de regeneración continua de catalizador que conjuntamente con el catalizador basado en Pt posibilita el desarrollo de unidades de deshidrogenación de operación económica y prolongada para producir olefinas livianas, proceso conocido como UOP-OLEFLEX ¹⁰. Este proceso es utilizado en la deshidrogenación de parafinas de C₃ y C₄ y emplea un catalizador basado en Pt soportado sobre una alúmina modificada. El proceso requiere un lecho móvil, reactores adiabáticos con calentamiento entre

las etapas, y un circuito de regeneración separado. Las condiciones de operación son:

1. Temperatura: 820-890 K.
2. Presión: 200-500 kPa.
3. Velocidad de alimentación (LHSV): 4 h⁻¹.
4. Relación H₂/hidrocarburo: 1-10 (comúnmente 3).

La vida del catalizador es de 1 a 3 años. Un esquema de este proceso se observa en la **Figura 1.3**. Actualmente existen varias plantas de producción de propileno en grado polímero e isobutileno utilizando este proceso. Las características principales de este proceso son:

1. Los reactores de deshidrogenación operan en forma continua.
2. El catalizador exhibe una actividad uniforme con el tiempo de operación, manteniendo un rendimiento constante.
3. Operación a presión levemente superior a la atmosférica, lo cual es más seguro ya que elimina posibles entradas de aire, requiriendo, además, un menor flujo volumétrico y un menor equipamiento.
4. El reactor conteniendo hidrocarburos y el regenerador conteniendo oxígeno son unidades separadas, lo cual garantiza una mayor seguridad.

Otro proceso desarrollado más recientemente a escala comercial, es el denominado PROCESO STAR (Steam Active Reforming) tecnología desarrollada por la Phillips Petroleum Co. ¹¹. El proceso es similar al empleado en el reformado de metano con vapor de agua y consta de un reactor multitubo ubicado dentro de un horno de llama donde los requerimientos de calor para la reacción son suministrados por los gases de combustión en co-

corriente de manera de tener una temperatura prácticamente constante, lo que asegura mantener un buen nivel de selectividad. En este proceso mostrado en la **Figura 1.4** se utiliza vapor de agua como diluyente en la alimentación y el catalizador utilizado es un metal noble soportado sobre una espinela de Zn, resistente al vapor de agua. El agregado de vapor de agua a la alimentación del reactor produce importantes beneficios ya que:

- a) Aumenta la conversión de equilibrio del sistema ya que decrece la presión parcial tanto del hidrocarburo como del hidrógeno.
- b) Provee una presión positiva, evitando un riesgo potencial debido a entrada de aire.
- c) Modera el efecto endotérmico de la reacción.
- d) Reduce la formación de coque mediante la reacción de reformado con vapor.
- e) Reduce los requerimientos de compresión.

Las condiciones de operación y características del proceso son:

1. Temperatura: 750-890 K; presión: 300-800 kPa; velocidad de alimentación (LHSV): $0.5-10 \text{ h}^{-1}$; relación vapor/hidrocarburos: 4-5.
2. El reactor evita secciones de precalentamiento de alta temperatura, limitando por lo tanto la formación de coque.
3. La operación a presión de reacción positiva es más segura y requiere una relación de compresión mucho menor que una operación típica en vacío.

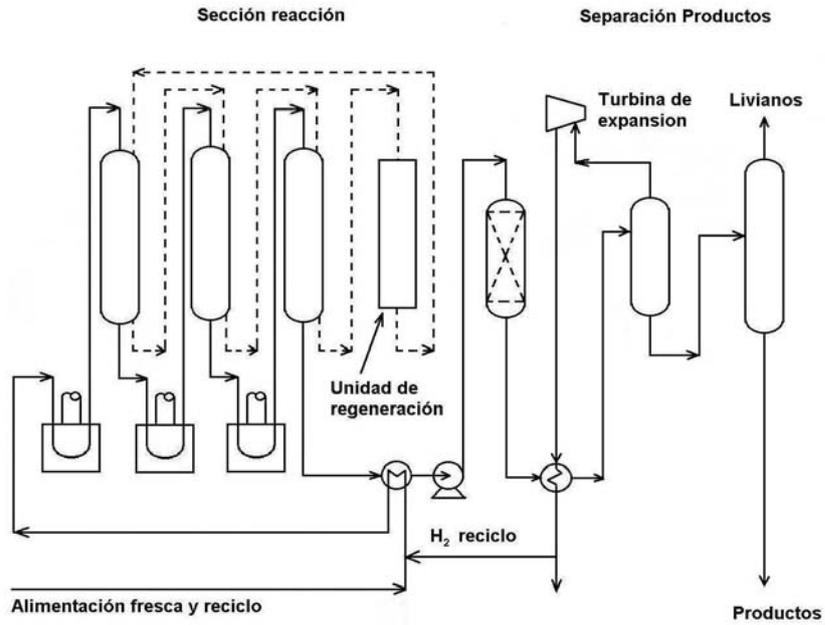


Figura 1.3: Esquema del proceso OLEFLEX.

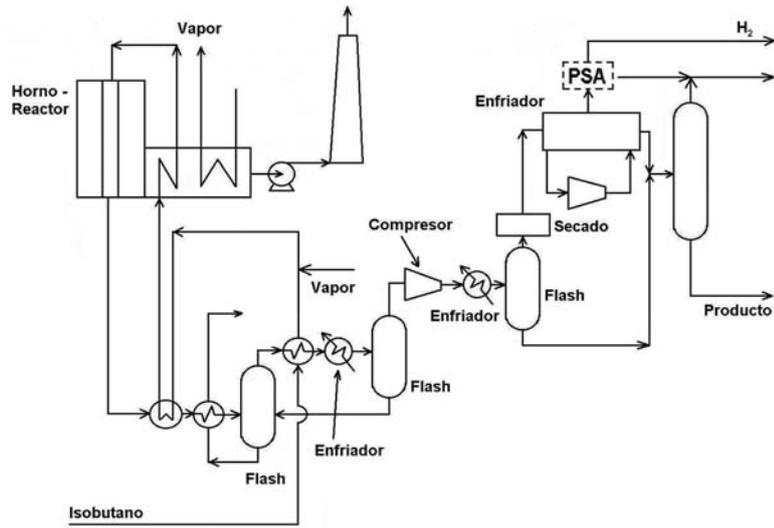


Figura 1.4: Esquema del proceso STAR.

Otra tecnología alternativa de deshidrogenación consiste en la utilización de reactores de membrana. El diseño de estos reactores se basa en el principio de permeación selectiva de gases. Utilizando una membrana adecuada se puede lograr la permeación selectiva de hidrógeno en el sistema, lo cual permitiría obtener conversiones superiores a la conversión de equilibrio, debido a la remoción del hidrógeno (producto) de la zona de reacción, provocando el desplazamiento del equilibrio hacia productos. El principal inconveniente de esta tecnología es la formación de coque sobre el catalizador, a pesar de que se usan temperaturas más bajas que las tradicionales. Probablemente la causa de esto es la ausencia de hidrógeno sobre el catalizador que actuaría “limpiando” la superficie del catalizador de precursores de coque ¹². Este proceso presenta la desventaja ocasionada por la formación de carbón que produce obstrucciones en la membrana. Esto ha llevado a un mayor interés en otras tecnologías como el uso de catalizadores multimetálicos soportados, la deshidrogenación asistida por halógenos y la deshidrogenación oxidativa. En el caso de la deshidrogenación asistida por halógenos uno de los caminos usado comercialmente para alcanos de cadena larga, es la clorinación y luego la deshidroclorinación a alquenos usada comercialmente en años pasados por Shell y Hüls entre otros. También se han propuesto algunas otras alternativas, como por ejemplo la pirólisis de metano en presencia de cloro para la producción de acetileno y etileno ¹³.

También se han propuesto otros ciclos de clorinación-deshidroclorinación para la obtención de etileno a partir de etano, así como también la deshidrogenación de propano en presencia de yodo por vía del intermediario yoduro de propilo ^{14, 15}.

La aplicación comercial de la deshidrogenación asistida por halógenos presenta varias dificultades como la corrosión asociada al uso de halógenos, y también el alto costo de los halógenos, la necesidad de reciclar grandes cantidades de los mismos y problemas medioambientales

La deshidrogenación oxidativa, implica la oxidación del H₂, desplazando el equilibrio a conversiones más altas. Esta vía se usó comercialmente en la deshidrogenación catalítica de etilbenceno a estireno en los procesos llamados UOP Styro-Plus y ABB Lummus/UOP SMART. También se empleó comercialmente con éxito la oxideshidrogenación, en la conversión de n-butenos a butadieno (por ejemplo en el proceso Oxo-D) pero esto no sucedió con la deshidrogenación de parafinas livianas y pesadas ¹⁶.

Muchos estudios se han llevado a cabo en el área de la deshidrogenación oxidativa, especialmente para la obtención de las olefinas comercialmente más importantes como etileno y propileno. En el caso de la deshidrogenación oxidativa, para el etano, se puede llevar a cabo de dos formas: a bajas temperaturas y a altas temperaturas. A bajas temperaturas, del orden de 300 – 500 °C se usan como catalizadores óxidos de metales reducibles, que usualmente tienen vanadio. Tomando como base el trabajo pionero de Thorsteinson y colaboradores ^{17, 18} se publicaron diversas patentes ^{19, 20, 21}. Se considera que el etano reacciona con el molibdeno o vanadio del catalizador formando un etóxido superficial, el cual puede luego sufrir un proceso de eliminación β dando etileno, o bien oxidarse generando un acetato superficial, que por hidrólisis da ácido acético. Cantidades variables de ácido acético se obtienen como subproducto a presiones bastante mayores a la atmosférica. Trabajos recientes ^{20, 22} mostraron que los catalizadores pueden

ser selectivos para la producción de etileno o de ácido acético modificando la preparación de los mismos y ajustando adecuadamente las condiciones de reacción. La selectividad a etileno con estos catalizadores es aproximadamente del 70 % con una conversión de etano del 70 %.

La deshidrogenación oxidativa de etano a elevadas temperaturas puede llevarse a cabo con una variedad de materiales catalíticos que no contienen V y Mo como era el caso de los catalizadores usados a bajas temperaturas. Algunos de ellos son: $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$, $\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$, y $\text{Sr-Nd}_2\text{O}_3$ ^{23, 24}. Además, investigadores de la Philips Petroleum Company estudiaron catalizadores que contienen Li, Ti y Mn y catalizadores que contienen Co, P y al menos un promotor^{25, 26}. Los primeros tienen una conversión de etano del 47 % y una selectividad a etileno del 86 %, en las siguientes condiciones:

1. Alimentación de 25 % en volumen de etano y 75 % en volumen de aire.
2. Presión de 3 psig.
3. Caudal de 2400 GHSV.

Este proceso a alta temperatura, a diferencia del de baja temperatura, no tiende a generar subproductos, sólo algo de metano por el craqueo. Otro proceso en estudio involucra el uso de catalizadores monolíticos recubiertos con Pt o Pt-Sn, a muy elevada temperatura (alrededor de 1000 °C) y tiempos de contacto extremadamente pequeños (del orden de 10^{-3} s). Las conversiones de etano son elevadas, de alrededor del 70 %, y la selectividad a etileno de 85 %. Los bajos tiempos de contacto y la alta selectividad hacen al proceso atractivo como una alternativa al craqueo de hidrocarburos para la obtención comercial de etileno, pero faltan resolver una serie de cuestiones importantes

como la variación de la actividad y selectividad del catalizador a largos tiempos de reacción y cuestiones de seguridad relativas al uso de mezclas de etano, oxígeno e hidrógeno en ciertas proporciones.

Un proceso bastante estudiado de deshidrogenación oxidativa de etano involucra la asistencia de CO_2 como oxidante suave. Los catalizadores usados son óxidos de Cr, de Cr y Mn, de Cr, Mn y Ni, o de Cr, Mn y La soportados en una zeolita. Las principales ventajas de este proceso son:

1. El CO_2 actúa como oxidante suave en la deshidrogenación oxidativa del etano dando etileno.
2. La temperatura de reacción es significativamente más baja comparada con la del proceso de craqueo, disminuyendo la formación de coque.
3. La conversión de etano es elevada, lo mismo que la selectividad a etileno, mayor que en otros procesos. Además, no se forman productos como acetileno y propileno.

La deshidrogenación oxidativa de propano como una ruta comercial para la obtención de propileno aparece como una alternativa lejana, ya que presenta varias dificultades importantes. Una de ellas es que el propileno es más fácilmente oxidable que el propano, de modo que la selectividad tiende a declinar rápidamente con la conversión. Otra dificultad es que a temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$ el craqueo de propano se vuelve significativo, lo que conduce a diversos subproductos. Aún así, una variedad de catalizadores han sido estudiados recientemente a temperaturas por debajo de $700\text{ }^\circ\text{C}$ ^{17, 18, 19, 20, 21, 22}. Dentro de ellos se destaca el de vanadia-sílica-zirconia por su alta selectividad.

La aplicación comercial de la deshidrogenación oxidativa tiene problemas importantes a resolver como la seguridad relacionada con la estabilidad química de la mezcla de alcanos y oxígeno en ciertas proporciones, y también el impacto económico que conlleva la ausencia de formación del hidrógeno como subproducto.

La situación actual y las perspectivas en un futuro inmediato muestran a la vía de deshidrogenación sobre catalizadores multimetálicos soportados como una alternativa muy promisoría para suplantar ventajosamente los procesos catalíticos clásicos.

1.3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS MÁS RELEVANTES DEL TEMA

El desarrollo de catalizadores altamente eficientes para deshidrogenación de alcanos lineales requiere de materiales catalíticos con determinadas propiedades teniendo en cuenta las características del proceso, la más importante de las cuales es que, por ser un proceso endotérmico, se lleva a cabo temperaturas elevadas, lo que implica que habrá una importante contribución de reacciones secundarias indeseables como el craqueo de alcanos (dando alcanos más livianos como metano y compuestos de C_2 y C_3), y también la polimerización de olefinas, que da lugar a la formación de compuestos altamente deshidrogenados, precursores del coque, que envenenan la actividad catalítica. Esto requiere de soportes catalíticos resistentes a las altas temperaturas, que no favorezcan las reacciones secundarias (baja acidez del soporte) y que permitan una buena dispersión e

interacción de los metales soportados. Por otro lado la fase metálica de estos catalizadores debe proveer una muy buena capacidad deshidrogenante, una baja capacidad de hidrogenólisis (ruptura de los enlaces C-C de las parafinas, dando parafinas más livianas) y de adsorción de olefinas (para evitar su polimerización) y una buena estabilidad para soportar los tratamientos periódicos de regeneración de los catalizadores. Por ello es necesario lograr materiales catalíticos que proporcionen una elevada conversión de la parafina, alta selectividad a olefinas, baja formación de coque y elevada estabilidad de las propiedades catalíticas a través de los tratamientos de regeneración, de modo de lograr ciclos operativos de larga duración.

Si bien los catalizadores de Pt/Al₂O₃ han sido intensamente aplicados y estudiados en los procesos de deshidrogenación, debido principalmente a los trabajos pioneros con estos catalizadores en el reformado de naftas, en las últimas décadas se ha enfocado el estudio en otro tipo de soportes y en el uso de sistemas bi y multimetálicos.

En la literatura se dispone de información del uso en procesos de deshidrogenación de catalizadores de Pt basados en espinelas de Zn y Mg. Así Aguilar et al.²⁷ han estudiado el efecto del contenido de Pt soportado sobre una espinela de ZnAl₂O₄, encontrando que, a bajos contenidos, el Pt difunde en la red de la espinela mostrando una fuerte interacción con los iones oxígeno del soporte. Los catalizadores con concentraciones de Pt de hasta el 0.5% mostraron, en la reacción de deshidrogenación de isobutano, selectividad a isobuteno y TON ("turnover number") elevados. Pakhomov et al.²⁸ hallaron que el pretratamiento reductivo de catalizadores Pt/ZnAl₂O₄ conduce a la formación de aleaciones Pt-Zn debido a la reducción de impurezas de ZnO contenidas en

el soporte de espinela, lo cual ocasiona la desactivación del mismo en la reacción de deshidrogenación de n-butano. En un estudio reciente de Zawadzki et al.²⁹ se sintetizó espinela de zinc nanocrystalina y nanoporosa en condiciones hidrotérmicas a baja temperatura. Luego se preparó un catalizador con 1% de Pt por impregnación de la espinela, el cual se caracterizó y se ensayó en la reacción de oxidación de iso-buteno. Los autores hallaron una fuerte interacción del Pt con el aluminato de zinc en atmósfera reductora, conduciendo a la formación de una aleación Pt-Zn, la cual desactiva reversiblemente el catalizador Pt/ZnAl₂O₄. En un trabajo de Rennard y Freel³⁰ se encontró que el MgAl₂O₄ es un buen soporte que permite mantener una buena dispersión del Pt después de ser sometido a 6 ciclos de reacción-oxidación-reacción. Las reacciones utilizadas fueron deshidrogenación de propano y de isopentano. Hay estudios relacionados con el agregado de un segundo metal a catalizadores de Pt soportados en espinelas. Así en un trabajo de Bosch et al.³¹ se halló que el PtSn/ZnAl₂O₄ es más estable térmicamente que el correspondiente catalizador monometálico, pero a elevados contenidos de Sn (>1%) forman aleaciones PtSn enriquecidas en Sn que afectan la performance catalítica en la reacción de deshidrogenación de isobutano. Pakhomov et al.³² informaron que la adición de Cu a un catalizador de Pt soportado en una espinela de zinc (ZnAl₂O₄) produjo modificaciones en la fase metálica que afectaron el comportamiento del catalizador en la reacción de deshidrogenación de n-butano, y que dependiendo de la relación Cu/Pt en la solución sólida Pt-Cu, el Cu puede actuar como veneno o promotor catalítico del Pt. En otro trabajo del mismo autor³³ se estudió el estado de la fase metálica en catalizadores PtSn/ZnAl₂O₄ en diferentes etapas de la preparación

de los catalizadores. En el catalizador calcinado, no se halló interacción química del Sn con el soporte o con el Pt. Durante la reacción de deshidrogenación de n-butano se formaron aleaciones PtSn, las que se destruyeron durante el proceso de regeneración oxidativa del catalizador. En otro trabajo de Pakhomov et al.³⁴, se estudió el estado y las propiedades catalíticas de catalizadores PtSn/ZnAl₂O₄ y PtSn/MgAl₂O₄ prerreducidos. Los resultados de difracción de rayos-X y de espectroscopia Mössbauer indicaron que el pretratamiento térmico de estos catalizadores en el medio de reducción condujo a la formación de partículas aglomeradas dispersas de aleaciones PtSn, Pt₂Sn₃ y PtSn₂ las cuales desactivaron el catalizador. C. Padró et al.³⁵ estudiaron la estabilidad de catalizadores de Pt y PtSn soportados en Al₂O₃-K y ZnAl₂O₄ durante sucesivas etapas de reacción de deshidrogenación de propano-regeneración. El agregado de Sn a un catalizador Pt/ZnAl₂O₄ produjo una mejora en las propiedades catalíticas con aumento de la conversión y disminución de la desactivación. Además, se obtuvo un catalizador de alta estabilidad, que mantiene su actividad y selectividad aún luego de cinco ciclos de reacción-regeneración. Bosch et al.³⁶ estudiaron el estado de la fase metálica del catalizador PtSn/ZnAl₂O₄ y su correlación con el comportamiento en las reacciones de deshidrogenación de isobutano y deshidrociclización de n-heptano. En sus conclusiones informaron que el catalizador PtSn/ZnAl₂O₄ es más estable que el Pt/ZnAl₂O₄, pero que el agregado de Sn en alto porcentaje (mayor al 1 %) forma aleaciones con el Pt que afectan la performance catalítica en las reacciones estudiadas. Bocanegra et al.³⁷ estudiaron catalizadores de PtSn soportados en ZnAl₂O₄ y MgAl₂O₄ (ambos soportes preparados por el método cerámico) en la reacción de deshidrogenación de n-butano, mostrando

que el agregado de Sn a los correspondientes catalizadores monometálicos mejora las propiedades catalíticas produciendo catalizadores de buena actividad y muy alta selectividad a butenos. Además, estudios de estabilidad en ciclos de reacción-regeneración llevados a cabo en ambos catalizadores bimetalicos reflejaron una muy importante estabilidad de las propiedades catalíticas a través de los ciclos, en especial del catalizador PtSn/MgAl₂O₄. Este hecho estaría relacionado a la alta estabilidad de la fase metálica del mismo de acuerdo a lo mostrado por los ensayos de RTP realizados después de los ciclos. En otro estudio de los mismos autores³⁸ sobre caracterización de la fase metálica de catalizadores de Pt y PtSn soportados en MAl₂O₄ (M: Mg o Zn) utilizados en la deshidrogenación de n-butano, los resultados de los ensayos en las reacciones sondas de la fase metálica (deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano), RTP, XPS, quimisorción de H₂, y mediciones microcalorimétricas de adsorción de propileno mostraron que la naturaleza de la fase metálica en los catalizadores monometálicos parecer ser diferente para ambos soportes. En el Pt/ZnAl₂O₄ habría baja concentración de sitios hidrogenolíticos (escalones, vértices y aristas) en contraste con la estructura de la fase metálica del Pt/MgAl₂O₄. Los estudios también indicaron que la adición de Sn mejora la conducta catalítica en la deshidrogenación de n-butano debido a cambios importantes en la estructura de la fase metálica, que se vuelve más compleja. En los catalizadores PtSn/ZnAl₂O₄ y PtSn/MgAl₂O₄ se detectó formación parcial de aleaciones PtSn o compuestos intermetálicos entre Pt⁰ y una fracción de Sn⁰, y también se observó enriquecimiento superficial en Sn, efectos de dilución, así como la presencia de Sn oxidado estabilizado en el soporte.

Existen escasos estudios sobre el comportamiento catalítico de catalizadores multimetálicos en reacciones de deshidrogenación, aunque se han publicado trabajos relativos a la performance de estos catalizadores en reacciones de reformado de hidrocarburos. En tal sentido, Macleod et al.³⁹ estudiaron el estado de la fase metálica, en especial la presencia de aleaciones, de diversos catalizadores bimetálicos basados en Pt con el agregado de Re, Ir, Sn y Ge y de un catalizador trimetálico Pt-Ir-Ge (todos soportados en Al_2O_3) los cuales se ensayaron en la reacción de reformado de n-octano. Los resultados indicarían que tanto el Sn como el Ge modifican las propiedades de los catalizadores principalmente por un efecto geométrico de dilución del Pt, y, además, pueden formarse aleaciones Pt-Sn y Pt-Ge en el “bulk”, las cuales afectarían la velocidad global de desactivación de estos sistemas. En el caso del Pt-Ir y Pt-Re, tanto el renio como el iridio metálicos proveerían sitios para la hidrogenólisis de los depósitos de coque, contribuyendo a la resistencia de los catalizadores a la desactivación. En el catalizador de Pt-Ir-Ge la formación de aleaciones Pt-Ir-Ge en el “bulk” afectó la velocidad global de desactivación. Por otra parte el nivel de conversión del catalizador Pt-Ir-Ge se mantuvo por encima del de Pt-Ir. Estos resultados indicarían que el agregado de pequeñas cantidades de Ge incrementa la resistencia a la desactivación, a pesar de que el catalizador trimetálico produjo una cantidad de coque significativamente mayor que el catalizador de Pt-Ir. Fürcht et al.⁴⁰ también estudiaron la reacción de reformado de n-octano en catalizadores trimetálicos de PtSn modificados por el agregado de Sn, Te y Bi mediante una técnica de adsorción de metales y soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La adición de Sn disminuyó un poco el rendimiento al reformado, se incrementó el

contenido de isoparafinas, decreció el contenido de aromáticos, mientras que el número de octanos se mantuvo elevado. El Te y el Bi produjeron una desactivación importante de la función metálica del catalizador. El rendimiento líquido fue mucho menor que para el catalizador PtSn sin modificar. La selectividad a aromáticos e isoparafinas cambió favorablemente. La función de reformado por parte del metal fue suprimida y las reacciones de alquenos que ocurren en los sitios ácidos del catalizador se volvieron dominantes. En una continuación del trabajo recién citado, Fürcht et al.⁴¹, investigaron el efecto de la adición de Au, Ir y Pd al catalizador base de PtSn/ γ -Al₂O₃ por la técnica de adsorción de metales. El agregado de Au e Ir aumentó levemente la actividad del catalizador base. Pocas isoparafinas y muchos aromáticos se encontraron en el producto líquido del catalizador modificado comparado con el del catalizador base, mientras que el número de octanos fue similar en ambos. En el catalizador modificado por la adición de Pd, la conversión, el rendimiento líquido y el número de octanos fue algo menor que el del catalizador base, mientras que la distribución de productos fue favorable, con disminución del contenido de aromáticos y un incremento del contenido de isoparafinas. También se pueden mencionar aquí dos trabajos de Devillers et al.^{42, 43} sobre catalizadores trimetálicos BiPdRu y RuPdPt soportados en carbón para oxidaciones selectivas y dos trabajos sobre reducción de NO en catalizadores de Pt-Mo-Na soportados en α -Al₂O₃⁴⁴ en un caso y en SiO₂ en el otro⁴⁵.

En la investigación de sistemas multimetálicos para reacciones de deshidrogenación se puede mencionar un estudio de Miguel et al.⁴⁶ de diferentes catalizadores mono (Pt), bi (PtSn, PtPb, PtGa) y trimetálicos (PtSnGa) soportados en diferentes materiales para deshidrogenación de

propano. El catalizador trimetálico PtSnGa tiene la mejor performance y la mayor estabilidad en la reacción estudiada, con alto rendimiento a propeno y baja deposición de coque. Homs et al.⁴⁷ caracterizaron e investigaron el comportamiento de catalizadores de PtSn soportados en sílice dopados con Ga, In o Tl en la reacción de deshidrogenación de n-hexano. Para los catalizadores PtSnIn y PtSnTl (relación molar Pt/(Sn+M) alrededor de 1) se ve favorecida la deshidrogenación. En cambio en el catalizador PtSnGa (relación molar Pt/(Sn+M) de 1,72) se ve favorecida la hidrogenólisis. Esta conducta está relacionada a diferencias en la estructura superficial que se detectaron a través de estudios de DRX, TEM, EDX y XPS, los cuales indican la presencia en estos catalizadores de partículas grandes en forma de plaqueta de fases PtSn_{1-x}M_x (M: Ga, In, Tl), pero en el catalizador PtSnGa se observa una distribución bimodal de partículas y se identificó una fase de Pt.

En cuanto a trabajos centrados principalmente en el efecto del soporte, podemos mencionar el estudio de C. Padró et al.³⁵ que compararon el comportamiento de catalizadores de Pt y PtSn soportados en Al₂O₃-K y ZnAl₂O₄ durante sucesivas etapas de reacción de deshidrogenación de propano-regeneración. Los autores encontraron que los catalizadores soportados en ZnAl₂O₄ mostraron un mejor desempeño catalítico, con incremento apreciable de la selectividad a propileno y reducción de la desactivación, que los catalizadores soportados en Al₂O₃-K. Asimismo el catalizador PtSn/ZnAl₂O₄ fue el que presentó la mayor estabilidad y reversibilidad durante los procesos regenerativos. Armendáriz et al.⁴⁸ estudiaron el efecto de la relación Al/Mg en el soporte de catalizadores PtSn/MgAl₂O₄ aplicados a la reacción de deshidrogenación de isopentano. Se

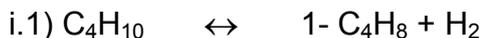
realizó un estudio comparativo de desorción a temperatura programada de NH_3 , sobre alúmina y los soportes sintetizados (MgAl_2O_4) con tres relaciones distintas de Al/Mg. El estudio reflejó la baja acidez del soporte para una relación Al/Mg próxima a 2 (correspondiente a MgAl_2O_4 puro), con respecto a los soportes con relaciones Al/Mg mayores, y a la alúmina. Además, esta relación optimizó el rendimiento del catalizador en la reacción de deshidrogenación de isopentano.. Hay también trabajos relativos a catalizadores soportados en espinelas de Zn y Mg que utilizan como metal activo Ni, Ru, Pd y Rh en lugar del Pt, aunque no para reacciones de deshidrogenación. El Ni soportado en MgAl_2O_4 fue usado para reacciones de reformado seco y con vapor ^{49, 50} y también para la oxidación parcial de parafinas livianas ⁵¹. El Ru, sólo o promovido en Ba y Cs, se utilizó como metal activo en catalizadores soportados en MgAl_2O_4 para la descomposición de amoníaco ⁵², el Ru y el Rh soportados en espinela de magnesio se usaron como catalizadores en la oxidación parcial del metano ⁵³. Catalizadores de Pd-La soportados en MgAl_2O_4 se utilizaron para la aminación en fase gaseosa de compuestos fenólicos ⁵⁴. Complejos de Rh soportados en espinela de zinc fueron utilizados para catalizar la hidroformilación de 1-hexeno y la hidrogenación de nitrobenzono y cloronitrobenzono ⁵⁵.

1.4. ENFOQUE TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE DESHIDROGENACIÓN DE N-BUTANO

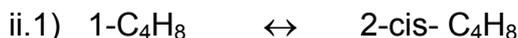
El proceso de deshidrogenación de n-butano es un proceso complejo que involucra además de las reacciones de deshidrogenación propiamente dichas, varias reacciones laterales o secundarias, generalmente indeseables.

Estas reacciones son: isomerización de butenos, hidrogenólisis y craqueo de la parafina, y formación de carbón (coque). A continuación se ejemplificarán las reacciones comprendidas en la deshidrogenación de n-butano:

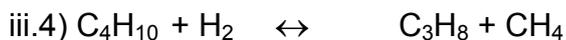
i) Deshidrogenación



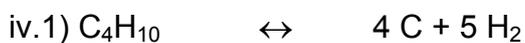
ii) Isomerización



iii) Hidrogenólisis y craqueo



iv) Formación de carbón



Para calcular las constantes de equilibrio de estas reacciones en función de la temperatura se utilizaron valores de ΔG y ΔH (en función de la temperatura) informados en la literatura ⁵⁶. Se construyó una tabla (**Tabla 1.1**) con los valores de ΔH° (T = 25 °C) y K_{eq} en función de T para algunas de las reacciones mostradas anteriormente.

Tabla 1.1: Valores de Calor de Reacción Estándar (ΔH°) y ecuaciones del $\ln K_{eq}$ en función de la temperatura absoluta (K) para las distintas reacciones en el proceso de deshidrogenación de butano.

Reacción	ΔH° (T=25 °C) (kcal/mol)	$\ln K_{eq}$ en función de T (K)
1. $C_4H_{10} \leftrightarrow 1-C_4H_8$	30.12	$16.2931 - 15624.94/T$
2. $C_4H_{10} \leftrightarrow 2-cis-C_4H_8$	28.48	$15.1724 - 14599.53/T$
3. $C_4H_{10} \leftrightarrow 2-trans-C_4H_8$	27.48	$15.1876 - 14278.64/T$
4. $C_4H_{10} \leftrightarrow 1,3-C_4H_6$	56.48	$30.5071 - 29573.35/T$
5. $C_4H_{10} \leftrightarrow C_3H_6 + CH_4$	17.14	$16.9523 - 8529.20/T$
6. $C_4H_{10} \leftrightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	22.41	$16.3793 - 11193.09/T$
7. $C_4H_{10} + H_2 \leftrightarrow 2 C_2H_6$	- 10.33	$0.4716 + 5865.56/T$
8. $C_4H_{10} + H_2 \leftrightarrow C_3H_8 + CH_4$	-12.56	$0.4310 + 6889.55/T$
9. $C_4H_{10} \leftrightarrow 4 C + 5 H_2$	30.15	$49.5182 - 17115.15/T$

De acuerdo a los valores observados en **Tabla 1.1** las reacciones de deshidrogenación son claramente endotérmicas, lo cual indica la necesidad de trabajar a elevadas temperaturas para lograr conversiones apreciables desde el enfoque termodinámico. Desde el punto de vista de otras variables que pueden afectar el equilibrio de deshidrogenación, se puede decir que la deshidrogenación es una reacción que procede con aumento del número de moles gaseosos, por lo tanto convendría trabajar a bajas presiones o con agregado de inertes para favorecer los productos. Por otro lado, como el H_2 es

un subproducto de la deshidrogenación, la presencia del mismo en la alimentación no sería favorable termodinámicamente, pero suele adicionarse porque disminuye la formación de carbón sobre el catalizador (“efecto limpiante de la superficie metálica”). Utilizando los datos de la **Tabla 1.1** se pueden calcular las K_{eq} a diferentes temperaturas (ver en Anexo los cálculos). Para analizar los valores relativos de las K_{eq} se tomó un valor de $T = 530\text{ °C}$ (los valores de K_{eq} de deshidrogenación empiezan a ser significativos por encima de 450 °C) y presión atmosférica, obteniéndose los siguientes valores de las constantes de equilibrio (K_i):

$$\begin{array}{llll} K_1 = 6.61E-02 & K_2 = 4,94E-02 & K_3 = 7.47E-02 & K_4 = 1,80E-03 \\ K_5 = 5.62E02 & K_6 = 1.15E01 & K_7 = 2.38E03 & K_8 = 8.19E03 \\ K_9 = 1,77E12 & & & \end{array}$$

Como puede observarse, el valor de la K de la reacción de formación de carbón (K_9) es unos 100 millones de veces superior a los de las otras K , es decir que la formación de carbón está muy favorecida termodinámicamente frente a las otras reacciones. Debido a este hecho, para poder estudiar la influencia de las distintas variables sobre la conversión en las reacciones de deshidrogenación, se consideraron solamente las reacciones 1, 2 y 3 (la 4 no se tuvo en cuenta por ser su K pequeña frente a las otras tres).

A fin de estudiar la influencia de la temperatura, la presión y la relación de alimentación n-butano/hidrógeno en los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones de deshidrogenación de n-butano (1,2 y 3) se graficaron los valores de K_{eq} vs. temperatura usando las ecuaciones mostradas en la **Tabla 1.1** como puede observarse en la **Figura 1.5**. También se graficaron los valores de conversión de equilibrio vs. temperatura para dos

valores de presión total como aparece en la **Figura 1.6**, y por último se graficaron los valores de conversión de equilibrio vs. temperatura para dos relaciones de alimentación H_2/n -Butano, tal como puede observarse en la **Figura 1.7**.

1.4.1. Efecto de la temperatura

Como se observa en la **Figura 1.5** la constante de equilibrio de deshidrogenación de n-butano a los diferentes butenos empieza a tener valores apreciables a temperaturas superiores a 450 °C. El rango habitual de temperaturas de trabajo para deshidrogenación está entre 500 y 600 °C.

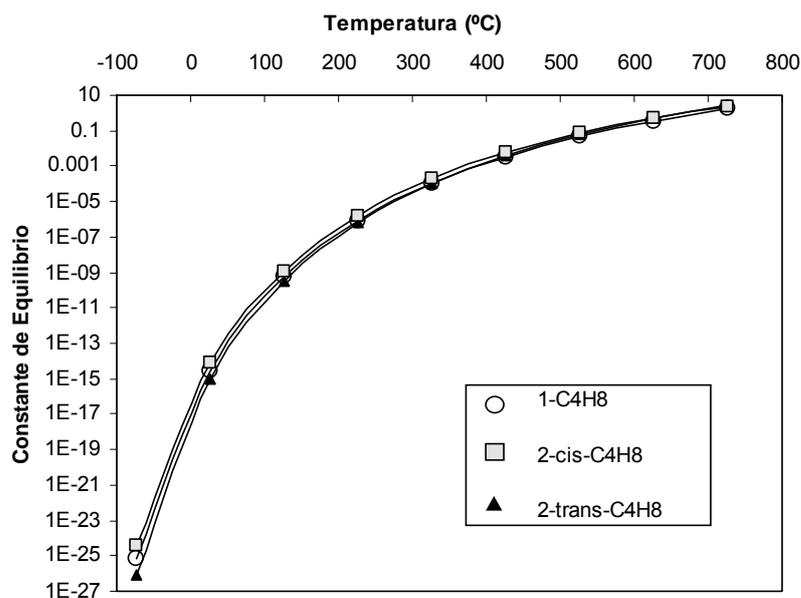


Figura 1.5: Valores de la constante de equilibrio individual de la reacción de deshidrogenación de n-butano a cada uno de los distintos butenos en función de la temperatura. Presión = 1 atmósfera. Alimentación = butano puro.

1.4.2. Efecto de la presión

Las reacciones de deshidrogenación se desarrollan con aumento del número de moles ($\Delta v > 0$), por lo cual se ven favorecidas termodinámicamente a bajas presiones o con agregado de inerte. Esto puede apreciarse en la **Figura 1.6**.

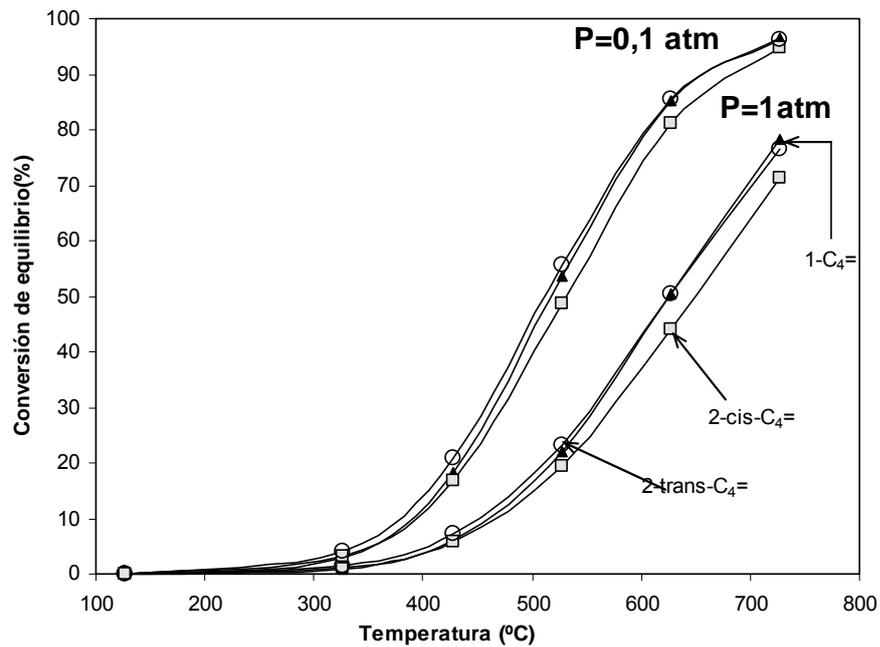


Figura 1.6: Conversión de equilibrio individual para la reacción de deshidrogenación de butano a cada uno de los distintos butenos en función de la temperatura para distintas presiones totales. Alimentación = butano puro.

1.4.3. Efecto de la relación H₂/n-butano

Si bien el agregado de hidrógeno en la alimentación desfavorece termodinámicamente las reacciones de deshidrogenación por ser un producto de ellas, según se observa en la **Figura 1.7** el mismo disminuye la formación de carbón (reacción 9), el cual produce un bloqueo de los centros activos del catalizador; por lo cual generalmente se adopta una solución de compromiso.

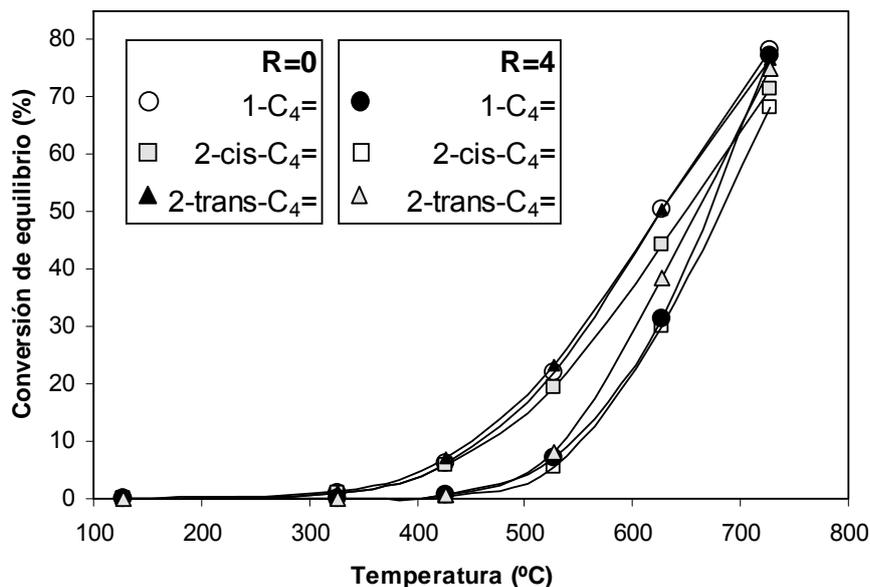


Figura 1.7: Conversión de equilibrio individual para la reacción de deshidrogenación de butano a cada uno de los distintos butenos en función de la temperatura para distintas relaciones de alimentación, $R = \text{H}_2/\text{Butano}$. Presión total = 1 atm.

1.5. OBJETIVOS DE LA TESIS

Teniendo en cuenta los antecedentes bibliográficos analizados anteriormente se puede observar una falta de estudios sistemáticos sobre sistemas multimetálicos soportados sobre diferentes materiales para deshidrogenación. En particular el efecto del agregado al Pt de un metal tal como Pb ha merecido una escasa atención, y no hay estudios del desempeño de sistemas trimetálicos como PtPbIn o PtGeGa soportados sobre espinelas para reacciones de deshidrogenación u otro tipo de reacciones afines. También hay que tener cuenta que cuando el proceso de deshidrogenación se efectúa sobre metales nobles soportados implica disponer de una fase activa con alta

capacidad deshidrogenante y baja capacidad hidrogenolítica y polimerizante. Sin embargo, el soporte debe ser tenido particularmente en cuenta pues se requiere una baja acidez para minimizar las reacciones laterales indeseables de craqueo y polimerización que van en detrimento del rendimiento del proceso. Pero los requisitos del soporte no quedan restringidos sólo a su inercia química en el proceso, sino, además, a que los posibles cambios en la naturaleza del mismo pueden alterar de modo significativo las interacciones metal-soporte conduciendo a fases metálica con diferentes características y propiedades catalíticas. En tal sentido en la literatura no existen estudios comparativos acerca de estas cuestiones. Además, hay pocos estudios comparativos acerca de la estabilidad de las diferentes formulaciones catalíticas presentadas en la literatura, en especial de sistemas bi y trimetálicos. Es conocido que el uso de catalizadores en condiciones similares a las industriales implica una secuencia de etapas de reacción y etapas de regeneración. Estas secuencias involucran a su vez procesos de diferentes efectos térmicos, los cuales pueden inducir cambios profundos en la fase soportada. De allí la importancia de estos aspectos.

Teniendo en consideración lo mencionado precedentemente, se han planteado los siguientes objetivos para el desarrollo de la presente tesis:

- 1) Ensayar distintos métodos de síntesis del soporte de espinela de magnesio, $MgAl_2O_4$, y caracterizar los materiales obtenidos, en especial, en sus propiedades como soporte de catalizadores metálicos.

- 2) Estudiar la incidencia de la utilización de los distintos $MgAl_2O_4$ (preparados utilizando diferentes tipos de síntesis) sobre las propiedades catalíticas en deshidrogenación de butano y sobre las características de la

fase metálica. Ello permitiría establecer las modificaciones que sufren las interacciones metal-metal y metal-soporte al cambiar las características del soporte.

3) Estudiar el efecto del agregado de metales del grupo 13 (In y Ga) y 14 (Sn y Pb) al Pt. En forma particular se estudiará la incidencia de los promotores metálicos sobre la performance catalítica en la reacción de deshidrogenación de butano y asimismo sobre las características de la fase metálica, buscando correlacionar ambas características.

4) Estudiar cómo afecta a la estabilidad catalítica por un lado, el agregado de promotores metálicos al Pt y por el otro, las características del material donde se soporta la fase metálica, a través de ensayos en ciclos sucesivos de reacción – regeneración, observando las modificaciones de las propiedades catalíticas a lo largo de tales ciclos y comparando el comportamiento relativo de las distintas formulaciones catalíticas.

5) Determinar la capacidad de formación de depósitos carbonosos y la naturaleza de los mismos de las diversas formulaciones catalíticas en condiciones comparables de reacción, y correlacionarlas con las características de la fase metálica y las de los soportes utilizados.

Anexo

A partir de los datos de ΔG°_f a distintas temperaturas (en un rango de 25 a 750 °C) obtenidos en bibliografía para cada hidrocarburo, se realizó una regresión lineal, obteniéndose la pendiente y la ordenada al origen. Con estos datos se estableció la ecuación de ΔG°_f en función de la temperatura para cada hidrocarburo.

Para cada reacción planteada en el proceso de deshidrogenación de n-butano se calculó el $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$ en función de la temperatura con la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = \sum \Delta G^\circ_f \text{ productos} - \sum \Delta G^\circ_f \text{ reactivos}$$

A través de la ecuación que liga la constante de equilibrio con el $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$:

$\ln K_{\text{eq}} = - \Delta G^\circ_{\text{reacción}}/RT$, se estableció la relación $\ln K_{\text{eq}} = f(T)$ para cada reacción.

1.6. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ K.Y. Chan, F. Inal and S. Senkan, *Ind Eng Chem Res* 37 (1998) 901.
- ² T. Ren, M. Patel and K. Block, *Energy* 31 (4) (2006) 425.
- ³ G. Hornaday, F. Ferrell, G. Mills, *Manufacture of mono and diolefins from paraffins by catalytic dehydrogenation*, *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, vol. 4, Ed. Intersciencie, Pans, 1961.
- ⁴ A. Waddams, *Chemicals from Petroleum*, 4th edition, Ed. Gulf Publishing Company, Houston, 1978.
- ⁵ *Hydrocarbon Processing*, November 1987 p.67, November 1989, p.111.
- ⁶ D. Danfilippo, E. Buonomo, G. Fusco, I. Miracca, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998) 919.
- ⁷ D.Sanfilippo, *Chem. Tech.*, August 1993, p.37.
- ⁸ E. Luckenbach, F. Zenz, G. Papa, A. Bertolini, U.S. Patent 5.656.243, 1997, assignet to Sanmprogetti.
- ⁹ R. Berg, B. Vora, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, vol. 15, 1982, p. 266.
- ¹⁰ P. Pujado and B.Vora, *Hydrocarbon Processing*, March 1990, p.65.
- ¹¹ R. Dunn, F. Brinkmeyer and G. Shuette, *The Phillips Steam Active Reforming Process*, *Petrochemical Review*, Houston, March 1990, p. 27-29.
- ¹² M. Sheintuch and R.M.Dessau, *Chem. Eng. Sci.* 51 (4), (1996) 535.
- ¹³ S. Benson, *Conversion of methane using chlorine*. U.S. Patent 4.199.533. Assigned to the University of Southern California.

- ¹⁴ A. H. Weiss, Refining Petroleum for Chemicals, Advances in Chemistry Series 97(1970).
- ¹⁵ A. H. Weiss, Hydrocarbon Process 47 (1968) 123.
- ¹⁶ M. Bhasin, J. McCain, B. Vora, T. Imai, P. Pujado, Appl. Catal. 221 (2001) 397.
- ¹⁷ E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, E. G. Young, P. H. Kasai, J. Catal. 52, (1978) 116.
- ¹⁸ E. M. Thorsteinson, T. P. Wilson, E. G. Young, P. H. Kasai, U.S. Patent 4.250.346, assigned to Union Carbide.
- ¹⁹ J. H. McCain, U.S. Patent 4.524.236, assigned to Union Carbide (1985).
- ²⁰ C. Haillett, European Patent Application, Publication 0.480.594, A2, assigned to B. P. Chemicals (1992).
- ²¹ R. M. Manyik, J. L. Brockwell, J. E. Kendall, U.S. Patent 4.899.003, assigned to Union Carbide (1990).
- ²² W. Ueda, N. F. Chen, K. Oshihara, Chem. Commun. (1983) 517.
- ²³ Y. Liu, J. Xue, X. Liu, R. Hou, S. Li, Stud. Surf. Sci. Catal. 119 (1998) 593.
- ²⁴ S. Lin, Y. Kim, W. Ueda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 71 (1998) 1089.
- ²⁵ A. D. Eastman, J. B. Kimble, U.S. Patent 4.450.313, assigned to Philips Petroleum (1984).
- ²⁶ A. D. Eastman, J. P. Guillory, C. F. Cook, J. B. Kimble, U.S. Patent 4.497.971, assigned to Philips Petroleum (1985).
- ²⁷ G. Aguilar Ríos, M.A. Valenzuela, D.R. Acosta and Y. Schieffer, Proceeding of the 10 th. International Congress on Catalysis, "New

Frontiers in Catalysis", L. Guzzi, F. Solymosi and P. Tetenyi (Eds), Akademiai Kiadó, Budapest, vol. C., 1993, p.1851.

²⁸ N. Pakhomov, R. Buyanov, E. Moroz, G. Kotelnikov, V. Patanov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 9 (1978) 257.

²⁹ M. Zawadzki, W. Miśta, L. Kępiński, *Vacuum* 63 (2001) 291.

³⁰ R. Rennard and J. Freel, *J. Catal.* 98 (1986) 235.

³¹ P. Bosch, M.A. Valenzuela, B. Zapata, D. Acosta, G. Aguilar Ríos, C. Maldonado and I Schifter, *J. Molec. Catal.* 93 (1994) 67.

³² N. Pakhomov, A. Zaitseva, E. Moroz, *Kinetics and Catalysis* vol. 33, N° 2, (1992) 426.

³³ N. Pakhomov, R. Buyanov, E. Yurchenko, A. Chernysev, G. Kotelnikov, A. Zaitseva, E. Moroz, V. Patanov *Kinetics and Catalysis* vol. 22, N° 2, (1981) 488.

³⁴ N. Pakhomov, R. Buyanov, E. Moroz E. Yurchenko, A. Chernysev, A. Zaitseva, G. Kotelnikov, *React. Kinet. Catal. Lett.* vol. 14, N° 3, (1980) 329.

³⁵ C. Padró, O. Scelza, A. Castro, *Actas del XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Vol. II, pág. 1001-1006, 1998.

³⁶ P. Bosch, M. Valenzuela, B. Zapata, D. Acosta, G. Aguilar-Ríos, C. Maldonado, I. Schifter, *Journal Molec. Catal.* 93 (1994) 67.

³⁷ S. Bocanegra, S. de Miguel, A. Castro, O. Scelza, *Catal. Letter* 96, N° 3-4, (2004) 129.

³⁸ S. Bocanegra, A. Guerrero-Ruiz, S. de Miguel, O. Scelza, *Applied Catal. A: Gral* 277 (2004) 11.

- ³⁹ N. Macleod, J. R. Fryer, D. Stirling, G. Webb, *Catal. Today* 46 (1998) 37.
- ⁴⁰ Á. Fürcht, A. Tungler, S. Szabó, A. Sárkány, *Applied Catal. A: General* 226 (2002) 155.
- ⁴¹ Á. Fürcht, A. Tungler, S. Szabó, Z. Schay, L. Vida, I. Gresits, *Applied Catal. A: General* 231 (2002) 151.
- ⁴² S. Hermans, M. Devillers, *Appl. Catal. A: Gral* 235 (2002) 253.
- ⁴³ A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, *Appl. Catal. A: Gral.* 282 (2005) 303.
- ⁴⁴ B. Franck, G. Emig, A. Renken, *Appl. Catal. B: Env.* 19, N° 1 (1998) 45.
- ⁴⁵ . Tanaka, K. Yokota, N. Isomura, H. Doi, M. Sugiura, *Appl. Catal. B: Env.* 16, N° 3 (1998) 199.
- ⁴⁶ S. de Miguel, E. Jablonski, A. Castro, O. Scelza, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 596.
- ⁴⁷ N. Homs, J. Llorca, M. Riera, J. Jolis, J. Fierro, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina, *J. of Molec. Catal. A: Chemical* 200 (2003) 251.
- ⁴⁸ H. Armendáriz, A. Guzmán, J. Toledo, M. Llanos, A. Vazquez, G. Aguilar-Ríos, *Appl. Catal. A: General* 211 (2001) 69.
- ⁴⁹ J. Sehested, A. Carlsson, T. Janssens, P. Hansen, A. Datye, *J. of Catal.* 197, N° 1, (2001) 200.
- ⁵⁰ J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, *Appl. Catal. A: Gral.* 273, N° 1-2, (2004) 75.
- ⁵¹ K. Schulze, W. Makowski, R. Chiay, R. Dziembaj, G. Geismar, *Appl. Clay Sci.* 18, N° 1-2 (2001) 59.

- ⁵² K. Schulze, W. Makowski, R. Chiay, R. Dziembaj, G. Geismar, *Appl. Clay Sci.* 18, N° 1-2 (2001) 59.
- ⁵³ F. Basile, G. Fornasari, V. Rosetti, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* 91-92 (2004) 293.
- ⁵⁴ R. Jiang, Z. Xie, C. Zhang, Q. Cheng, *Catal. Today* 93-95 (2004) 59.
- ⁵⁵ J. Wrzyszc, M. Zawadzki, A. Trzeciak, J. Ziockowski, *J. of Molec. Catal. A: Chem.* 189 (2002) 203.
- ⁵⁶ D.R. Stull, E.F. (Jr) Westrum and G.C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organics Compounds", John Wiley and Sons, N. York, 1969.

CAPÍTULO 2

ELECCIÓN DE LOS MATERIALES QUE SE USARÁN COMO SOPORTES DEL CATALIZADOR Y DE LOS METALES A USAR. PREPARACION SOPORTES Y CARACTERIZACION.

2.1. INTRODUCCIÓN

Para la elección de un catalizador industrial se deben tener en cuenta determinadas propiedades como actividad, selectividad, estabilidad, regenerabilidad, resistencia mecánica, resistencia a los venenos, facilidad de manipulación, costo. Por lo tanto, en el caso de un catalizador metálico soportado, es necesario conocer cuáles son las reacciones catalizadas por los metales y cuáles las del material que se utilizará como soporte. Esto permitirá una adecuada elección de los componentes del catalizador para el o los procesos que se desean llevar a cabo.

En los catalizadores metálicos soportados se encuentra: una fase metálica que contiene uno o más componentes, y un material que actúa como matriz donde se dispersan los metales, llamado soporte. Las especies activas son, por lo general, uno o más metales que tienen una dada función catalítica (deshidrogenante, isomerizante, etc.) acompañados a veces de otros metales que actúan como modificadores o promotores químicos. El soporte, puede ser no activo (inerte químicamente), o bien, en algunos procesos, presentar una función catalítica, y en algunos casos puede contener promotores.

El proceso que se quiere catalizar es la deshidrogenación de alcanos de bajo peso molecular para obtener los monoalquenos correspondientes. Para

favorecer esta reacción se necesita una fase activa que tenga como función catalítica una elevada capacidad deshidrogenante, además, debe tener una mínima actividad hidrogenolítica, (capacidad de ruptura de enlaces C-C) para desfavorecer reacciones laterales indeseables. Por otro lado, el soporte debe tener como características principales una buena capacidad dispersante de la fase metálica, resistencia a las temperaturas altas, y ser inerte químicamente. Estas dos últimas propiedades se relacionan con ciertos factores como la elevada temperatura a la que se lleva a cabo la deshidrogenación, que hace necesaria una buena estabilidad térmica del catalizador y que el soporte no favorezca reacciones secundarias como craqueo de alcanos y polimerización de alquenos.

2.2. COMPONENTES METÁLICOS

En la década de los 40' se comenzaron a desarrollar investigaciones sobre la actividad deshidrogenante de los llamados "metales nobles" como Pt y Pd y los estudios se extendieron a la mayoría de los metales de los grupos 8, 9 y 10. Estos metales tienen en general una elevada actividad en la deshidrogenación de alcanos ^{1,2,3,4}, así como también en otros tipos de reacciones como la isomerización, deshidrociclización e hidrogenólisis. En el proceso de deshidrogenación de alcanos interesa fundamentalmente la actividad deshidrogenante y se deben evitar las reacciones de hidrogenólisis, que darían alcanos más livianos como subproductos, lo cual iría en detrimento del rendimiento.

El Pt muestra una destacada actividad deshidrogenante respecto a otros metales de transición ⁴, que se puede atribuir, según algunos estudios ^{5,6}, a efectos de transferencia de carga del metal, donde un exceso de la misma en la interacción con el alcano aumenta la energía necesaria para la ruptura del enlace C-H (para formar luego el enlace Metal-H, extrayendo un átomo de H del hidrocarburo). Metales como el Pd tienen en este caso una mayor donación σ que el Pt, y metales como el Ni exhiben una mayor retrodonación π que el Pt. Por otro lado, en cuanto a la actividad en hidrogenólisis, el Ni, Rh, Ir, Os y Ru son muy activos en la misma, el Co y Fe muestran una actividad intermedia, mientras que el Pt y el Pd son menos activos en esta reacción. Los mecanismos de hidrogenólisis son distintos según el metal y el hidrocarburo, y por ello también hay que tener en cuenta los distintos productos formados. Por lo tanto, mientras que el Ru, Co, Ni y Os tienen tendencia a dar múltiples productos de fragmentación, el Pt, Pd, Rh e Ir dan productos de fragmentación simple. De todos estos metales, el Pt es el que presenta la relación más elevada de capacidad de isomerización/hidrogenólisis y de deshidrociclización/hidrogenólisis (**Figura 2.1**) ⁷, ⁸. Por lo expuesto anteriormente se concluye que el Pt presenta alta actividad deshidrogenante e isomerizante, baja actividad relativa de hidrogenólisis, produciendo en este último caso fragmentación simple, por lo cual el Pt parece ser el componente metálico activo adecuado para el catalizador. Por otro lado, aunque el Pt es muy activo en la deshidrogenación, y relativamente poco activo en la hidrogenólisis, todavía puede existir una importante producción de alcanos más livianos que los de la alimentación en catalizadores de Pt soportados, y además, el

catalizador puede desactivarse rápidamente por formación de depósitos carbonosos ^{9, 10, 11}. Los inconvenientes relacionados con la actividad hidrogenolítica pueden ser mejorados por el agregado de promotores metálicos (inactivos) como los metales del grupo 13 y 14 (Sn, In, Pb, Ge, Ga). Los efectos que produce el agregado de estos metales sobre el Pt son de distintas clases: hay un efecto geométrico o de dilución al romper los agrupamientos atómicos de Pt necesarios para ciertas reacciones que requieren ensambles grandes como la hidrogenólisis. Otro efecto posible puede ser el efecto ligando, el cual origina modificaciones en la fuerza de adsorción de las moléculas reactivas y de los intermediarios (precursores de las olefinas) sobre los sitios metálicos ^{12,13,14,15,16}. Este fenómeno produciría la disminución de reacciones indeseables como la polimerización de olefinas (causante de depósitos carbonosos). Sin embargo, también puede haber efectos no deseados de los promotores metálicos adicionados al Pt, como efectos de bloqueo o cubrimiento parcial de los átomos de Pt por el promotor metálico, o efectos de envenenamiento sobre el Pt, que desmejoran la performance catalítica. Por ello es necesario el estudio de las modificaciones que origina el agregado de promotores metálicos sobre el Pt, tanto por su naturaleza como por su concentración.

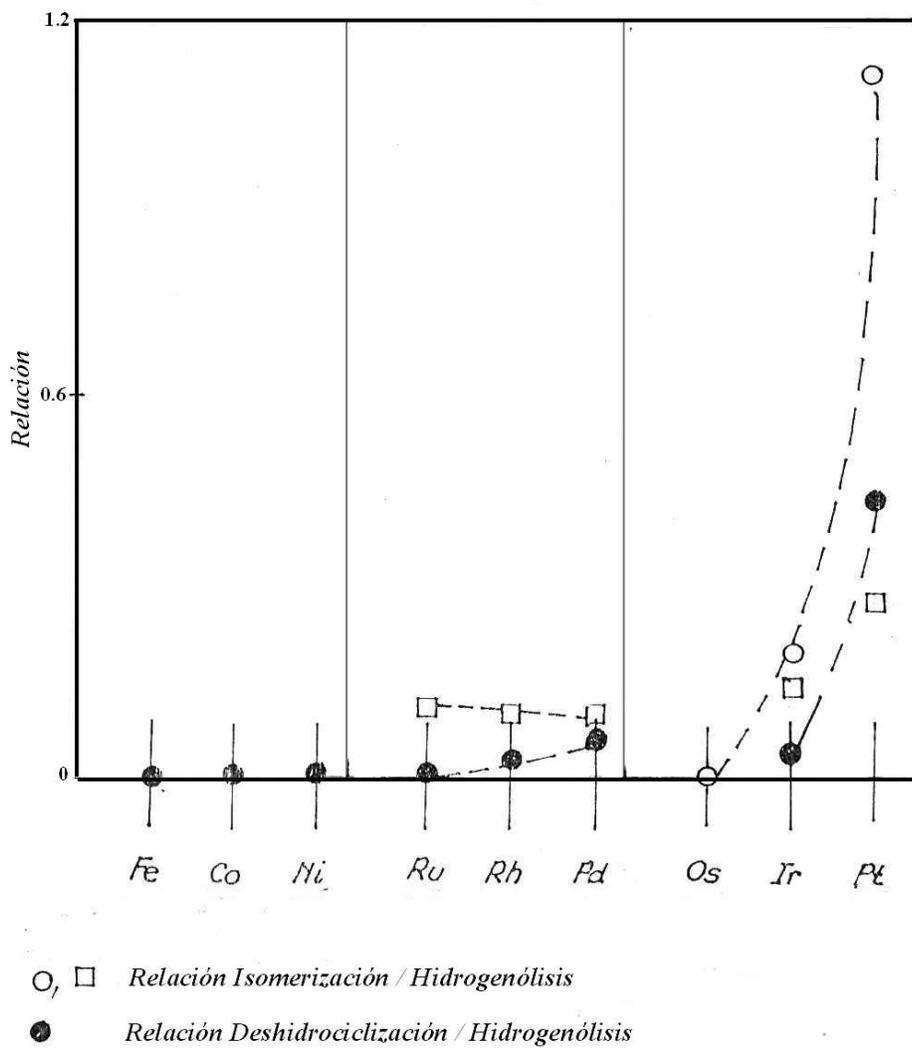


Figura 2.1: Relaciones entre reacciones de Isomerización/Hidrógenólisis y de Deshidrociclización/Hidrogenólisis para distintos metales de transición.

2.3. SOPORTES

Los materiales utilizados como soportes deben tener la capacidad de mantener una buena dispersión de la fase metálica, además, como la reacción de deshidrogenación se lleva a cabo a altas temperaturas, deben tener estabilidad a elevadas temperaturas y, también, resistencia mecánica para mantener la estructura del catalizador en las condiciones del proceso industrial. Otra condición que tienen que cumplir los soportes de catalizadores usados para deshidrogenación de parafinas es de tener inercia química, para evitar reacciones laterales indeseables, como por ejemplo el craqueo de alcanos y la polimerización de alquenos, que son favorecidas por sitios ácidos del soporte. Otro factor a tener en cuenta es la estructura porosa del soporte, ya que la velocidad de la reacción catalítica está limitada por la velocidad de la transferencia de masa intrapartícula. Si ésta es lenta, tanto la actividad como la selectividad tienen valores bajos. En consecuencia, el soporte debe tener una baja resistencia difusional interna. Teniendo en cuenta que para un dado volumen de poros, a medida que crece el diámetro de poro disminuye la resistencia difusional, pero también disminuyen el área superficial y la resistencia del material, es necesaria una adecuada estructura de poros del soporte para lograr una performance catalítica óptima ¹⁷.

Algunos de los soportes utilizados en catalizadores metálicos soportados son: SiO₂, diversas zeolitas, MgO, Al₂O₃, C, etc. De estos soportes la Al₂O₃ ha sido utilizado frecuentemente en deshidrogenación, debido a sus propiedades de excelente estabilidad térmica y resistencia mecánica bajo condiciones de

procesamiento, transporte y regeneración de los catalizadores, pero sobre todo por su gran capacidad de mantener un alto grado de dispersión metálica ¹⁷, pero presenta características ácidas, que como se mencionó al principio, favorece las reacciones indeseables de craqueo y polimerización. Se han publicado diversos trabajos ^{10, 18, 19} donde las alúminas han sido modificadas mediante la adición de metales alcalinos (Na, Li, K) para envenenar los sitios ácidos y mejorar su performance, aunque ello puede traer aparejado otros problemas, como la disminución de la actividad deshidrogenante.

En esta tesis se han explorado otros soportes que permitan una alta dispersión de la fase activa, que tengan buena estabilidad térmica y mecánica y que sean inertes desde el punto de vista ácido-base. Por ello se eligieron como soportes aluminatos tipo espinela de magnesio ($MgAl_2O_4$).

Los óxidos mixtos con estructura de espinela involucran a un gran grupo de compuestos estructuralmente relacionados con importantes aplicaciones tecnológicas ²⁰. Las espinelas de fórmula MA_2O_4 , donde M es Mg, Fe, Co, Ni, Mn o Zn se denominan espinelas normales, dado que la celda unitaria tiene 32 iones óxidos con 8 de los 64 sitios tetraédricos y 16 de los 32 sitios octaédricos ocupados ²¹. La espinela $MgAl_2O_4$ es un material cerámico y refractario importante con diversas aplicaciones industriales debido a sus propiedades: alto punto de fusión, bajo coeficiente de expansión térmica, elevada resistencia a los ataques químicos, buena resistencia mecánica, baja constante dieléctrica y excelentes propiedades ópticas ^{22, 23, 24}.

El uso del MgAl_2O_4 como soporte de catalizadores es una aplicación no tan conocida, pero se han estudiado catalizadores soportados sobre este compuesto para diversas reacciones tales como deshidrogenación, reformado, oxidación, hidrogenación, etc., con buenos resultados^{25, 26, 27}.

El MgAl_2O_4 presenta, en su rol de soporte de catalizadores metálicos, propiedades ventajosas tales como: una buena capacidad dispersante del metal, elevada estabilidad térmica, características hidrófobas e inercia química. Uno de los inconvenientes es que, en general, su área superficial específica es baja (no supera los $40 \text{ m}^2/\text{g}$ por el método tradicional de preparación). Es por ello que en esta tesis se utilizan distintos métodos de síntesis con la finalidad de lograr un incremento de esta área.

2.4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES

2.4.1. Síntesis de los soportes

2.4.1.1. Introducción

El método tradicional de síntesis de los compuestos tipo óxidos mixtos como el MgAl_2O_4 es el método cerámico (reacción en fase sólida a alta temperatura de los óxidos o hidróxidos ó sales de los respectivos elementos). La reacción entre alúmina y óxido de magnesio para obtener MgAl_2O_4 es una reacción de adición. La velocidad de la misma depende de: i) el área de contacto entre los reactivos (relacionada al área superficial de los mismos), ii) de la velocidad de nucleación del producto final (subordinada a la similitud estructural

entre el producto y al menos uno de los reactivos) y iii) la velocidad de difusión de los iones a través de las fases de reactivos y producto (influenciada por la temperatura, el tamaño de partícula, el grado de mezcla y de contacto íntimo de los reactivos). Teniendo en cuenta estos factores los tamaños de partículas iniciales del MgO y γ -Al₂O₃ deben ser muy pequeños y, además, ambos reactivos deben ser mezclados íntimamente y molidos conjuntamente a punto talco y luego la mezcla someterse a elevadas temperaturas. Con respecto a la velocidad de nucleación del MgAl₂O₄, ésta está favorecida por la similitud estructural entre la espinela de magnesio y la γ -Al₂O₃, ya que esta última puede considerarse como una espinela defectiva ²⁸. Las desventajas de este método son que el área superficial específica del material obtenido es, por lo general, menor a 35 m²/g a causa de la severidad térmica del proceso, y por otro lado tiene poca homogeneidad química debido a reacciones incompletas, y son necesarios tratamientos de purificación. Por este motivo se han introducido mejoras en el método cerámico por el aporte de energía mecánica por molienda, proceso llamado síntesis mecanoquímica, el cual mejora el grado de contacto y la interacción entre los reactivos por el proceso de molienda, lo cual puede incrementar la homogeneidad química del producto y reducir la severidad del tratamiento térmico, obteniéndose polvos más homogéneos y con mayor área superficial que las espinelas obtenidas por el método cerámico tradicional ^{28, 29}. También en años recientes se han desarrollado otros nuevos métodos químicos tales como coprecipitación de sales, sol-gel y spray-secado ^{30, 31, 32} para obtener polvos con composición más homogénea y mayores superficies específicas.

El método de coprecipitación de sales tiene como objetivo obtener un precursor tipo hidróxido mixto o hidrotalcita, partiendo de sales solubles y usando un agente precipitante como hidróxido de amonio o carbonato de amonio. El precursor por descomposición térmica posterior generará la espinela. Las ventajas de este método es que al lograrse un precursor que contenga los dos metales, el tratamiento térmico subsiguiente para la obtención de la espinela será menos severo en tiempo y temperatura, pudiéndose lograr mayor pureza química y mayor superficie específica del material.

2.4.1.2. Métodos de obtención de los soportes.

Los soportes fueron obtenidos por los métodos que se indican a continuación:

i) Obtención de MgAl_2O_4 por el método cerámico ($\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$)

Los pasos seguidos en la obtención fueron los siguientes:

- a. Se pesaron cantidades de los reactivos MgO (Puratronic, 99,9955 %) y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Cynamid Ketjen 300, 99,9%), previamente secados y en una proporción estequiométrica de 1:1
- b. Se mezclaron íntimamente y se molieron a punto talco en un mortero. El tamaño de partícula obtenido fue menor a $105\ \mu\text{m}$. Luego se agregó una pequeña cantidad de agua destilada de modo de formar una pasta. Se puso la pasta a secar en una estufa a 100°C durante 12 horas.
- c. Se colocó la pasta seca en un crisol y se introdujo en una mufla donde se calcinó a 900°C durante 24 horas.

Una vez obtenido el aluminato se molió y se tamizó obteniéndose la fracción 35/80 mesh.

ii) Obtención de $MgAl_2O_4$ por síntesis mecanoquímica ($MgAl_2O_4^{mec}$)

Los pasos seguidos en la obtención fueron los siguientes:

- a. Se pesaron cantidades de los reactivos MgO (Puratronic, 99,9955 %) y γ -Al₂O₃ (Cynamid Ketjen 300, 99,9%), previamente secados y en una proporción estequiométrica de 1:1
- b. Se mezclaron íntimamente y se molieron a punto talco en un mortero, El tamaño de partícula obtenido fue menor a 105 μ m. Luego se agregó agua destilada de modo de obtener una pasta con un contenido de 45 % W de agua.
- c. La pasta fue molida durante 24 h a temperatura ambiente en un molino de bolas con las siguientes características: cuerpo de teflón cilíndrico de capacidad de 140 cm³ y bolas de zirconia de 13 mm de diámetro. La molienda se realizó a una velocidad de 200 rpm y usando una relación másica bolas:polvo de 7,5.
- d. Se puso la pasta a secar en una estufa a 100°C durante 12 horas.
- e. Se colocó la pasta seca en un crisol y se introdujo en una mufla donde se calcinó a 900°C durante 12 horas (12 h menos que en el método cerámico).

Una vez obtenido el aluminato se molió y se tamizó obteniéndose la fracción 35/80 mesh.

iii) Obtención de MgAl_2O_4 por el método de coprecipitación ($\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$)

Los pasos seguidos en la obtención fueron los siguientes:

- a. Se pesaron cantidades de los reactivos $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,0%) y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ (Merck, 98,5%), perfectamente secos y en una proporción estequiométrica de 1:2
- b. Se preparó una solución 0,5 M de los nitratos con agua destilada y se colocó en un baño a temperatura constante de 40°C.
- c. Se agregó lentamente a la solución de nitratos, bajo agitación, una solución de NH_3 (Merck, 28 % grado analítico) hasta obtener 50 % en volumen de la misma, con un pH final de 11.
- d. Una vez formado el gel (precursor) se continúa la agitación durante 10 minutos.
- e. Se deja envejecer el gel en reposo durante 1 h a temperatura ambiente.
- f. Se filtra con papel de filtrado rápido.
- g. Se lava una vez el gel agregando agua destilada (relación de volumen 4:1) manteniendo el sistema bajo agitación durante 10 minutos.
- h. Se filtra con papel de filtrado rápido y se lava con agua destilada sobre el mismo papel 4 veces.
- i. Se seca el gel filtrado en estufa durante 24 h a 100°C.
- j. Se calcina el gel seco en un reactor tubular de cuarzo con flujo de aire (30 ml min^{-1}) a 800°C durante 4 h.

Una vez obtenido el aluminato se molió y se tamizó obteniéndose la fracción 35/80 mesh.

2.4.2. Caracterización de las etapas de las diferentes síntesis

A fin de verificar la obtención de la espinela de $MgAl_2O_4$ y tener información de los procesos de preparación, se realizaron difractogramas de Rayos-X (DRX) de los materiales involucrados en las distintas rutas de síntesis. El equipo utilizado fue Shimadzu modelo XD3A con radiación CuK_{α} ($\lambda = 1542 \text{ \AA}$), y las condiciones de medición fueron las siguientes:

Tubo de Rayos-X

- blanco: Cu
- voltaje: 30 kV
- corriente: 30 mA

Aperturas

- apertura de divergencia: 2 grados
- apertura de dispersión: 2 grados
- apertura de recepción: 0.6 mm

Escaneo

- modo: continuo
- eje de conducción: $\theta - 2\theta$
- paso de muestreo: 0.062 grados
- velocidad de muestreo: $1 \text{ grado} \cdot \text{min}^{-1}$
- tiempo predeterminado: 1,0 s

Los valores obtenidos en los difractogramas se compararon con datos de cartas de difracción patrones de la espinela MgAl_2O_4 , MgO y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

También se realizaron análisis termogravimétricos (TGA-DTA) de los materiales de partida de los distintos métodos de obtención de las espinelas para obtener información acerca de los procesos involucrados en las distintas vías de síntesis. Las experiencias de TGA-DTA se llevaron a cabo en un equipo Mettler Toledo modelo TGA/SDTA[®] 851[®]. Los precursores de $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ (masa de muestra de 7 a 9 mg) fueron calentados desde temperatura ambiente hasta 950°C en flujo de aire con un caudal de 50 ml min^{-1} y con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Las **Figuras 2.2, 2.3 y 2.4** muestran los DRX de las etapas involucradas en los métodos de obtención del $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, respectivamente.

En la **Figura 2.2 a** ($\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$) se observan en el difractograma de la mezcla de los reactivos molidos con mortero, los picos característicos del MgO y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Luego de la calcinación a 900°C durante 24 h se obtuvo la espinela y quedó un remanente de MgO , como puede observarse en la **Figura 2.2 b**. Para eliminar el MgO residual luego de la etapa de preparación, se procedió a purificar el MgAl_2O_4 mediante el lavado con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Las condiciones de lavado fueron las siguientes:

Concentración de la solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: 1M

Cantidad de solución: 1,5 ml solución por gramo de espinela

Cantidad de lavados: 6

Enjuague final con agua destilada

Luego del lavado se obtuvo el difractograma de la espinela, pudiéndose comprobar en la **Figura 2.2 c** la desaparición de los picos correspondientes al MgO.

En el DRX del $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ se puede observar que luego de la molienda húmeda de los reactivos (MgO y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), parte de los mismos se transforma en un precursor tipo hidrotalcita (**Figura 2.3 a**) con fórmula $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La hidrotalcita pertenece a un grupo de hidróxidos dobles de Mg/Al con estructura en capas similar a la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, donde en cada capa se encuentran los cationes Mg^{2+} con los aniones hidróxidos intercalados. En la hidrotalcita los cationes Al^{3+} reemplazan parte de los cationes Mg^{2+} correspondientes a la brucita, lo cual crea una carga positiva neta entre las capas, y la neutralidad eléctrica se logra por la inserción de iones CO_3^{2-} en los espacios entre las capas, donde también hay agua de cristalización. La hidrotalcita puede ser un precursor de la espinela MgAl_2O_4 ³³. La bibliografía informa que otros hidróxidos dobles de Mg/Al como $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8$ ³⁴ y $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ³¹ fueron obtenidos durante la síntesis de espinela por el método de coprecipitación o sol-gel de alcóxidos metálicos. La obtención de hidrotalcita por molienda húmeda en este estudio es un fenómeno importante con pocos antecedentes bibliográficos, uno de los cuales es el trabajo de Ye³⁵ sobre la hidratación de mezclas de MgO y Al_2O_3 .

La molienda húmeda de los reactivos con formación parcial de una hidrotalcita contribuye a que el tratamiento de calcinación para la obtención de la espinela sea más corto, disminuyendo su severidad, lo cual representa una

ventaja respecto del método cerámico. Después de la calcinación a 900°C durante 12 h del material resultante de la molienda húmeda, se obtuvo la espinela y quedó un remanente de MgO (al igual que en método cerámico), tal como puede observarse en la **Figura 2.3 b**. Para eliminar el MgO residual luego de la etapa de preparación, se procedió a purificar el MgAl_2O_4 lavándolo con una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Las condiciones de lavado fueron las mismas usadas para el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$. Luego del lavado se obtuvo el difractograma de la espinela, pudiéndose comprobar en la **Figura 2.3 c** la desaparición del MgO.

En el DRX del $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ se ve que la coprecipitación de los nitratos origina un precursor cuya fase principal es un hidróxido mixto, $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8$, de relación estequiométrica Mg/Al igual al aluminato, esta fase principal está acompañada por otro hidróxido doble, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (meixnerita), de relación Mg/Al distinta, y $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerita) (**Figura 2.4 a**). Como se mencionó antes, los hidróxidos dobles de Mg/Al pueden producir espinela por descomposición térmica. La ventaja del precursor obtenido por coprecipitación es que la descomposición para obtener espinela se hace en condiciones más suaves en tiempo y temperatura, que en el método cerámico y la síntesis mecanoquímica. Entonces, el precursor coprecipitado es sometido a una calcinación en flujo de aire a 800°C durante 4 h, comprobándose la formación de la espinela sin impurezas, tal como puede observarse en la **Figura 2.4 b**.

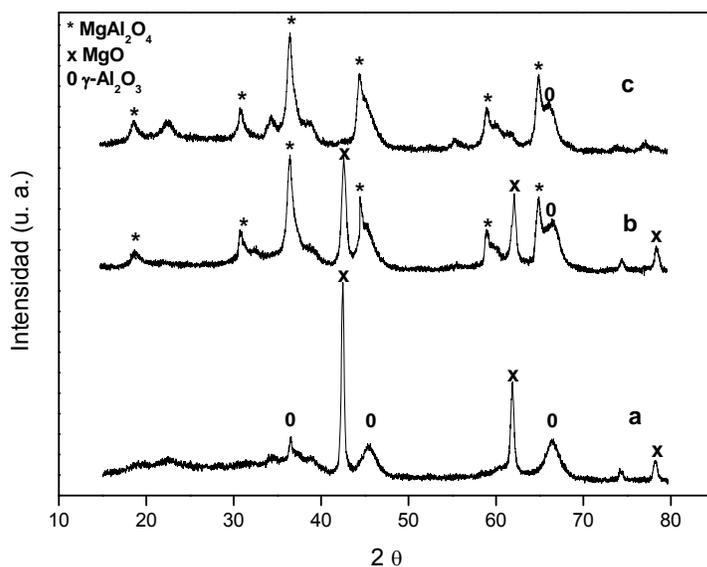


Figura 2.2: DRX de la mezcla molida a mortero de los reactivos MgO y γ -Al₂O₃ (a), del MgAl₂O₄ obtenido por calcinación de la mezcla a 900°C durante 24 h, sin purificar (b) y purificado (c).

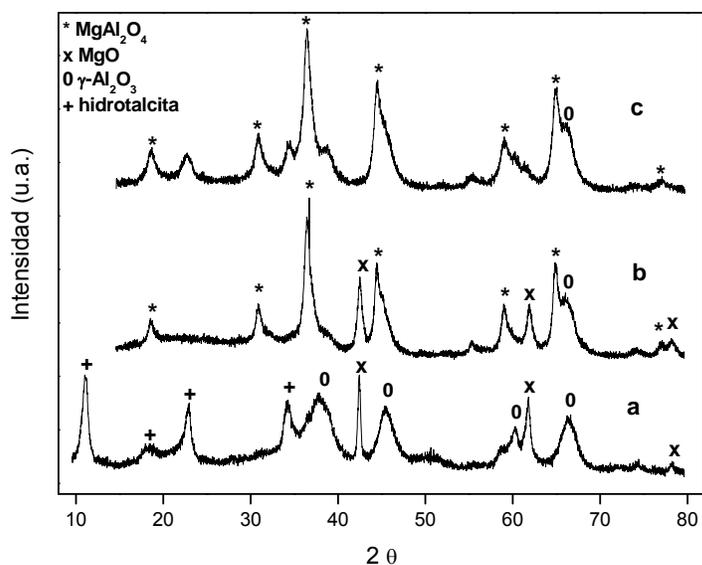


Figura 2.3: DRX de la mezcla de los reactivos MgO y γ -Al₂O₃ sometidos a molienda húmeda (a), del MgAl₂O₄ obtenido por calcinación de la mezcla a 900°C durante 12 h, sin purificar (b) y purificado (c).

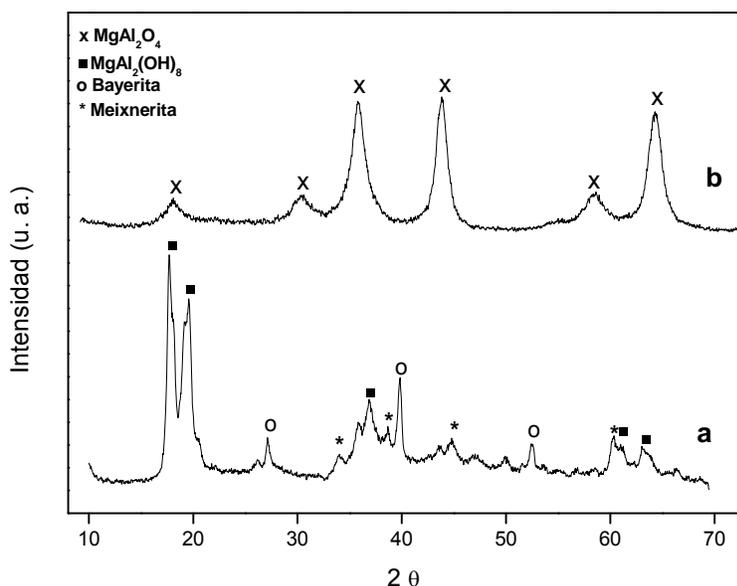


Figura 2.4: DRX del gel obtenido por coprecipitación (a) y del MgAl_2O_4 obtenido por calcinación del gel en flujo de aire a 800°C durante 4h (b).

En las **Figuras 2.5, 2.6 y 2.7** se presentan los resultados de las experiencias de TGA-DTA para los precursores de $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, respectivamente.

El perfil de la derivada del TGA (DTG) de la mezcla entre MgO y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (utilizada en el método cerámico) (**Figura 2.5**) muestra un pico importante a 46°C, y otros de menor importancia a 172°C y 330°C. La curva de DTA expone un cambio continuo desde temperatura ambiente hasta 250°C, el cual indica la pérdida de agua libre, correspondientes a los picos situados a 46°C y 172°C del perfil de DTG. Desde 250°C hasta 450°C se observa un cambio de pendiente en la curva de DTA, que indicaría probablemente la pérdida de agua de cristalización de los reactivos y que corresponde al pico ubicado a 330°C en el DTG. Asimismo, un

pico exotérmico muy pequeño aparece a 876°C en la curva de DTA, el cual podría deberse a la formación masiva de espinela.

Los perfiles de DTG-DTA de la mezcla de reactivos sometidos a molienda húmeda en un molino de bolas (**Figura 2.6**) son similares a los de otros estudios sobre hidrotalcitas^{35, 36, 37}. La curva de DTG muestra tres picos ubicados a 90°C, 223°C y 406°C. El primer pico se atribuye a la pérdida de agua libre, el segundo puede deberse a la pérdida de agua de cristalización ubicada entre capas de la hidrotalcita^{36, 37}, y el último pico puede atribuirse al colapso de la estructura de capas de la hidrotalcita con pérdida de grupos hidróxidos de las capas^{36, 37}. La curva de DTA en la **Figura 2.6** muestra una zona de cambio continuo desde temperatura ambiente hasta alrededor de 115°C, que puede atribuirse a la pérdida del agua libre y que corresponde al pico situado a 90°C en el perfil de DTG. También se puede observar en el DTA un pico endotérmico ubicado a 225°C, que puede asignarse a la pérdida de agua de cristalización localizada entre capas^{33, 36}, el cual correspondería al pico ubicado a 223°C en la curva de DTG. Por último, el pico situado a 400°C en el DTA puede ser atribuido a la deshidroxilación de las capas de hidrotalcita (correspondiente al pico ubicado a 406°C en la curva de DTG). Finalmente, se observa un pico exotérmico muy pequeño situado a 915°C que podría deberse a la formación de espinela.

En la **Figura 2.7** se muestran las curvas de DTG-DTA del precursor coprecipitado. Se puede observar la presencia de varios picos en el perfil de DTG. Aquellos ubicados a 83°C y 133°C son debidos a la pérdida de agua libre, correspondientes a la zona ubicada desde temperatura ambiente hasta 150°C en

la curva DTA. El pico principal a 280°C en el DTG puede asignarse a la descomposición de $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8$ ³⁷, en coincidencia con el pico a esta temperatura de la curva de DTA. Antes de este pico principal aparece un hombro entre 187°C y 230°C, que puede atribuirse a la pérdida de agua de cristalización de la meixnerita y también posiblemente a la transición de bayerita a bohemita. Este hombro corresponde en la curva de DTA a la zona localizada entre 190°C y 236°C^{38, 39, 40}. Un hombro ubicado entre 350°C y 380°C que aparece en la curva de DTG, puede asignarse a la transición de bohemita a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y corresponde a la zona localizada desde 330°C hasta 436°C en el perfil de DTA^{39, 40}. Un pico centrado en 476°C en la curva de DTG podría atribuirse a la deshidroxilación de la meixnerita y se correspondería con un pequeño pico ubicado a 475°C en la curva de DTA³⁸. Por ultimo, el perfil de DTA exhibe un pico exotérmico muy pequeño a 884°C, el cual puede atribuirse a la formación de espinela. En este sentido, Li³³ informó la aparición de un pico exotérmico (asignado a la formación masiva de espinela) a 835°C por descomposición de un precursor coprecipitado.

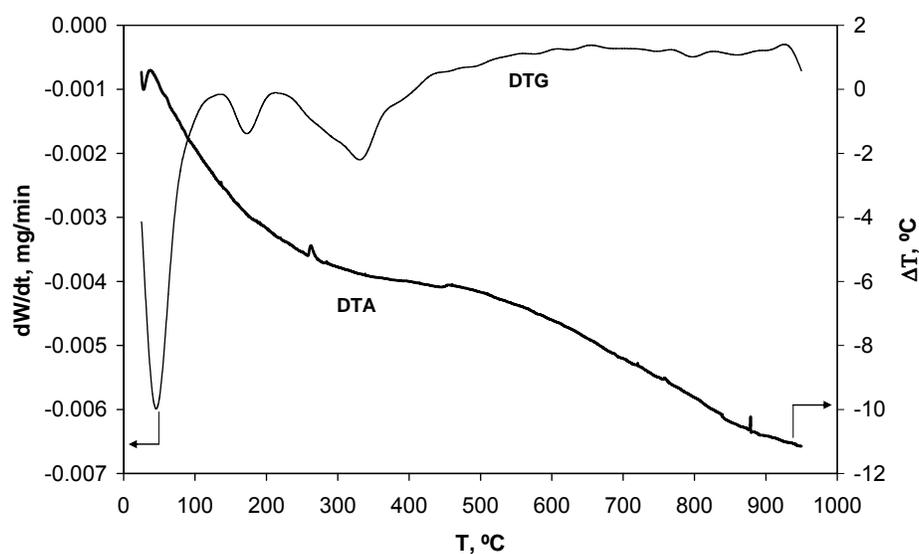


Figura 2.5. Perfiles de DTG-DTA de la mezcla entre MgO y γ -Al₂O₃ molida en mortero (método cerámico).

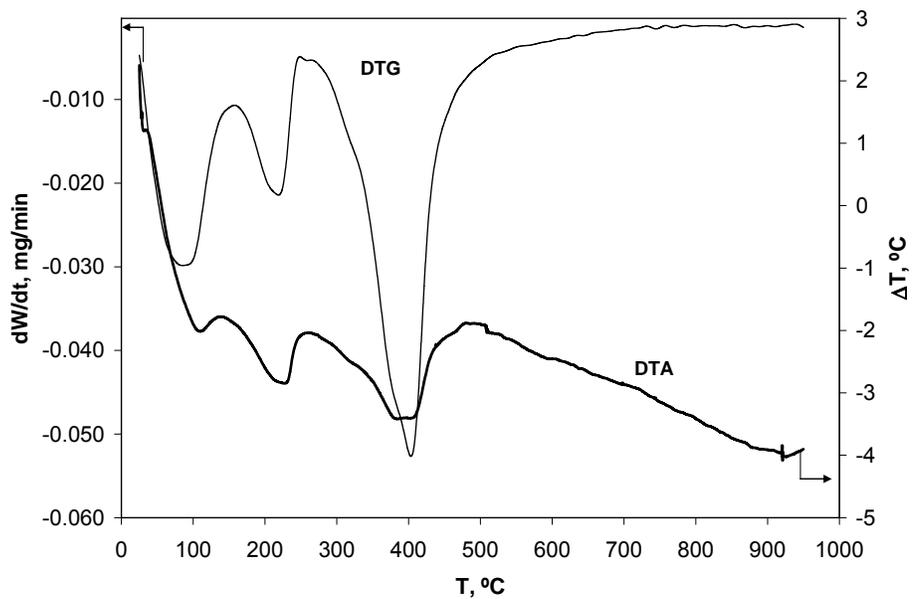


Figura 2.6. Perfiles de DTG-DTA de la mezcla entre MgO y γ -Al₂O₃ sometida a molienda húmeda durante 24 h (síntesis mecanoquímica).

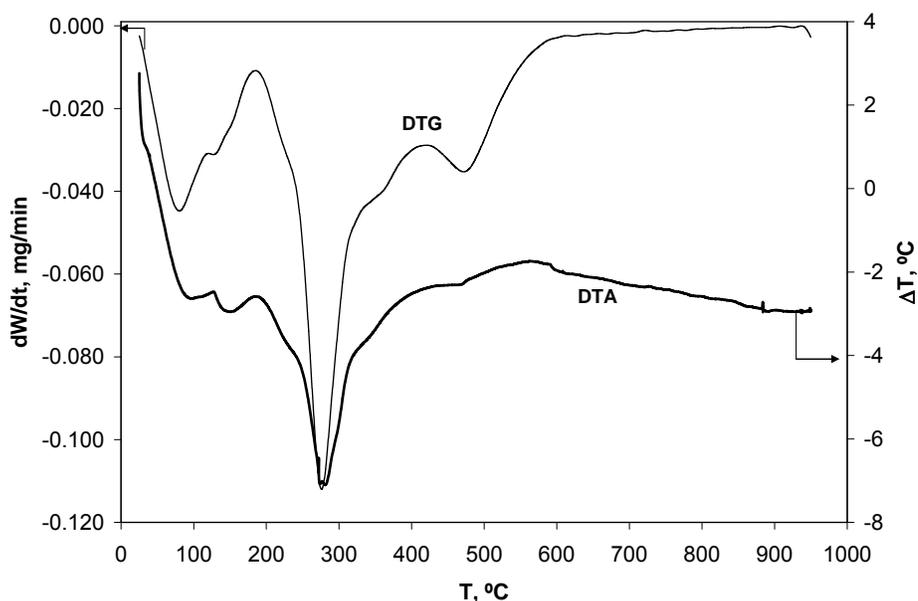


Figura 2.7. Perfiles de DTG-DTA del precursor obtenido por el método de coprecipitación.

2.4.3. Caracterización de los soportes obtenidos

2.4.3.1. Pureza de la espinela MgAl_2O_4 y tamaño de partícula por cálculos basados en DRX

La presencia de soluciones sólidas $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{MgO}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que en DRX muestran picos similares a la espinela MgAl_2O_4 pura, puede analizarse por el cálculo del parámetro de celda y su comparación con el del patrón de difracción del MgAl_2O_4 (PDF N° 21-1152).

El parámetro de celda (**a**) se calculó para las espinelas sintetizadas por los distintos métodos utilizando los seis picos principales de la misma: (111), (220), (311), (400), (440) y (511), donde los números entre paréntesis son los índices de

Miller, hkl . Se usó el método de Cohen's con la función de extrapolación:

$\cos^2 \theta \cdot \left(\frac{1}{\sin \theta} + \frac{1}{\theta} \right)$. Los resultados se pueden observar en la **Tabla 2.1**.

Si se comparan los valores de **a** calculados con el informado en PDF N° 21-1152, **a** = 8,083 Å, podemos apreciar que los $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ tienen un valor de **a** menor, mientras que el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ tiene un valor de **a** mayor. De acuerdo a trabajos publicados en este tema ^{41, 42}, si hay un exceso de Al_2O_3 , **a** disminuye, y con un exceso de MgO **a** aumenta (tener en cuenta que con un exceso de MgO mayor 17 %, **a** vuelve a disminuir). A modo de ejemplo, Yoo ⁴¹ informa que con un 7 % de exceso de Al_2O_3 , el parámetro de celda tiene un valor de 8,05 Å y con un 10 % de exceso de MgO, el valor de **a** sube a 8,12 Å. De acuerdo a esto, en las espinelas $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ hay un 1 % de exceso de alumina, y en la espinela $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ hay un 2 % de exceso de magnesia.

Para medir el tamaño de cristal de los tres materiales sintetizados basándose en los datos de DRX se usó la ecuación de Scherrer: $D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$, donde β es la amplitud angular integral de un pico de difracción, θ es el ángulo de barrido del difractómetro, K es la constante de Scherrer, que por lo general es cercana a 1 (se tomó 0.9), λ es la longitud de onda de los rayos-X y D_{hkl} es el tamaño del cristal en dirección perpendicular con respecto a la cara hkl (considerando un cristal cúbico). Esta ecuación tiene en cuenta que el ensanchamiento de una línea o pico de difracción es afectado por el tamaño del cristal y por el propio instrumento de medición. Para corregir el ensanchamiento inherente al difractómetro se usó el método llamado Corrección de Jones

empleándose como muestra estándar o patrón el Si puro. En el software de cálculo del instrumento se utilizó para la corrección el pico de difracción del Si ubicado en el ángulo $2\theta = 28.44^\circ$ y para medir el tamaño del cristal de los tres $MgAl_2O_4$ se empleó el pico de difracción correspondiente al plano hkl 311 ubicado a $2\theta = 36.7^\circ$. Los resultados de tamaño de cristal para los tres materiales sintetizados se presentan en la **Tabla 2.1**. Como se puede observar en la misma, el tamaño de cristal es mayor en el $MgAl_2O_4^{cer}$ que en los otros dos soportes debido a la mayor severidad del método cerámico en tiempo y temperatura.

Tabla 2.1: Parámetro de celda y tamaño de cristal de los $MgAl_2O_4$ sintetizados por los distintos métodos.

<i>Material</i>	<i>Parámetro de celda (a, en Å)</i>	<i>Tamaño de cristal (Å)</i>
$MgAl_2O_4^{cer}$	8,0799	130
$MgAl_2O_4^{mec}$	8,0799	85
$MgAl_2O_4^{cop}$	8,0907	91

2.4.3.2. Análisis Químico

Se determinó la relación Al/Mg de las espinelas $MgAl_2O_4^{cer}$, $MgAl_2O_4^{mec}$ y $MgAl_2O_4^{cop}$ por análisis químico utilizándose la técnica de atomización por llama de las muestras previamente digeridas en ácido. Se usó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo AAnalyst 800 y se empleó el método de curva de calibrado con estándares acuosos certificados.

La espinela $MgAl_2O_4$ tiene una relación estequiométrica teórica $Al/Mg = 2$; de acuerdo a los resultados presentados en la tabla la espinela sintetizada por el método de coprecipitación tiene un valor muy cercano a esa relación teórica (1,91), con un pequeño exceso de Mg. En cambio, las espinelas sintetizadas por los métodos cerámico y la síntesis mecanoquímica, presentan valores de la relación Al/Mg un poco mayores a 2, indicando un exceso de Al, tal vez por la presencia de $\gamma-Al_2O_3$ sin reaccionar, finamente dispersa.

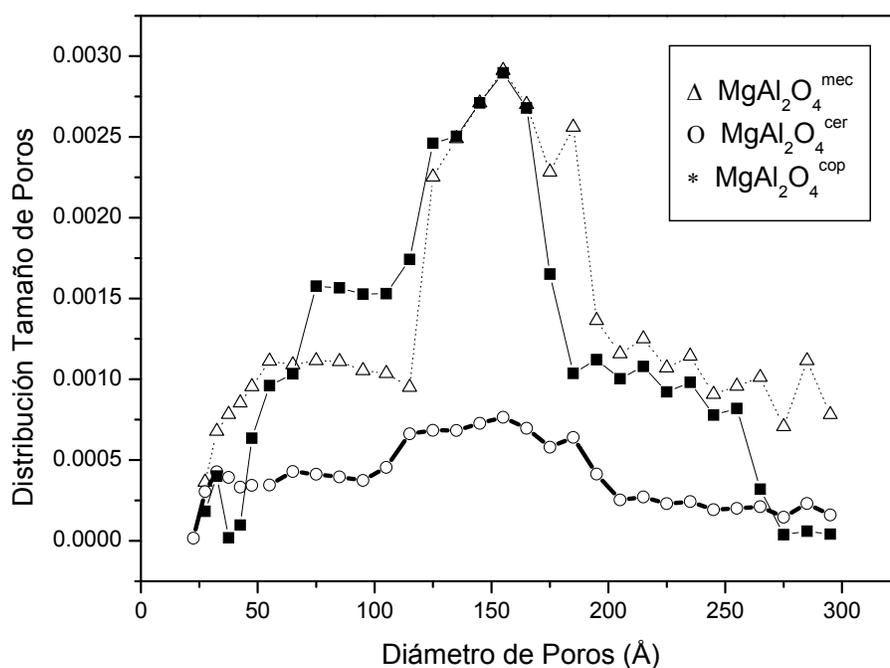
2.4.3.3 Propiedades Texturales

El área superficial (isoterma de BET), el diámetro medio y volumen de poros de $MgAl_2O_4^{cer}$, $MgAl_2O_4^{mec}$ y $MgAl_2O_4^{cop}$ fueron obtenidos por adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ en un equipo Quantachrome Corporation NOVA-1000. En la **Tabla 2.2** se exponen los resultados de superficie específica, volumen de poros y diámetro medio de poros y en la **Figura 2.8** se puede observar la distribución de tamaño de poros.

En la **Tabla 2.2** puede observarse que el $MgAl_2O_4$ sintetizado por el método cerámico tiene una superficie específica de alrededor de un tercio de las espinelas sintetizadas por los otros métodos, y lo mismo ocurre con el volumen de poros. Este hecho puede atribuirse a la severidad del tratamiento térmico a que fue sometido el material en esta ruta de síntesis. En cuanto al tamaño de poros de las espinelas sintetizadas se puede concluir que son materiales mesoporosos, con un diámetro medio de poros similar, entre 146 y 161 Å para los tres $MgAl_2O_4$.

Tabla 2.2: Propiedades texturales de los $MgAl_2O_4$ sintetizados por los distintos métodos.

<i>Material</i>	<i>Superficie específica ($m^2 \cdot g^{-1}$)</i>	<i>Volumen de poros ($m^3 \cdot g^{-1}$)</i>	<i>Diámetro medio de poros (Å)</i>
$MgAl_2O_4^{cer}$	37	0,11	146
$MgAl_2O_4^{mec}$	117	0,38	161
$MgAl_2O_4^{cop}$	108	0,33	146

**Figura 2.8:** Distribución de tamaños de poros de las espinelas $MgAl_2O_4$ sintetizadas por los distintos métodos.

2.4.3.4. Estudios por microscopía de escaneo electrónico (SEM)

Se estudió la morfología y la microestructura de los polvos obtenidos en los distintos procesos de síntesis de $MgAl_2O_4$ por SEM en un instrumento JSM-35C,

modelo JEOL, equipado con el sistema digital de adquisición de datos SemAfore. Se realizó una dispersión de los polvos de las distintas muestras en acetona y la suspensión obtenida fue extendida en la superficie de un portaobjetos de vidrio. Luego las muestras fueron recubiertas de una delgada capa de oro para darles conductividad antes de la observación. Los resultados del estudio se pueden observar en la **Figura 2.9**.

La **Figura 2.9 a** muestra la microfotografía de la mezcla de MgO y γ -Al₂O₃ molida en mortero (reactivos de método cerámico), en ella pueden observarse partículas de 20 – 30 μ con estructura de láminas superpuestas. La **Figura 2.9 b** muestra un detalle de las partículas mostradas en la figura anterior, donde puede verse que las láminas que forman las partículas están integradas por aglomeración de partículas más pequeñas. Luego de la calcinación de la mezcla se observan aglomeraciones de partículas de forma globular con tamaño similar a aquéllas de los reactivos en la **Figura 2.9 c**.

La **Figura 2.9 d** muestra la estructura laminar de la mezcla de MgO y γ -Al₂O₃ sometida a molienda húmeda (reactivos de la síntesis mecanoquímica). Después de la calcinación se observa en la **Figura 2.9 e** una estructura similar a aquélla de la **Figura 2.9 c**.

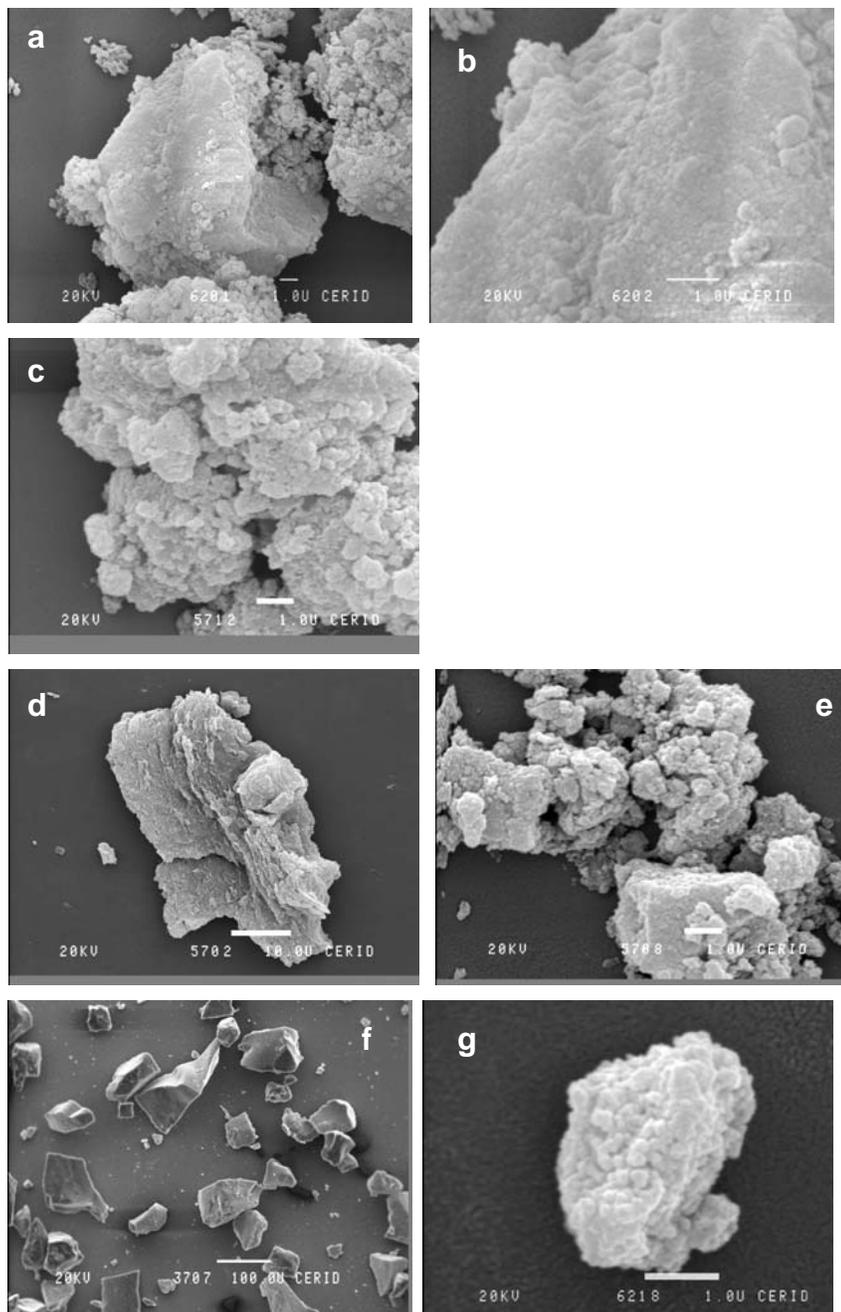


Figura 2.9: Microfotografías SEM de los materiales involucrados en la preparación por: método cerámico (a y b: mezcla de MgO y γ -Al₂O₃ molida en mortero y c: MgAl₂O₄), síntesis mecanoquímica (d: mezcla de MgO y γ -Al₂O₃ sometida a molienda húmeda, e: MgAl₂O₄) y método de coprecipitación (f: precursor, g: MgAl₂O₄).

En la **Figura 2.9 f** se observan partículas de aspecto cristalino con bordes bien definidos y con estructura estratificada correspondiente al precursor del $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, las cuales luego del proceso de calcinación (**Figura 2.9 g**) muestran una microestructura similar a las espinelas sintetizadas por los otros métodos (**Figuras 2.9 c y e**), observándose aglomeraciones de partículas de forma globular.

2.4.3.5 Estudios de acidez

Como se mencionó previamente una propiedad importante de los soportes para reacciones de deshidrogenación es que no favorezcan reacciones laterales de craqueo de alcanos y polimerización de alquenos, por ello es importante que tengan una muy baja acidez. Los estudios de acidez de los soportes se realizaron mediante la reacción de deshidratación de 2-propanol y TPD de piridina.

i) Deshidratación de 2-propanol

Para determinar la acidez de los soportes sintetizados se llevó a cabo un ensayo de los mismos en la reacción de deshidratación de 2-propanol, la cual se lleva a cabo sobre los sitios ácidos del material ⁴³. Por ejemplo, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tiene sitios ácidos de Lewis, los cuales catalizan la reacción de deshidratación de 2-propanol ⁴⁴.

Las condiciones experimentales para la reacción de deshidratación fueron: presión atmosférica y temperatura de 200°C. Una masa de 100 mg de soporte fue

colocada en un reactor de cuarzo tubular de flujo continuo, al cual se alimentó con el 2-propanol vaporizado en una corriente de H_2 (relación molar $H_2/2$ -propanol = 19) y con una velocidad espacial de $0.52 \text{ mol alcohol h}^{-1} \text{ g cat}^{-1}$. Antes de la reacción, los materiales se redujeron “in situ” durante 3 h a 500°C en una corriente de H_2 . Se ensayaron en la reacción los tres soportes sintetizados ($MgAl_2O_4^{\text{cop}}$, $MgAl_2O_4^{\text{mec}}$ y $MgAl_2O_4^{\text{cer}}$) y también la $\gamma\text{-Al}_2O_3$ usada como material de referencia. El único producto obtenido fue propileno.

En la **Figura 2.9** se pueden observar los resultados de conversión de 2-propanol en función del tiempo de reacción para todos los materiales. La $\gamma\text{-Al}_2O_3$ muestra buena actividad en esta reacción (entre 18 y 26 % de conversión), mientras que los tres $MgAl_2O_4$ presentan muy baja actividad en esta reacción, evidenciando su muy baja acidez. Sin embargo, el $MgAl_2O_4^{\text{cer}}$ y el $MgAl_2O_4^{\text{mec}}$ tienen una conversión mayor al 1 %, mientras que el $MgAl_2O_4^{\text{cop}}$ tiene conversiones entre 0.1 y 0.2 %, indicando que este último soporte es menos ácido aún que los otros dos.

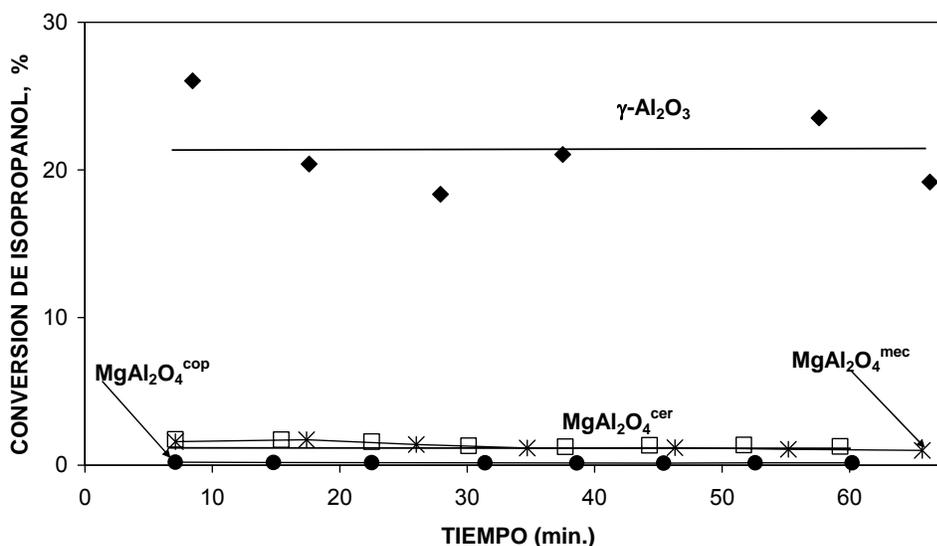


Figura 2.10: Conversión versus tiempo de reacción en la reacción de deshidratación de 2-propanol para los tres soportes, $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, y además para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usada como material de referencia.

ii) TPD de piridina

Se realizó un estudio de la desorción de piridina a temperatura programada adsorbida en los tres soportes: $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$. Esta técnica permite estudiar la cantidad y fuerza de sitios ácidos. Cuando una base como la piridina es adsorbida sobre los sitios ácidos de una superficie, el enlace entre las moléculas adsorbidas sobre sitios ácidos fuertes es muy fuerte y son necesarias altas temperaturas para desorber la base. En el caso de las moléculas de piridina adsorbidas sobre sitios ácidos débiles, la desorción ocurre a bajas temperaturas^{45, 46, 47}. La medición de base evacuada en función de la temperatura proporciona información sobre la distribución de la fuerza ácida.

Como la piridina se adsorbe indistintamente sobre los sitios de acidez Brønsted y Lewis permite medir la acidez total del catalizador.

Los experimentos de TPD de piridina adsorbida se realizaron con muestras de 200 mg de catalizador que se impregnaron con exceso de piridina (Merck, 99.9%). Dicho exceso fue evaporado bajo campana a temperatura ambiente hasta obtener un polvo seco. Luego se colocaron en un microreactor de cuarzo con flujo de nitrógeno $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. La piridina débilmente adsorbida se eliminó a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Luego la temperatura se varió de 110 a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ calentando a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. La piridina desorbida se midió conectando la salida del reactor de cuarzo a un detector de ionización de llama (FID).

Los resultados de este estudio se pueden observar en la **Figura 2.11**. La cantidad de sitios ácidos totales (área bajo la curva) es mayor para el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ que para el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$. Sin embargo, la forma de la curva y posición de los picos revela que: el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ tiene la mayor concentración de sitios ácidos que desorben piridina a baja temperatura, con un pico principal centrado en 150°C y un pico ancho que llega a los 250°C , mientras que el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ presenta dos picos anchos centrados en alrededor de 275°C y 315°C , y el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ presenta dos picos anchos con máximos situados en 375°C y 400°C y un hombro que llega a los 530°C . Esto indica que el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ tiene mayor cantidad de sitios ácidos que los otros dos soportes, pero son sitios débiles ya que la piridina se desorbe a baja temperatura, en tanto que el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ tienen menos sitios ácidos totales que el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, pero son sitios ácidos más fuertes que desorben piridina a alta temperatura. Éstos resultados

estarían de acuerdo a lo observado en la reacción de deshidratación de 2-propanol, donde la actividad deshidratante del $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ era menor que la de los otros dos soportes, ya que esta reacción se lleva a cabo preferentemente sobre sitios de acidez media y fuerte ⁴³.

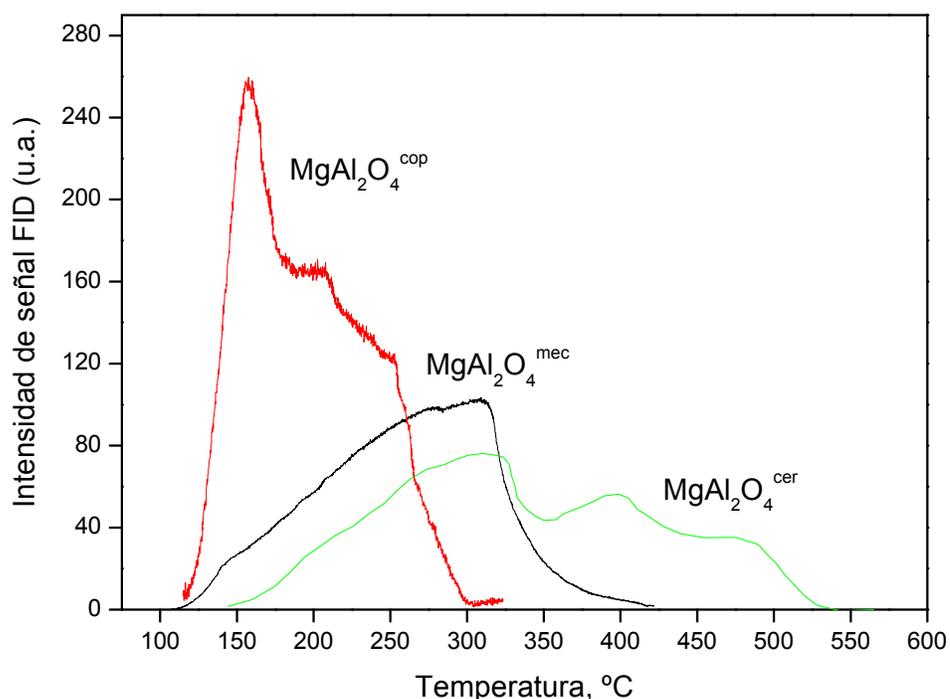


Figura 2.11: Perfiles de la desorción de piridina adsorbida en los tres soportes: $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$.

2.5. Conclusiones acerca de la preparación y caracterización de los soportes

En cuanto a los métodos de síntesis del MgAl_2O_4 que se han estudiado se puede concluir que tanto el método de coprecipitación como el de síntesis mecanoquímica conducen a soportes de mayor superficie específica que el método cerámico tradicional, lo cual concuerda con la mayor severidad (en tiempo y temperatura) de los tratamientos a que son sometidos estos últimos. Los

resultados de tamaño de cristal también están en acuerdo con esto, ya que el tamaño de partícula del $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ es mayor que para el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$. En cuanto a la pureza del material obtenido por los tres métodos de síntesis, se mencionó en el ítem de preparación que tanto el material obtenido por el método cerámico como el elaborado por síntesis mecanoquímica tienen un remanente de MgO que debe ser eliminado por lavado con carbonato de amonio, lo que no ocurre con el MgAl_2O_4 obtenido por coprecipitación. Por otro lado, la medición del parámetro de celda de los materiales ya purificados indica que ambos presentan un pequeño exceso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ tiene un pequeño exceso de MgO. Estos resultados concuerdan con el análisis químico de los tres MgAl_2O_4 , que indican un exceso de Al para el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ respecto a la relación estequiométrica ($\text{Mg}/\text{Al} = 2$), en tanto que el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ presenta un pequeño exceso de Mg. Estos resultados también están en concordancia con las mediciones de acidez de los tres soportes, que muestran una mayor acidez para el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ que para el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, ya que un exceso de Al incrementaría la acidez de los soportes ²⁵.

Como conclusión final puede decirse que los métodos de coprecipitación y síntesis mecanoquímica proveen materiales de mayor área superficial específica que el método cerámico, lo cual es conveniente para la posterior deposición de los metales. Por otro lado el método de coprecipitación permite obtener un material que no necesita tratamientos posteriores de purificación y que requiere una menor temperatura de calcinación que los otros dos procesos de obtención. También se puede decir que los tres materiales finales obtenidos tienen una muy baja acidez, lo

cual representa una condición indispensable para que puedan ser usados como soportes de catalizadores para deshidrogenación de parafinas.

2.6. Bibliografía

- ¹ G. C. Bond, "Catálisis by Metals", Academic Press (1962).
- ² A. Schuit and L. Van Reijen, *Adv. Catal.* 10 (1958) 242.
- ³ M. Boudart, *Adv. Catal.* 20 (1969) 153.
- ⁴ L. Ali, A. Ali, S. Aboul-Fotouha, A. Aboul-Gheit, *Applied Catalysis A: General* 177 (1999) 99.
- ⁵ M. Tsuda, W. Diño, H. Kasai, *J. Phys. Soc. Jpn.* 73 (2004) 1281.
- ⁶ D. Kang, A. Anderson, *J. Chem. Am. Soc.* 107 (1985) 7858.
- ⁷ G. Maire, F. G. Marin, "Metal Catalysed Skeletal Reactions of Hydrocarbons", *CATALYSIS – Science and Technology*, Cap. 3, Vol. 6, p. 162(1984).
- ⁸ M. Boudart and L. Ptak, *J. Catal.* 16 (1970) 90.
- ⁹ F. Passos, D. Aranda, M. Schmal, *Journal of Catalysis* 178 (1998) 478.
- ¹⁰ S. Bocanegra, A. Castro, A. Guerrero-Ruiz, O. Scelza, S. de Miguel, *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 161.
- ¹¹ J. Butt "Catalyst Deactivation and Regeneration", *CATALYSIS – Science and Technology*, Cap. 1, Vol. 6, p. 1 (1984).

-
- ¹² L.C. Loc, N.A. Gaidai, B.S. Gudkov, M.N. Kostyukovskii, S.L. Kiperman, N.M. Podletnova, S.B. Kogan and N.R. Bursian., *Kinet. y Katal.* 27(6) (1986) 1371.
- ¹³ F. B. Passos, M. Schmal and M. A. Vannice, *J. Catal.* 160 (1996) 106.
- ¹⁴ I.B. Yarusov, E.V. Zatolokina, N.V. Shitova, A.S. Belyi and N.M. Ostrovskii, *Catalysis Today*, 13, 655 (1992).
- ¹⁵ L.Lin, T. Zhang, Y. Zang and Z. Xu, *Appl. Catal.* 67(1) (1990) 11.
- ¹⁶ R.D. Cortright and J. Dumesic, *J. Catal.* 157 (1995) 576.
- ¹⁷ M. M. Bhasin, J. H. Mc Cain, B. V. Vora, T. Imai, P. R. Pujado, *Appl. Catal.* 221(2001) 397.
- ¹⁸ G. Avgouropoulos, E. Oikonomopoulos, D., Kanistras, T., Ioannides, *Appl. Catal. B: Environmental* 65 (2006) 62.
- ¹⁹ A. A. Castro, *Catal. Lett.* 22 (1993) 123.
- ²⁰ Vicenzini P. (Ed.), *High Tech Ceramics*, Elsevier, Amsterdam 1987.
- ²¹ A. Giannakas, A. Ladavos, G. Armatas, P. Pomonis, *Appl. Surf. Sci* 253 (2007) 6969.
- ²² G. Baudin, R. Martinez and P. Pena, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1995) 1857.
- ²³ I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B. Saha, R. Johnson, K. Rajeshwary, R. Sengupta, M. Rao and Y. Mahajan, *Ceram. Int.* 28 (2002) 245.
- ²⁴ P. Hing, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 1919.
- ²⁵ H. Armendáriz, A. Guzmán, J. Toledo, M. Llanos, A. Vazquez, G. Aguilar-Ríos, *Appl. Catal. A* 211 (2001) 69.
- ²⁶ Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 75.

- ²⁷ D. Szmigiel, W. Raróg-Pilecka, E. Miskiewicz, Z. Kaszukur, Z. Kowalczyk, *Appl. Catal. A* 264 (2004) 59.
- ²⁸ D. Domansky, G. Urretavizcaya, F. Castro, F. Gennari, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 2020.
- ²⁹ W. Kim and F. Saito, *Powder Tech.* 113 (2000) 109.
- ³⁰ C. Bickmore, K. Waldner, D. Treadwell and R. Laine, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1419.
- ³¹ T. Shiono, K. Shiono, K. Miyamoto and G. Pezzotti, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 235.
- ³² S. Hokazono, K. Manako and A. Kato, *Br. Ceram. Trans. & J.* 91 (1992) 77.
- ³³ J. Li, T. Ikegami, J. Lee, T. Mori and Y. Yajima, *J. European Ceram. Soc.* 21 (2001) 139.
- ³⁴ H. Armendariz, A. Guzmán, A. Toledo, M. Llanos, A. Vazquez and G. Aguilar, in: *Proc. XVII Iberoamerican Symposium of Catalysis*, J. Morfao, J. Faria and J. Figueiredo (Eds.), Porto (2000) p. 105.
- ³⁵ G. Ye and T. Troczynski, *Ceram. Int.* 32 (2006) 257.
- ³⁶ G. Ross and H. Kodama, *The American Mineralogist* 52 (1967) 1036.
- ³⁷ P. Kuśtrowski, A. Rafalska-Lasocha, D. Madja, D. Tomaszewska and R. Dziembaj, *Solid State Ionics* 141-142 (2001) 237.
- ³⁸ A. Tsyganok, M. Inaba, T. Tsunoda, K. Uchida, K. Susuki, K. Takehira and T. Hayakawa, *Appl. Catal. A* 292 (2005) 328.
- ³⁹ K. Wefers and C. Misra, *ALCOA Laboratories, Pensilvania* (1987) p. 76.

- ⁴⁰ Y. Kim, C. Kim, P. Kim and J. Yi, *J. Non-Crystalline Solids* 351 (2005) 550.
- ⁴¹ J. S. Yoo, A. A. Bhattacharyya and C. A. Radlowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1444.
- ⁴² Y. M. Chiang, W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 271.
- ⁴³ S. de Miguel, A. Caballero Martinez, A. Castro, O. Scelza, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 65 (1996) 131.
- ⁴⁴ G. García Cortez, S. de Miguel, O. Scelza and A. Castro, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 53 (1992) 177.
- ⁴⁵ T. Hawai, K. M. Jiang, T. Ishikawa, *J. Catal.* 159 (1996) 288.
- ⁴⁶ R. Roldán, F. J. Romero, C. Jiménez-Sanchidrián, J. M. Marinas, J. P. Gómez, *Appl. Catal. A* 288 (2005) 104.
- ⁴⁷ V. Mazzieri, J. Grau, J. C. Yori, C. Vera, C. Pieck, *Appl. Catal. A* 354 (2009) 161.

CAPÍTULO 3
PREPARACIÓN Y
CARACTERIZACIÓN DE
CATALIZADORES
MONOMETÁLICOS

3.1. INTRODUCCIÓN

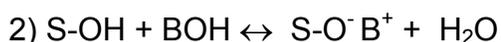
Los catalizadores metálicos soportados pueden obtenerse por el uso de diferentes técnicas de deposición del o los metales sobre el material que constituye el soporte. Las variables a controlar durante la etapa de deposición del metal son: el contenido o carga del metal, la distribución espacial del metal en el soporte y el tamaño de partícula metálica.

Existen diversas técnicas de deposición de los metales sobre un soporte, tales como precipitación y coprecipitación, utilización de clusters metálicos, reacción superficial controlada, deposición como vapor de precursores metálicos e impregnación con precursores metálicos, de las cuales, la más usada industrialmente, es esta última.

La impregnación puede ser de dos tipos, dependiendo si hay o no interacción entre el soporte y el/los precursores en el momento del humedecimiento del soporte en la solución de los mismos.

En el caso de la presente tesis se quiere lograr una buena interacción entre el soporte y el precursor metálico, de modo de obtener una alta dispersión del metal, y por ello se deben hallar las condiciones adecuadas de impregnación. La interacción precursor-soporte puede ocurrir por intercambio iónico, adsorción o reacción química, por ello uno de los factores importantes es el tipo de soporte y especialmente del punto isoeléctrico del mismo, el cual determinará la elección del precursor metálico a usar así como la del competidor a usar si se requiere, y el pH de la solución impregnante para lograr una buena interacción.

Una de las teorías más simples que trata de explicar las condiciones que se requieren en el proceso de impregnación para lograr una buena interacción metal-soporte considera que una partícula de un óxido mineral en suspensión en una solución acuosa tiende a polarizarse y a cargarse eléctricamente, dependiendo del pH que rodea la partícula ¹. Este fenómeno puede deberse a dos efectos: i) disociación de grupos OH superficiales, ii) readsorción de complejos tipo hidroxio formados por disolución parcial de la partícula de óxido. Ambos procesos involucran la presencia de iones H⁺ y OH⁻. Siendo que la mayoría de los óxidos son anfóteros, tanto la naturaleza como la importancia de la carga eléctrica que rodea la partícula serán función del pH del medio, así en un medio ácido, la partícula se carga positivamente y es rodeada por aniones para neutralizar dicha carga, formando una doble capa, mientras que en un medio básico se carga negativamente y es rodeada por cationes. Estos procesos de polarización pueden esquematizarse como sigue:



donde S-OH representa la partícula de óxido polarizada y HA y BOH son un ácido y una base respectivamente.

Existe un determinado valor de pH en el cual la carga total de la partícula es cero, que se denomina punto isoeléctrico (PI), o punto de carga cero (cuya sigla más conocida es la inglesa ZPC). En este punto hay que hacer la salvedad que si bien los términos punto isoeléctrico y punto de carga cero se toman frecuentemente como intercambiables, estrictamente no son iguales. Según

Jolivet ², si la superficie no presenta cargas positivas o negativas puede decirse correctamente que estamos en el punto de carga cero (ZPC), pero si la superficie presenta cargas positivas y negativas en igual cantidad, entonces se encuentra en el punto isoeléctrico (PI).

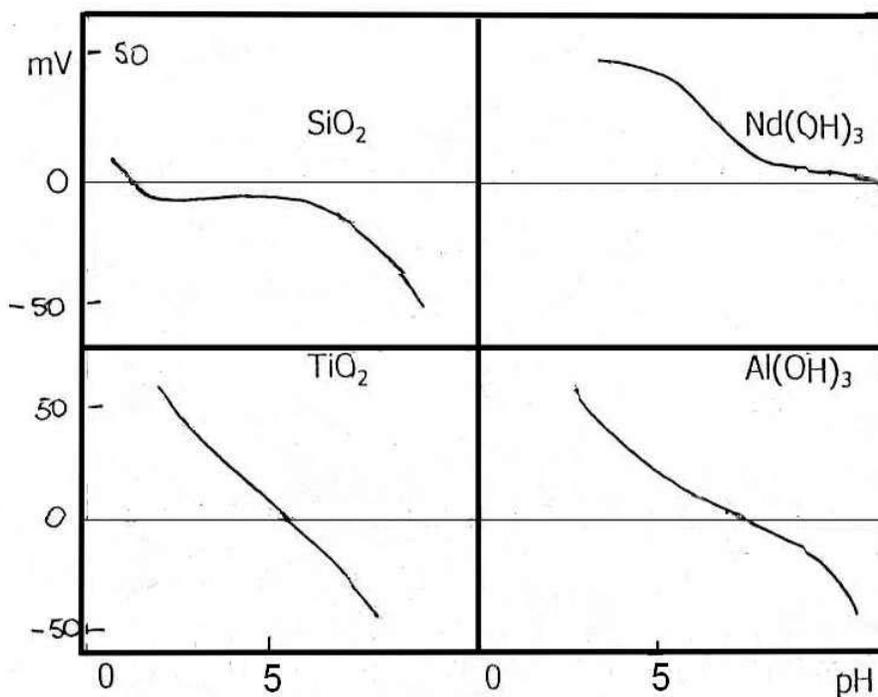
Hay diversos métodos para determinar el PI de un material, uno de los cuales es la electroforesis, que mide la velocidad de una partícula cargada en suspensión colocada en un campo eléctrico; esa velocidad es proporcional a la diferencia de potencial existente entre las áreas opuestas de la doble capa de cargas opuestas, llamado potencial zeta. El valor de pH en el cual el potencial zeta es igual a 0 determina el PI del material (**Figura 3.1**).

Otro método para determinar el PI es la neutralización a pH constante, donde un óxido es sumergido en una solución acuosa cuyo pH se mantiene constante adicionando una solución de amoníaco o de ácido monocloroacético. Si se realiza un gráfico de las cantidades de ácido y base agregadas en función del pH se obtienen dos curvas, una para el ácido y otra para la base, donde el valor del pH del punto de contacto entre ambas curvas determina el PI.

En la **Tabla 3.1** se presentan los PI de algunos soportes extraídos de bibliografía ¹.

Tabla 3.1: Punto isoeléctrico de algunos soportes de uso común.

SOPORTES	PUNTO ISOELÉCTRICO
WO ₃ hidrat.	< 0.5
SiO ₂ hidrat.	1 - 2
TiO ₂	~ 6.0
ZrO ₂ hidrat.	~ 6.7
γ-Al ₂ O ₃	7 - 9
MgO	12.1 – 12.7
ZnO	8.7 – 9.7
ZnAl ₂ O ₄	8.0 – 8.2

**Figura 3.1:** Curvas de potencial zeta en función del pH para cuatro soportes.

Para el MgAl_2O_4 no se halló mucha información en la bibliografía, sólo se encontró un dato de PI para MgAl_2O_4 obtenido por el método sol-gel, $\text{PI} = 10,2$ ³. Se decidió entonces realizar experiencias de determinación del PI para las tres espinelas sintetizadas. La técnica utilizada fue la siguiente^{4, 5}:

Se colocó una cantidad de aproximadamente 1 g de MgAl_2O_4 pulverizado (fracción 35/80 mesh) en un erlenmeyer.

- a) Se adicionaron 10 ml de agua destilada ($\text{pH} = 6,5$) al MgAl_2O_4 .
- b) Se midió el pH de la mezcla durante 48 h, con intervalos de tiempo de 1 h.

Los valores de pH medidos para $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ oscilaron entre los valores de 8,2 y 8,6, por lo tanto se tomó un promedio, y se consideró que el PI de ambos soportes es 8,4. Para el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ los valores de pH medidos durante 48 h fluctuaron entre 8,4 y 8,8 y se consideró entonces un valor promedio de 8,6.

De acuerdo a lo dicho anteriormente, la impregnación del soporte puede realizarse tanto en medio ácido como básico. A fin de lograr una buena interacción, si se elige un medio ácido se debe impregnar con un precursor aniónico, y para un medio básico el precursor debe ser catiónico.

El precursor elegido en el caso del Pt fue el ácido cloroplatínico (H_2PtCl_6), por consiguiente, como el precursor es aniónico, PtCl_6^{2-} , el medio debe ser ácido.

Otra cuestión a considerar es la técnica de impregnación. Existen dos técnicas de impregnación en fase líquida, la impregnación incipiente, donde el volumen de solución es aproximadamente igual al volumen de poros del soporte, y la impregnación con exceso de solución. La primera es usada en casos donde hay

baja fuerza de adsorción del precursor sobre el soporte y se requieren altas cargas metálicas, presentando esta técnica una muy buena reproducibilidad en el contenido metálico logrado. La impregnación con exceso de solución se utiliza en casos de alta fuerza de adsorción del precursor sobre el soporte, normalmente para bajas cargas metálicas, pero tiene el inconveniente de que es difícil regular el contenido metálico.

El uso de competidores está relacionado con la distribución del precursor en la partícula de soporte; se usan en general cuando hay una interacción muy fuerte precursor-soporte, para lograr una distribución espacial homogénea del precursor metálico en la partícula. En nuestro caso no fue necesario usar competidores debido al uso de partículas de soporte muy pequeñas (35-80 mesh).

Para este estudio se eligió como técnica la impregnación incipiente, por su buena reproducibilidad en las cargas metálicas.

Otra cuestión a tener en cuenta en catalizadores multimetálicos es si la impregnación de los metales se va a hacer en forma simultánea (coimpregnación) o en forma sucesiva y en qué orden. La coimpregnación puede mejorar la interacción entre metales, pero puede haber modificaciones en la distribución o disposición adecuada del metal activo por interferencias con los precursores de los otros metales, sobre todo si hay más de dos metales. La impregnación sucesiva, se hace generalmente poniendo primero el metal activo y luego los otros metales, pero también se puede hacer en la secuencia inversa. Para esta tesis se adoptará la impregnación sucesiva, depositando primero el metal activo, Pt, después el Sn o Pb, y por último el In o Ga.

3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE Pt/MgAl₂O₄

Como se mencionó anteriormente, los soportes una vez obtenidos se molieron y tamizaron obteniéndose la fracción 35/80 mesh para la preparación de los catalizadores.

El contenido de Pt para todos los catalizadores se fijó en 0,3 % en masa.

3.2.1. Impregnación del precursor de Pt

La impregnación del metal se realizó con una solución de ácido cloroplatínico de concentración de Pt = 10,12 g.L⁻¹ de solución. No se usó competidor.

La técnica seguida fue la siguiente:

- i) Se pesó el soporte previamente secado en estufa a 110-120°C.
- ii) Se utilizó una relación de volumen de solución de H₂PtCl₆ a masa de soporte de 1,4 mL g⁻¹ para los tres MgAl₂O₄. La relación de volumen de solución impregnante a masa de soporte debería no exceder mucho al volumen de poros del material (impregnación incipiente), sin embargo por cuestiones operativas se eligió este valor, ya que con menores volúmenes de solución no se lograba un buen mojado del material. Se preparó la solución impregnante con la solución del precursor y agua destilada, teniendo en cuenta la carga de metal deseada. De este modo se obtuvo una concentración de Pt de 2.1 g.L⁻¹ en la solución de impregnación.
- iii) Se adicionó el soporte a la solución impregnante y se homogenizó.
- iv) Se dejó impregnar durante 6 h a temperatura ambiente.

3.2.2 Tratamientos térmicos

Si la interacción precursor-soporte es buena como en nuestro caso, los tratamientos térmicos no influirán significativamente en la distribución del precursor en la partícula de soporte, la cual se define en la etapa de impregnación.

El objeto de los tratamientos térmicos de secado y calcinación que se aplican a los catalizadores es, en el primer tratamiento, la eliminación del agua absorbida por el soporte durante la impregnación, y en el segundo tratamiento, la descomposición del o los precursores para dar especies oxidadas, favorecer su dispersión, y estabilizar térmicamente al catalizador. En el caso de catalizadores bimetalicos o multimetalicos puede favorecer la formación de aleaciones.

Para los catalizadores monometalicos $Pt/MgAl_2O_4$, luego de la impregnación se procedió al secado, llevando los catalizadores a estufa a una temperatura de $110^\circ C$ por un lapso de 12 h.

Luego de la etapa de secado los catalizadores se calcinaron en flujo de aire durante 3 h a $500^\circ C$ para asegurar una oxidación completa de las especies metálicas presentes.

3.2.3 Activación de los catalizadores

La activación consiste en la transformación de las especies metálicas oxidadas, o de los precursores, en el metal, que es la especie catalíticamente activa. Se puede hacer de formas diferentes, en fase gas usando H_2 o CO o en fase líquida usando reductores como borohidruro de sodio, formaldehído, etc. El tratamiento de activación que se usó en esta tesis fue la reducción en fase gas con H_2 .

Los catalizadores monometálicos, luego de la calcinación, fueron reducidos “in situ”, previo a la reacción, durante 3 h a la temperatura de la misma (que se adoptó en 530 °C, como se verá en el capítulo 6, inciso 6.2.2) en flujo de H₂ con un caudal de 60 mL min⁻¹.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES DE Pt/MgAl₂O₄

3.3.1. Introducción

Los estudios de caracterización de los catalizadores son fundamentales por las siguientes razones: i) permiten correlacionar propiedades de los catalizadores tanto estructurales como electrónicas (por ej. alta dispersión del metal o grado de interacción metal-metal) con comportamiento catalítico en una dada reacción, ii) permiten controlar la eficiencia en la preparación de los catalizadores (por ej. contenido metálico). Estos puntos se complementan, ya que a información aportada por la caracterización sirve para explicar el comportamiento catalítico, lo que a su vez permite mejorar el diseño de catalizadores dándoles determinadas propiedades que lo harían más activo, selectivo o estable, y estas propiedades que se pretende que tenga el catalizador son determinadas por los estudios de caracterización efectuados luego de la preparación.

Es necesario entonces caracterizar la fase activa del o de los metales, en cuanto a cantidad de átomos metálicos expuestos, tamaño de partícula metálica, estructura de la partícula metálica, estados de oxidación, interacciones metal-soporte, posibilidad de formación de aleaciones y composición de la misma. Para

ello se utilizan distintas técnicas de análisis: reducción a temperatura programada (RTP), quimisorción de gases, microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), desorción a temperatura programada de moléculas adsorbidas, técnicas microcalorimétricas, espectroscopía FTIR, y reacciones sondas de la fase metálica, entre otras.

Para los estudios que se llevaron a cabo en esta tesis sobre la caracterización de los catalizadores se eligieron como técnicas la quimisorción de hidrógeno, la microscopía de transmisión electrónica (TEM), la reducción a temperatura programada (RTP), la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y las reacciones sondas de deshidrogenación de ciclohexano (CH) e hidrogenólisis de ciclopentano (CP).

3.3.2. Quimisorción de hidrógeno

3.3.2.1. Introducción

La adsorción de moléculas de gas o vapor sobre la superficie de un sólido es un fenómeno conocido, pero hay que diferenciar la adsorción física que involucra fuerzas débiles de atracción como por ejemplo fuerzas de Van der Waals, que se da en casi todos los sólidos a bajas temperaturas, que es no selectiva e involucra la formación de multicapas, de la adsorción química, que implica fuerzas de interacción elevadas, similares a las de un enlace químico, que es selectiva y ocurre generalmente a altas temperaturas e involucra monocapas. La quimisorción se ha usado extensamente para medir el número de átomos metálicos superficiales y el tamaño promedio de las partículas metálicas.

Para los estudios de quimisorción se trata de elegir un adsorbato gaseoso que bajo ciertas condiciones permita la formación de una monocapa sobre el metal, sin la participación del soporte. Para la elección de un adsorbato adecuado se puede utilizar la **Tabla 3.1** publicada por Myasaki ⁶ a modo de guía.

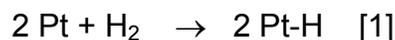
Tabla 3.1: Propiedades de quimisorción de metales de transición.

Metal	Adsorción Disociativa	Adsorción Asociativa
Hf, Ta, Zr, Nb, W, Ti, V, Mn, Cr, Mo	H ₂ , O ₂ , N ₂ , NO, CO	
Fe, Re	H ₂ , O ₂ , N ₂ , NO, CO	NO, CO
Ni, Co, Tc	H ₂ , O ₂ , NO, CO	NO, CO
Os, Ir, Ru, Pt, Rh, Pd	H ₂ , O ₂ , NO	NO, CO

Para determinar la cantidad de átomos expuestos es necesario conocer la estequiometría de la adsorción. El volumen de la monocapa se puede medir por un método volumétrico, gravimétrico, cromatográfico o de titulación.

Para el estudio de los catalizadores usados, en esta tesis se ha elegido el H₂ como adsorbato, utilizándose un método volumétrico para medir la cantidad de gas adsorbido a temperatura ambiente.

La quimisorción de hidrógeno sobre el Pt presenta la siguiente estequiometría, según Fogar ⁷.



Debe indicarse que según las evidencias reportadas en la literatura el hidrógeno no se quimisorbe sobre Sn metálico ^{8,9}, tampoco el Pb quimisorbe H₂ ¹⁰, ni lo hace el In ¹¹, o el Ga ¹².

3.3.2.2. Experimental

La quimisorción de H_2 se llevó a cabo a temperatura ambiente en un sistema volumétrico estático. La masa de catalizador utilizada en los ensayos fue de 300 - 500 mg. El procedimiento general consiste en las siguientes etapas:

- 1) Se desgasifica 1 h a temperatura ambiente.
- 2) Se realiza una reducción con hidrógeno a $500^\circ C$, durante 2 h.
- 3) Se desgasifica durante 2 h a $500^\circ C$ en alto vacío.
- 4) Se enfría hasta temperatura ambiente ($25^\circ C$) en alto vacío.
- 5) Se realiza un dosaje de hidrógeno a temperatura ambiente (hidrógeno total).
- 6) Se desgasifica a temperatura ambiente (elimina el hidrógeno reversible).
- 7) Se realiza un nuevo dosaje de hidrógeno a temperatura ambiente (hidrógeno reversible).

Las isothermas de adsorción obtenidas son lineales en el rango de presiones utilizadas (50-250 Torr) y la monocapa de hidrógeno quimisorbido se calcula por extrapolación de la isoterma a presión cero. La temperatura de reducción se eligió teniendo en cuenta que está en el orden de la temperatura a la que se llevó a cabo la activación de los catalizadores previa a la deshidrogenación de n-butano, como se verá en un capítulo posterior.

3.3.2.3. Resultados y discusión

La **Tabla 3.2** resume los resultados de las experiencias de quimisorción de hidrógeno, a partir de los cuales se calculan los valores de dispersión metálica (D) o átomos de Pt expuestos superficialmente teniendo en cuenta la estequiometría

de la reacción [1] y la siguiente ecuación: $D = \frac{n_H \cdot X \cdot MM_{Pt}}{W_{cat} \cdot C_{Pt}}$, donde n_H es el nº de moles de hidrógeno quimisorbido, X es la estequiometría de quimisorción, MM_{Pt} es la masa molar del Pt, W_{cat} es la masa de catalizador, y C_{Pt} es la contenido de Pt del catalizador. Como puede observarse en la tabla, la quimisorción de los catalizadores soportados en $MgAl_2O_4^{cer}$ y $MgAl_2O_4^{mec}$ es más del 50 % mayor que la del catalizador $Pt/MgAl_2O_4^{cop}$, a pesar de que la superficie específica del soporte $MgAl_2O_4^{cop}$ es alta, incluso mucho mayor que la del $MgAl_2O_4^{cer}$. Esto indicaría que la distribución del Pt sobre la estructura de esta espinela es diferente de la de los otros dos soportes, quedando soportadas partículas de Pt de mayor tamaño.

Para confirmar estos resultados se realizaron estudios de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de estos catalizadores.

Tabla 3.2: Resultados de la quimisorción de H_2 de los catalizadores monometálicos.

Catalizador	Quimisorc. H_2 ($\mu mol. g\ cat.^{-1}$)	Dispersion (%)
<i>Pt/MgAl₂O₄^{cer}</i>	3,75	49
<i>Pt/MgAl₂O₄^{mec}</i>	3,82	50
<i>Pt/MgAl₂O₄^{cop}</i>	2,35	31

3.3.3. Estudios por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

3.3.3.1. Introducción

Esta técnica permite observar la forma, el tamaño, y el ordenamiento de partículas de unos pocos nanómetros. Cuando las magnificaciones son pequeñas el contraste de la imagen de TEM se debe al espesor y composición del material. A altas magnificaciones se producen complejas interacciones de onda que modulan la intensidad de la imagen, haciendo más compleja su interpretación. Los modos alternos del uso del TEM permiten observar variaciones en la identidad química, la orientación de cristal, la estructura electrónica y el cambio de fase electrónico inducido de la muestra.

3.3.3.2. Experimental

Las mediciones de TEM se realizaron en un microscopio JEOL 100CX con una resolución nominal de 6 Å, operado con un voltaje de aceleración de 100 kV, y con un rango de magnificación de 80000x y 1000000x. Las muestras fueron molidas, suspendidas en etanol y sometidas a un tratamiento ultrasónico. Una gota de suspensión fue colocada en un portaobjetos consistente en una rejilla de cobre recubierta con carbón. Luego de la evaporación del solvente, la muestra se introdujo en la columna del microscopio para su observación. Se observó, para cada catalizador, un número importante de partículas y se llevaron a cabo los gráficos de distribución de tamaño de partículas. Se calculó el valor del diámetro

promedio (\bar{d}) de las partículas de Pt con la siguiente ecuación:
$$\bar{d} = \frac{\sum n_j \cdot d_j}{\sum n_j}$$

3.3.3.3. Resultados y discusión

En la **Figura 3.2** se puede observar los resultados de TEM (histogramas de distribución) de los catalizadores monometálicos. Como puede apreciarse, el catalizador $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ ($\bar{d} = 1,83 \text{ nm}$) tiene partículas de mayor tamaño que los otros dos catalizadores, también puede observarse que los catalizadores $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ ($\bar{d} = 1,32 \text{ nm}$) y $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ ($\bar{d} = 1,33 \text{ nm}$) tienen las partículas de Pt de menor tamaño (más del 50 % de d entre 1 y 1.5 nm). Estos resultados están en concordancia con los de quimisorción de H_2 , donde los catalizadores de Pt soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ tienen mayores dispersiones metálicas que el $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$.

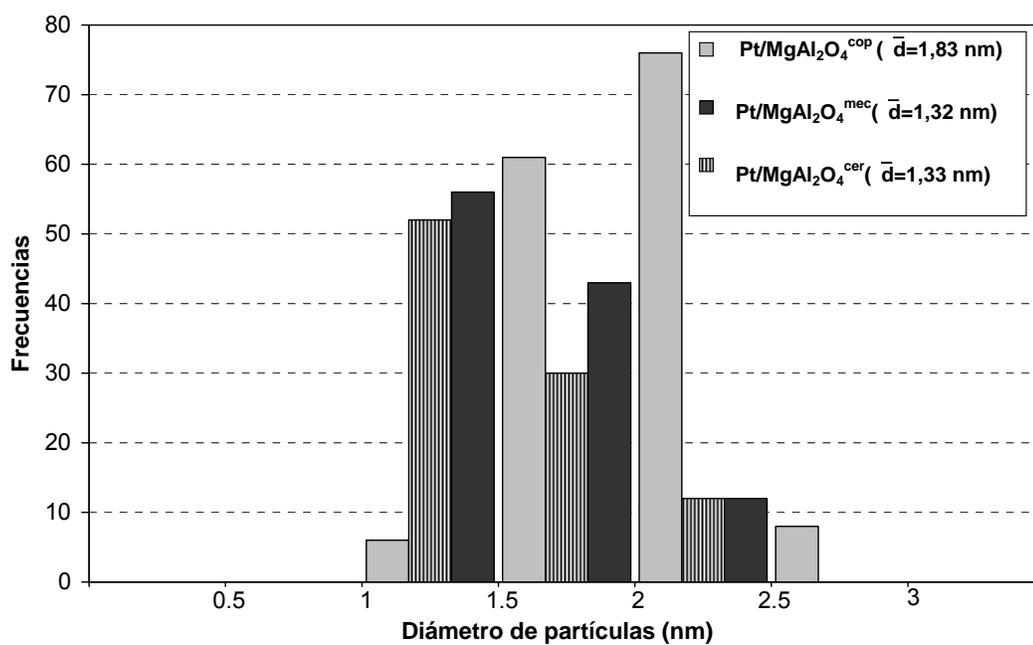
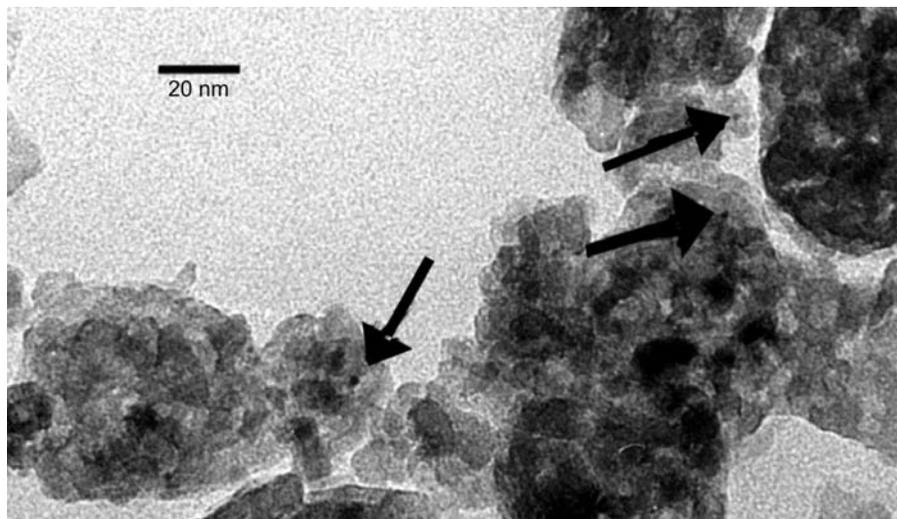


Figura 3.2: Fotografía TEM del catalizador Pt/MgAl₂O₄^{cop} y resultados de distribución de tamaños de partículas determinadas por TEM para los catalizadores de Pt soportados en MgAl₂O₄^{cop}, MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec}.

3.3.4. Reacción test de la fase metálica: Deshidrogenación de ciclohexano (CH)

3.3.4.1. Introducción

Los metales de transición forman estructuras cristalinas de tres tipos: empaquetamiento hexagonal centrado en el cuerpo (consistente en capas de empaquetamiento cerrado en una secuencia de ordenamiento ABABA), empaquetamiento cúbico centrado en el cuerpo o empaquetamiento cúbico centrado en las caras originados en una secuencia de ordenamiento ABCABC. Estas estructuras están caracterizadas por un número de coordinación 12. El Pt tiene una estructura cúbica centrada en las caras ¹³. Sin embargo, hay que tener en cuenta que para partículas metálicas pequeñas o microclusters, la estructura puede ser distinta que para el metal másico. Los cálculos simplificados de minimización de energía potencial de una serie de estructuras de prueba para hallar la/las estructuras más estables arrojan como resultado que la configuración más estable del microcluster es la icosaédrica ^{14, 15}. Otra aproximación para establecer la forma de los clusters es establecer secuencias de crecimiento mínimo, partiendo de un átomo. La secuencia de crecimiento pentagonal está energéticamente favorecida, dando una bipirámide trigonal (nº átomos = 5), luego una tripirámide (nº átomos = 6), después una bipirámide pentagonal (nº átomos = 7), pasando luego al icosaedro¹⁴. Cálculos con la teoría del Orbital Molecular en clusters de 13 átomos también arrojan como resultado la mayor estabilidad de la configuración icosaédrica comparada con la cubooctaédrica ¹⁶. A nivel experimental, microfotografías electrónicas de partículas metálicas producidas por

técnicas de evaporación gaseosa muestran frecuentemente partículas con simetrías pentagonales como bipirámide pentagonal e icosaedro. Estas estructuras son comunes en Ag, Au, Ni y Cu^{17, 18}, pero menos comunes en Pt y Pd¹⁸. La cuestión es si en la práctica todos los metales muestran las mismas secuencias de crecimiento o puede haber diferencias atribuibles a procesos de recristalización en clusters de diferentes tamaños para distintos metales. En respuesta a este punto puede decirse que la transformación de una estructura particular en una energéticamente más favorable requiere reordenamiento de átomos. Éstos son muy móviles en clusters de unos pocos átomos; en clusters muy grandes un mecanismo defectivo podría explicar el fenómeno de recristalización, pero para clusters de tamaño intermedio es difícil formular un proceso de recristalización. Entonces, puede decirse que para clusters bastante grandes se retiene la configuración icosaédrica, siempre que la diferencia energética entre las dos estructuras sea grande, pero para clusters muy pequeños ocurre frecuentemente la recristalización.

En partículas metálicas soportadas la interacción metal-soporte puede jugar un rol importante en la determinación de la estructura de la misma. Un modelo simple de Venables y Price¹⁹ plantea distintas estructuras de pocos átomos y calcula la energía de interacción del cluster teniendo en cuenta la energía de interacción metal-metal (E_{M-M}) y la de metal-soporte (E_{M-S}); distinguiéndose tres casos: si $E_{M-M} \gg E_{M-S}$, entonces el soporte no influencia la geometría del cluster metálico. Si E_{M-M} es comparable a E_{M-S} , entonces pueden coexistir clusters de diferentes estructuras. Si $E_{M-M} \ll E_{M-S}$ se favorece el crecimiento de capas

metálicas bidimensionales. El hecho es que los valores de E_{M-M} suelen ser del orden 150 -250 KJ.mol^{-1} , mientras que los valores de E_{M-S} rondan los 40 KJ.mol^{-1} . Por ello es de esperar que en catalizadores metálicos soportados coexistan partículas de diferentes tamaños y consecuentemente diferentes geometrías, es decir partículas de tamaños menores a 12 -15 Å con forma icosaédrica o pentagonal, y partículas grandes con forma preeminentemente cúbica. Esto parece estar bastante de acuerdo con la evidencia experimental. Además hay que tener en cuenta que en partículas muy pequeñas aparecen asociados otros fenómenos como: i) contracción del parámetro de red respecto del metal másico, ii) si las partículas son muy pequeñas, partículas “subatómicas”, no son detectables y tienen propiedades catalíticas diferentes, iii) propiedades electrónicas diferentes de las del metal másico, como potencial de ionización y anchos de banda de valencia.

Podemos concluir, entonces, que el tamaño de partícula es un parámetro importante en los catalizadores metálicos soportados, entre otras cosas porque al variar el tamaño medio de partícula se modifica no sólo la fracción de átomos metálicos expuestos, sino que se modifica la estructura metálica, la cantidad de átomos en los vértices, aristas y planos, y número de coordinación promedio de los átomos metálicos.

Una de las técnicas para estudiar la estructura metálica de un catalizador metálico soportado es el uso de reacciones test o modelo. Para ello se define la actividad catalítica específica o TON, que es la velocidad de reacción por átomo metálico expuesto.

ii) Pérdida de otro átomo de hidrógeno produciéndose una unión α - β con el Pt, que da lugar a un enlace tipo π alqueno – banda d del Pt.

iii) Por sucesivas pérdidas de átomos de hidrógeno se llega al benceno adsorbido.

iv) Desorción de benceno.

No se observan alquenos ni dialquenos intermedios, debido a la gran velocidad de la deshidrogenación.

Por lo que se puede observar en el esquema, la adsorción de ciclohexano y posterior deshidrogenación a benceno ocurre en sitios metálicos muy pequeños, prácticamente un átomo de metal. Por lo cual esta reacción se considera no demandante o fácil. De acuerdo a esto, la velocidad de reacción de la deshidrogenación de CH será proporcional a la cantidad de sitios de metal activo (Pt) superficiales accesibles a la molécula de CH. Si hay variaciones en la velocidad por el agregado de otros metales a la fase activa, puede deberse a efectos llamados geométricos, de dilución de los átomos metálicos activos con átomos del metal inactivo, además puede haber otros efectos como bloqueo o cubrimiento de los sitios metálicos activos por los promotores metálicos agregados. La energía de activación de la reacción de deshidrogenación de CH no se modificará si no se modifica la naturaleza del sitio metálico, si hay cambios en la energía de activación, puede deberse a modificaciones electrónicas, como el efecto ligando, que modifican las propiedades de adsorción del sitio metálico activo por el agregado de promotores metálicos, también puede haber formación

de aleaciones o compuestos intermetálicos con el promotor, que altera la naturaleza del sitio metálico^{21, 22}.

3.3.4.2. Experimental

Previo a la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (CH), los catalizadores fueron reducidos “in situ” utilizando hidrógeno durante 3 h a la temperatura de 500°C (se eligió esta temperatura teniendo en cuenta que está en el orden de la temperatura a la que se llevó a cabo la activación de los catalizadores previo a la deshidrogenación de n-butano, como se verá en el capítulo 6, inciso 6.2.2).

La reacción se llevó a cabo en un reactor diferencial con un flujo volumétrico de 6 cm³. h⁻¹. La relación molar H₂/CH fue de 26. La temperatura de reacción fue de 300 °C. La temperatura de reacción se eligió por ensayos previos, donde a temperaturas mayores que ésta, la conversión era muy alta para considerarse reactor diferencial. La masa de la muestra fue de 20 – 40 mg, de modo que la conversión no fuera demasiado baja, ni supere el 7%. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa. No se observó desactivación de los catalizadores durante las experiencias.

3.3.4.3. Resultados y discusión

En la **Tabla 3.3** se resumen los resultados de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano para los tres catalizadores monometálicos.

Tabla 3.3: Energía de activación, E_{CH} , (determinada en el rango de 270-300°C) y velocidad de reacción inicial, R°_{CH} , para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano a 300°C en catalizadores de Pt soportados sobre los tres $MgAl_2O_4$.

Catalizador	E_{CH} (Kcal.mol ⁻¹)	R°_{CH} (mol CH. g Pt ⁻¹ .h ⁻¹)
<i>Pt/MgAl₂O₄^{cop}</i>	16,4	68,1
<i>Pt/MgAl₂O₄^{cer}</i>	20,7	52,1
<i>Pt/MgAl₂O₄^{mec}</i>	21,0	101,8

Como puede observarse en la tabla, la mayor velocidad de deshidrogenación corresponde al catalizador soportado sobre $MgAl_2O_4^{mec}$ en coincidencia con su mayor dispersión medida por quimisorción de H_2 , y también el que muestra la mayor concentración de partículas de Pt de menor tamaño según lo observado por TEM. Estos resultados están en concordancia con lo ya expuesto anteriormente, acerca del mecanismo de la deshidrogenación de ciclohexano, la cual se lleva a cabo en sitios de Pt muy pequeños, prácticamente un átomo de metal, por lo cual una mayor cantidad de estos sitios expuestos en el catalizador $Pt/MgAl_2O_4^{mec}$ conduciría a una mayor mayor velocidad del proceso de deshidrogenación de CH.

3.3.5. Reacción test de la fase metálica: Hidrogenólisis de ciclopentano (CP)

3.3.5.1. Introducción

La hidrogenólisis de un cicloalcano es una reacción que consume de hidrógeno e implica la ruptura de enlaces C-C dando como producto el alcano de

igual número de átomos de carbono. Esta reacción es muy exotérmica y su velocidad aumenta al aumentar la presión de hidrógeno.

La reacción de hidrogenólisis de ciclopentano requiere la formación de una unión carbono-metal, que es difícil, necesita alta temperatura y un ensamble o agregado particular de átomos de Pt, por lo tanto está influenciada por el tamaño y la estructura de partícula metálica y se considera según la clasificación de Boudart²⁰ como una reacción demandante de la estructura metálica. El estudio de esta reacción en catalizadores de Pt/Al₂O₃ ha indicado que puede ocurrir por distintos mecanismos según el grado de dispersión del Pt, pero este fenómeno puede ser diferente con otros metales⁷. En general hay acuerdo que se requieren arreglos o ensambles de cierto número de átomos de metal para que ocurra, y que cuando más pequeña es la partícula metálica, menos probabilidades hay que se encuentren ensambles de átomos metálicos con el número y geometría requerida para éste y otros tipos de reacciones que requieran múltiples enlaces carbono-metal^{23, 24}. Por lo expuesto anteriormente, esta reacción es adecuada para estudiar las modificaciones que ocurren en la fase metálica cuando se agregan promotores metálicos al Pt^{11, 25}.

El mecanismo de la hidrogenólisis de ciclopentano, que predomina en catalizadores de alta dispersión de Pt puede observarse en la **Figura 3.4**. Dicho mecanismo involucra las etapas siguientes:

1. Adsorción de dos átomos de carbono adyacentes del ciclopentano sobre dos sitios metálicos adyacentes, con ruptura de los correspondientes enlaces C-H.

2. Pérdida de átomos de hidrógeno de los carbonos unidos al metal, aumentando la fuerza de unión C-Metal.
3. Ruptura del enlace entre los dos carbonos.
4. Hidrogenación de los carbonos insaturados dando lugar al n-pentano.

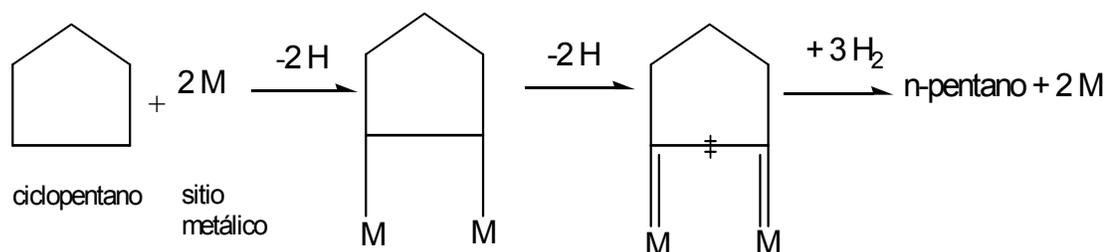


Figura 3.4: Esquema de hidrogenólisis de ciclopentano.

3.3.5.2. Experimental

Para la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano (CP), los catalizadores fueron reducidos “in situ” utilizando hidrógeno durante tres horas a 500°C (la elección de esta temperatura de reducción se comentó en el inciso 3.3.4.2).

La reacción se llevó a cabo en un reactor diferencial con un flujo volumétrico de $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. La relación H_2/CP fue de 26. La temperatura de reacción fue de 500°C. La masa de catalizador fue de 100 mg. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa.

3.3.5.3. Resultados y discusión

En la **tabla 3.4** se muestran los resultados de la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano para los tres catalizadores monometálicos. Cabe consignar en primer lugar que los catalizadores soportados sobre MgAl_2O_4 presentan una

actividad hidrogenolítica relativamente baja, ya que si se la compara con la de un catalizador de Pt soportado sobre Al_2O_3 es varias veces inferior.

Los catalizadores $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ son los que muestran menor actividad hidrogenolítica, lo cual podría deberse a su alta concentración de partículas de Pt de diámetro muy pequeño, ya que más del 50 % de las partículas metálicas observadas tienen un diámetro entre 1 y 1.5 nm, lo cual dificultaría la formación de ensamblajes grandes de átomos de Pt, necesarios para las reacciones de hidrogenólisis ²⁴.

Tabla 3.4: Velocidad de reacción inicial, R°_{CP} , para la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano a 500°C en catalizadores de Pt soportados sobre los tres MgAl_2O_4 .

Catalizador	R°_{CP} (mol CP. g Pt ⁻¹ .h ⁻¹)
$\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$	7,6
$\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$	5,7
$\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$	4,7

3.3.6. Reducción a Temperatura Programada (RTP)

3.3.6.1. Introducción

La reducción a temperatura programada (RTP) es una técnica que permite seguir el perfil de consumo de hidrógeno de un material que es reducido por una mezcla de gas hidrógeno con un inerte y sometido un aumento de temperatura programado. La mezcla reductora circula por una de las ramas de una celda de conductividad térmica (rama de referencia), y luego lo hace a través de la muestra, que sufre un calentamiento programado, pasando después por la otra rama de la

celda. Si la muestra consume o produce hidrógeno se producirán cambios en la concentración de la mezcla reductora alimentada, y en consecuencia habrá diferencias entre las conductividades térmicas de las corrientes gaseosas que circulan por ambas ramas de la celda. Estas diferencias se traducen en señales que se registran en función de la temperatura determinando el perfil de reducción. Este perfil constará de un conjunto de picos a distintas temperaturas, cada uno correspondiente a la reducción de una determinada especie. El área de integración bajo cada pico es una medida que puede relacionarse con la cantidad relativa de cada especie presente. Es una técnica muy sensible, ya que permite detectar consumos de hidrógeno del orden de $1 \mu\text{mol}$, lo que la hace muy apta para trabajar con catalizadores de baja carga metálica y alta dispersión.

Los perfiles de reducción a temperatura programada pueden dar información acerca del grado de reducibilidad de las diferentes especies presentes en el catalizador. Para el caso de los sistemas bimetálicos o multimetálicos, a través de la información obtenida en los ensayos de RTP se pueden inferir efectos tales como la correducción de metales, probable efecto catalítico de un metal sobre la reducción del otro y posible presencia de nuevas especies metálicas (aleaciones y/o formación de compuestos intermetálicos, como así también presencia de especies metálicas separadas). Además, esta información puede aportar evidencias acerca del grado de interacción de los metales.

3.3.6.2. Experimental

Las experiencias de reducción a temperatura programada (RTP) se realizaron en un equipo que consta, como se mencionó en el punto anterior, de un detector de conductividad térmica (TCD) acoplado a una estación de adquisición de datos. El detector tiene dos ramas, una de referencia y la otra de medición. Por ambas circula una mezcla de H_2/N_2 . La muestra se coloca en un reactor de cuarzo, el cual se introduce en un horno eléctrico, que es manejado por un programador-controlador de temperatura, el cual realiza una rampa de calentamiento programada. A medida que circula la mezcla reductora y la muestra se calienta, el cambio en la conductividad térmica de la mezcla se detecta con el TCD y se registra como una señal eléctrica. Durante la reducción de las muestras se genera agua, de allí que el gas que sale del reactor deba pasar por una trampa fría (para eliminar agua) antes de ingresar al detector de conductividad térmica.

Antes del análisis de RTP, se somete a los catalizadores a una calcinación en aire "in situ" a $500^\circ C$ en flujo de aire con una velocidad espacial de $160 \text{ ml. min}^{-1} \text{ g cat.}^{-1}$ durante 3 horas, con lo cual se considera que todos los metales se encuentran como óxidos. Posteriormente se efectúa un barrido con N_2 mientras se enfría a temperatura ambiente, antes de iniciar los ensayos de RTP.

Se utilizaron 350-400 mg de muestra que se calentaron a $6^\circ C. \text{ min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $600^\circ C$ mientras que una mezcla gaseosa de H_2 (5 v/v %)/ N_2 fluía a través del reactor ($10 \text{ mL STP. min}^{-1}$).

3.3.6.3. Resultados y discusión

Los perfiles de reducción de los tres catalizadores monometálicos pueden observarse en la **Figura 3.5**.

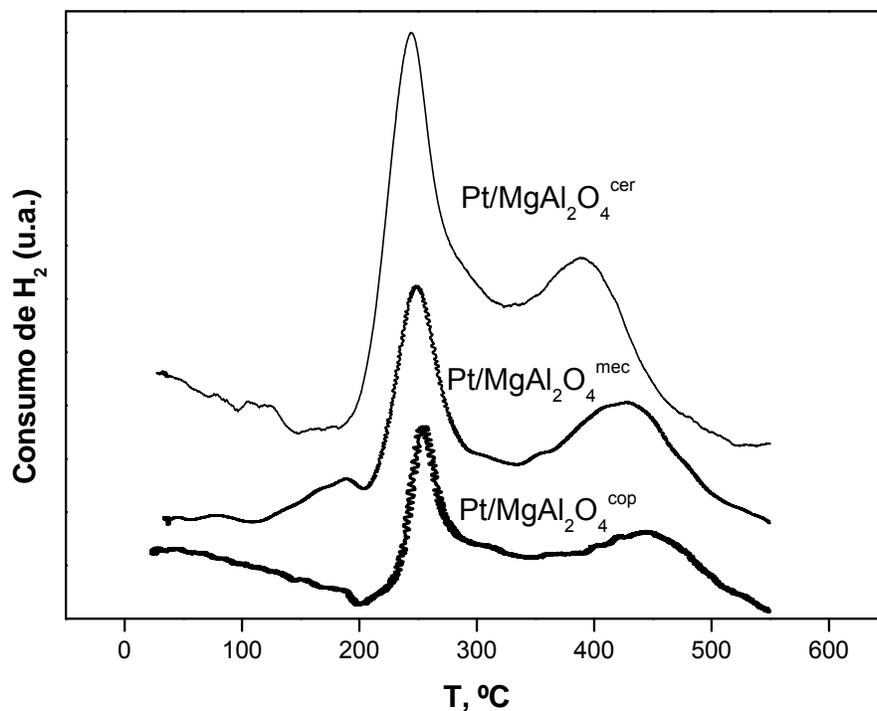


Figura 3.5: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Pt soportados sobre los tres MgAl₂O₄.

Los tres perfiles son similares con un pico de reducción principal, bien definido, ubicado a temperaturas entre 245 -255 °C, y otro pico más bajo y ancho ubicado entre 390 y 500 °C, correspondientes ambos a la reducción de especies de Pt. La presencia de dos picos de reducción ya fue observada en catalizadores de Pt/Al₂O₃ y ha sido explicada ²⁶ por la presencia de dos diferentes especies

oxiclорadas de Pt formadas durante la impregnación de ácido cloroplátinico sobre el soporte y los posteriores tratamientos térmicos.

Los consumos de hidrógeno calculados a partir de los datos de RTP para los tres catalizadores Pt/MgAl₂O₄ indicaron una reducción completa del Pt. Para realizar dicho cálculo, se consideró que después de la calcinación en aire y previo al experimento de RTP, el Pt se encuentra como PtO₂. La reducción ocurre según la siguiente reacción:



3.4. CONCLUSIONES ACERCA DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pt/MgAl₂O₄

Los resultados de caracterización mostraron la influencia del método de síntesis del soporte en las propiedades de la fase metálica soportada. El catalizador Pt/MgAl₂O₄^{mec} presentó la mayor dispersión metálica con una alta concentración de partículas de Pt entre 1 y 1.5 nm de diámetro, una gran actividad en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano y baja actividad en hidrogenólisis, en cambio el Pt/MgAl₂O₄^{cop} mostró la menor dispersión metálica con predominio de partículas de Pt entre 2 y 2,5 nm, menor actividad en la deshidrogenación de ciclohexano y mayor actividad hidrogenolítica. En tanto que el catalizador Pt/MgAl₂O₄^{cer} presentó una buena dispersión metálica, similar a la del Pt/MgAl₂O₄^{mec}, pero con partículas de Pt de tamaño un poco mayor, una actividad menor en deshidrogenación de ciclohexano y una actividad

hidrogenolítica algo mayor que la de este catalizador. Las buenas dispersiones metálicas mostradas en general por los tres catalizadores monometálicos indicarían una buena interacción metal-soporte. Asimismo, la caracterización por RTP de los tres catalizadores de Pt mostró una buena reducibilidad del metal a temperaturas menores a 500 °C.

3.5. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ J. P. Brunelle, "Preparation of Catalyst II", *Studies in surface Science and Catalysis*, 3(1978)211.
- ² J.P. Jolivet, *Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State*, Eds. John Wiley & Sons Ltd. 2000, ISBN 0-471-97056-5 (English translation of the original French text, *De la Solution à l'Oxyde*, InterEditions et CNRS Editions, Paris, 1994).
- ³ E. Lee, M. Anderson, W. Zeltner, T. Lee, *American Water Works Association*, 15 junio de 2003.
- ⁴ M. C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano y C. Salinas-Martínez de Lecea, H. Yamashita, M. Anpo, *Carbon* 33 (1995) 1
- ⁵ M. C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano y C. Salinas-Martínez de Lecea, *Current Topics in Catalysis* 1, 17(1997).
- ⁶ E. Myasaki, *J. Catal.* 65 (1980) 84.
- ⁷ K. Fogger, "Catalysis Science and Technology", vol. 4, p. 228 (1981).
- ⁸ K. Balakrishnan, J. Schwank, *J. Catal.* 127 (1991) 287.
- ⁹ D. Rajeshwer, A. Basrur, D. Gokak, K. Krishnamurthy, *J. Catal.* 150 (1994) 135.
- ¹⁰ J. Volter, G. Lietz, M. Uhlemann, M. Hermann, *J. Catal.* 68 (1981) 42.
- ¹¹ F. Passos, M. Schmal, M. Vannice, *J. Catal.* 160 (1996) 118.
- ¹² Y. Cao, X. Jiang, *J. Molecular Catal. A* 242 (1-2) (2005) 119.

- ¹³ K. Foger, *Catalysis Science and Technology* (Eds. J. Anderson and M. Boudart), vol. 6, 1984, p. 227-294.
- ¹⁴ M. Hoare, P. Pal, *Adv. Phys.* 20 (1971) 161.
- ¹⁵ J. Burton, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 345.
- ¹⁶ M. Gordon, F. Cyrot-Lackmann, M. Desjonqueres, *Surf. Sci.* 80 (1959) 59.
- ¹⁷ C. Solliard, *Surf. Sci.* 106 (1981) 58.
- ¹⁸ A. Renou, M. Gillet, *Surf. Sci.* 106 (1981) 27.
- ¹⁹ J. Venables, G. Price, *Epitaxial Growth. Part B* (Ed. J. Matthews), Academic Press, N. York, P. 1.
- ²⁰ M. Boudart, *Adv. Catal.* 20 (1969) 153.
- ²¹ R. Cortright, J. Dumesic, *J. Catal.* 148 (1994) 771.
- ²² M. González-Marcos, B. Iñarra, J. Guil, M. Gutierrez-Ortiz, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 259.
- ²³ V. Ponec, G. Bond, *Catalysis by Metals and Alloys*, (Ed. Elsevier), Amsterdam, 1995.
- ²⁴ V. Ponec, *J. Molec. Catal. A* 133 (1998) 221.
- ²⁵ B. Gates, J. Katzer, G. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, cap. 3, 1979, p. 221.
- ²⁶ Lieske, H.; Lietz, G.; Spindler, H.; Volter, J., *J. Catal.* 81, 8 (1983).

CAPÍTULO 4

PREPARACIÓN Y

CARACTERIZACIÓN DE

CATALIZADORES BIMETÁLICOS

4.1. INTRODUCCIÓN

El proceso de deshidrogenación de parafinas puede llevarse a cabo usando catalizadores metálicos soportados. En este proceso, tanto la inhibición de las reacciones de hidrogenólisis y craqueo, como la minimización de la deposición de carbón, son los principales requerimientos a los efectos de aumentar la selectividad a butenos y mejorar la estabilidad catalítica. Por esta razón, las funciones del soporte y de los promotores agregados a la fase activa (en nuestro caso platino) son factores claves para el mejor comportamiento de los catalizadores.

A partir del desarrollo del proceso STAR para deshidrogenación parafinas livianas ¹, se han estudiado diferentes sistemas bimetálicos soportados en esta reacción. En este sentido, el uso de diferentes promotores agregados al Pt ^{10,2,3,4} permitió mejorar el comportamiento catalítico de los catalizadores de deshidrogenación. Asimismo, la utilización de soportes no ácidos y térmicamente estables ^{5,6,7,8,9,10,11} (alúminas dopadas con metales alcalinos, zeolitas, SiO₂, espinelas) es un factor importante a tener en cuenta para inhibir reacciones indeseables y aumentar la estabilidad de la fase metálica.

En este capítulo se aborda el estudio de la preparación y caracterización de catalizadores bimetálicos de PtSn y PtPb soportados sobre espinelas de Mg (MgAl₂O₄) sintetizadas por el método cerámico, de coprecipitación y por síntesis mecanoquímica.

4.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS

Los catalizadores bimetálicos se prepararon a partir de los tres respectivos catalizadores monometálicos (no sometidos a calcinación).

Se prepararon dos series de catalizadores bimetálicos: catalizadores de PtSn y catalizadores de PtPb. El contenido de Sn se eligió en 0.3 % y 0.5 %, de acuerdo a estudios previos realizados ^{12, 13}. Los contenidos de Pb se determinaron de modo que fueran equimolares con los de Sn, quedando un porcentaje de 0.52 % y 0.87 % de Pb en los catalizadores, respectivamente.

4.2.1. Impregnación del precursor de Sn

El precursor metálico elegido para el Sn fue el SnCl_2 , cuyo anión es el SnCl_3^- .

Los tres catalizadores monometálicos ($\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$) se impregnaron con una solución de cloruro estannoso (marca Carlo Erba, pureza mínima de 99.5%) de concentración de Sn de 15 g.L^{-1} , la cual contiene HCl en una concentración de 1,2 M.

La técnica seguida fue la siguiente:

- i) Se pesó el catalizador monometálico respectivo previamente secado en estufa a $110\text{-}120^\circ\text{C}$.
- ii) Se utilizó una relación de volumen de solución de SnCl_2 a masa de soporte de $1,4 \text{ ml.g}^{-1}$ para los tres catalizadores de $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4$. Se preparó la solución impregnante con la solución del precursor y agua destilada, teniendo en cuenta la carga de metal deseada. Para los catalizadores con contenido de Sn de 0,3 %, la concentración de Sn en la solución impregnante fue de $2,1 \text{ g.L}^{-1}$, y para

los catalizadores bimetálicos con contenido de Sn de 0,5 %, la concentración de Sn en la solución impregnante fue de 3,5 g.L⁻¹.

iii) Se adicionó el soporte a la solución impregnante y se homogeneizó.

iv) Se dejó impregnar durante 6 horas a temperatura ambiente.

4.2.2. Impregnación del precursor de Pb

El precursor metálico elegido para el Pb fue el Pb(NO₃)₂ (marca Carlo Erba, pureza de 99.5%).

Los tres catalizadores monometálicos (Pt/MgAl₂O₄^{cop}, Pt/MgAl₂O₄^{cer} y Pt/MgAl₂O₄^{mec}) se impregnaron con una solución acuosa de nitrato de plomo (II) de concentración de Pb de 9,18 g.L⁻¹.

La técnica seguida fue la siguiente:

i) Se pesó el catalizador monometálico respectivo previamente secado en estufa a 110-120°C.

ii) Se utilizó una relación de volumen de solución de Pb(NO₃)₂ a masa de soporte de 1,4 ml.g⁻¹ para los tres catalizadores de Pt/MgAl₂O₄. Se preparó la solución impregnante con la solución del precursor y agua destilada, teniendo en cuenta la carga de metal deseada. Para los catalizadores con contenido de Pb de 0,52 %, la concentración de Pb en la solución impregnante fue de 3,7 g.L⁻¹, y para los catalizadores bimetálicos con contenido de Sn de 0,87 %, la concentración de Pb en la solución impregnante fue de 6,2 g.L⁻¹.

iii) Se adicionó el soporte a la solución impregnante y se homogeneizó.

iv) Se dejó impregnar durante 6 horas a temperatura ambiente.

4.2.3. Tratamientos térmicos y activación de los catalizadores bimetálicos

Ambas series de catalizadores bimetálicos luego de la etapa de impregnación se secaron en estufa a una temperatura de 110°C por un lapso de 12 horas. Después de la etapa de secado, los catalizadores se calcinaron en flujo de aire durante 3 h a 500 °C para asegurar una oxidación completa de las especies metálicas presentes.

La activación de estos catalizadores se llevó a cabo de igual forma que en los catalizadores monometálicos, reduciéndolos “in situ” previo a la reacción durante 3 h a la temperatura de la misma (que se eligió en 530 °C, como se verá en el capítulo 6, inciso 6.2.2) en flujo de H₂ con un caudal de 60 mL. min⁻¹.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PtSn/MgAl₂O₄ y PtPb/MgAl₂O₄

Para los estudios que se llevaron a cabo sobre los catalizadores bimetálicos se eligieron como técnicas de caracterización la quimisorción de hidrógeno, la microscopía de transmisión electrónica (TEM), la reducción a temperatura programada (RTP), la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y las reacciones test de deshidrogenación de ciclohexano (CH) e hidrogenólisis de ciclopentano (CP).

4.3.1. Quimisorción de H₂

4.3.1.1. Introducción y experimental

El fundamento de esta técnica fue analizado en el capítulo 3 de esta tesis. Para el caso de catalizadores bimetálicos hay que tener en cuenta, como ya fue mencionado en dicho capítulo, que ni el Sn ni el Pb quimisorben H₂.

El comportamiento de sistemas bimetálicos en catálisis es un tema de estudio de mucho interés, ya que se ha observado que el agregado de un segundo metal al componente activo modifica la actividad catalítica. También se ha puesto de manifiesto en sistemas bimetálicos, cambio de selectividad a determinados productos y, además, aumento en la estabilidad de la fase metálica bajo condiciones de reacción severas ¹². Todos estos cambios surgidos al agregar promotores metálicos a un catalizador monometálico soportado provienen de modificaciones en la estructura de la fase metálica como formación de aleaciones o compuestos intermetálicos. Además, la composición superficial de sistemas bimetálicos puede diferir notablemente de la composición másica o “bulk”, dándose fenómenos como enriquecimiento superficial en algunos de los componentes del sistema bimetálico ¹⁴.

En sistemas bimetálicos donde uno de los componentes no quimisorbe H₂, puede haber modificaciones en la capacidad quimisorbiva de los catalizadores al adicionarse los promotores metálicos debido a fenómenos como el efecto ensamble, el efecto ligando, cubrimiento de los sitios de metal activo, Pt, por los metales no activos, o variación del tamaño de las partículas metálicas. El efecto ensamble se refiere al número de átomos que se requiere para que una determinada reacción ocurra. Al adicionar metales inactivos al

metal activo (Pt), se pueden diluir los átomos del metal activo, rompiéndose principalmente los ensambles de Pt de muchos átomos, por lo cual una reacción que requiera ensambles grandes de Pt se verá perjudicada por el agregado de metales inactivos al Pt. Hay otro efecto ensamble indirecto, que es la disminución de la coordinación promedio de los átomos adsorbidos (por la presencia del metal inactivo entre los átomos de Pt), lo que puede reflejarse en el calor de adsorción. El efecto ligando es un efecto electrónico que ocurre por un cambio en la fuerza del enlace metal-adsorbato al cambiar los ligandos que rodean al metal por otro metal, cambiando en entorno del metal activo y por ende los efectos electrónicos sobre el metal (como por ejemplo donación σ , o retrodonación π). Otro efecto que puede tener el metal inactivo agregado es cubrir o bloquear los átomos de metal activo, impidiendo la quimisorción o reacción en ese sitio activo. Por último si aumenta el tamaño de la partícula metálica por efecto del agregado de promotores metálicos al metal activo, disminuye la dispersión metálica y cae la quimisorción.

La parte experimental es similar a la que se explicó el capítulo 3.

4.3.1.2. Resultados y discusión

La **Tabla 4.1** resume los resultados de las experiencias de quimisorción de hidrógeno para los catalizadores mono y bimetálicos:

Tabla 4.1: Resultados de la quimisorción de H₂ de los catalizadores monometálicos de Pt y bimetálicos de PtSn y PtPb soportados sobre MgAl₂O₄^{cer}, MgAl₂O₄^{mec}, MgAl₂O₄^{cop}.

Catalizador	Quimisorción de H₂ (μmol. g cat.⁻¹)		
	MgAl₂O₄^{cer}	MgAl₂O₄^{mec}	MgAl₂O₄^{cop}
Pt/MgAl₂O₄	3,75	3,82	2,35
PtSn(0,3)/MgAl₂O₄	1,52	1,10	1,63
PtSn(0,5)/MgAl₂O₄	1,52	0,54	1,00
PtPb (0,52)/MgAl₂O₄	0.62	0,19	1,80
PtPb(0,87)/MgAl₂O₄	0.28	< 0,1	1,90

Como se observa en la **Tabla 4.1** el agregado de Sn ó Pb a los catalizadores monometálicos de Pt soportados en los tres MgAl₂O₄ producen una disminución de la capacidad de quimisorción de H₂. En cuanto a cuál de estos promotores metálicos (Pb ó Sn) produce mayor caída en los valores de quimisorción, analizando los valores de las tablas, se puede indicar que el Pb produce un mayor efecto, al menos para los catalizadores soportados en MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec}, mientras que para los catalizadores bimetálicos soportados en MgAl₂O₄^{cop} el efecto del Sn es ligeramente mayor que el del Pb. En relación al efecto del soporte, las caídas en los valores de quimisorción del correspondiente catalizador monometálico con el agregado de promotores metálicos (Pb ó Sn) sigue el orden: PtM/MgAl₂O₄^{mec} > PtM/MgAl₂O₄^{cer} > PtM/MgAl₂O₄^{cop} (M = Pb ó Sn).

Las caídas en la quimisorción de catalizadores de Pt por el agregado de metales inactivos pueden deberse a varios efectos mencionados en la introducción: efecto ensamble, efecto ligando, cubrimiento de los sitios de metal activo, Pt, por los metales no activos, Pb ó Sn, o aumento del tamaño de las partículas metálicas. En este estudio, donde se tienen catalizadores altamente dispersos, con partículas de Pt de relativamente pequeño tamaño, es difícil que haya un efecto ensamble de dilución del Pt con átomos del promotor que haga decrecer el número de átomos de Pt contiguos necesarios para la quimisorción de H₂ ^{15, 16}. En cuanto al efecto ligando, hay evidencias de interacción electrónica Pt-Sn y Pt-Pb en diversos sistemas ^{16, 17, 18}, pero este fenómeno no puede ser analizado únicamente con los datos de quimisorción de H₂, sino que requiere de otros resultados de caracterización que serán presentados más adelante. En lo relativo al cubrimiento o bloqueo de los sitios de Pt por Sn o Pb, hay estudios que indican que estos metales pueden provocar este efecto ^{19, 20, 21}, y hay que agregar que el Pb produciría un efecto de bloqueo mayor que el Sn ¹⁹, lo cual concuerda con la mayor caída de quimisorción por el agregado de Pb en dos series de catalizadores bimetálicos. En cuanto a la variación del tamaño de partícula, el mismo se va a verificar posteriormente mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Las distintas caídas de la quimisorción en catalizadores bimetálicos según el método de síntesis del soporte de los mismos, indican que los efectos mencionados en el párrafo anterior son más intensos en PtM/MgAl₂O₄^{mec} que en los otros catalizadores bimetálicos.

En relación al efecto de la cantidad de promotor metálico agregado al catalizador monometálico respectivo, puede indicarse que en general, a medida

que se aumenta la cantidad de Sn o Pb adicionado crece la caída en la quimisorción de H₂.

4.3.2. Estudios por microscopía de transmisión electrónica (TEM)

4.3.2.1. Introducción y experimental

En sistemas bimetálicos, el análisis de los catalizadores por TEM permite determinar si se produce una variación del tamaño o tipo de estructura de la partícula metálica por el agregado de un promotor metálico al catalizador monometálico.

La parte experimental de esta técnica fue desarrollada en el capítulo 3.

4.3.2.2. Resultados y discusión

Se eligieron muestras de algunos de los catalizadores bimetálicos preparados (PtSn(0,3)/MgAl₂O₄^{cop} y PtPb(0,52)/MgAl₂O₄^{cop}, PtSn(0,3)/MgAl₂O₄^{mec} y PtPb(0,52)/MgAl₂O₄^{cer}) para ser analizados por TEM. Los resultados de estas observaciones se presentan en las **Figuras 4.1 a 4.3**.

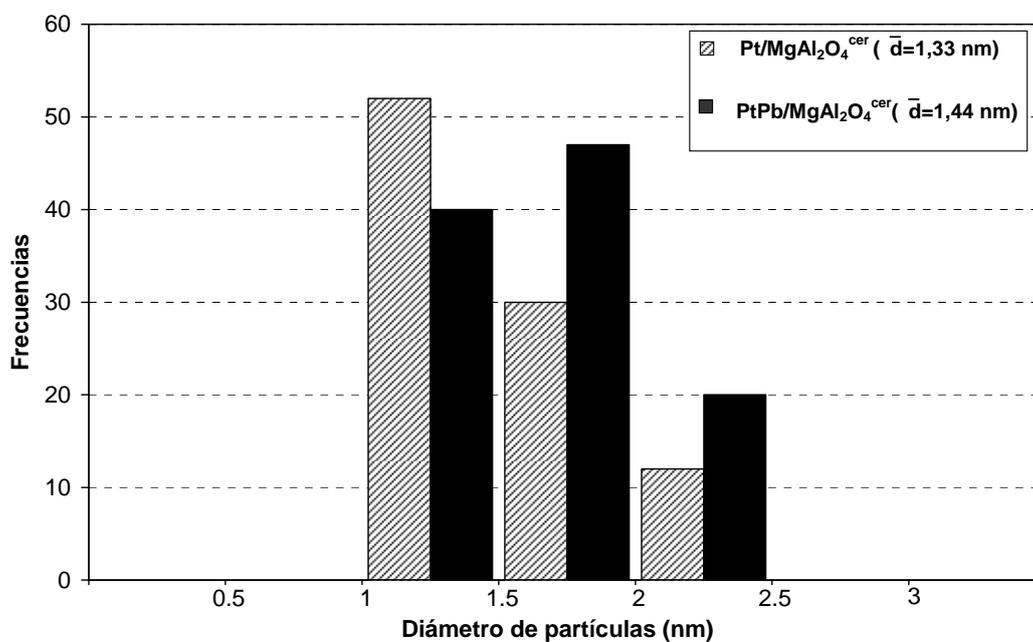
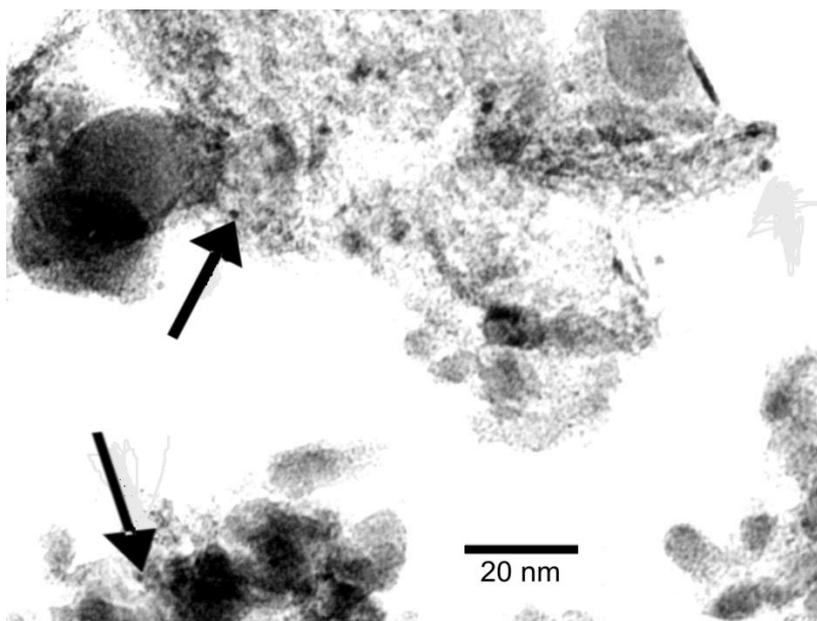


Figura 4.1: Fotografía de TEM del catalizador PtPb(0,52)/MgAl₂O₄^{cer} y resultados de observaciones de TEM para el catalizador PtPb(0,52)/MgAl₂O₄^{cer} comparado con el Pt/MgAl₂O₄^{cer}.

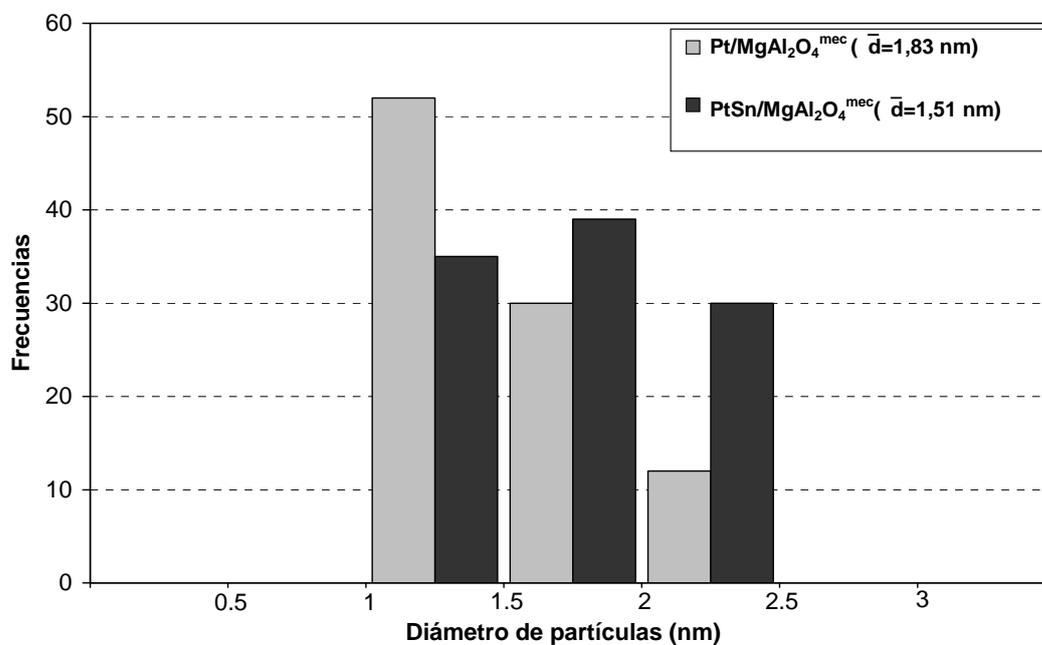
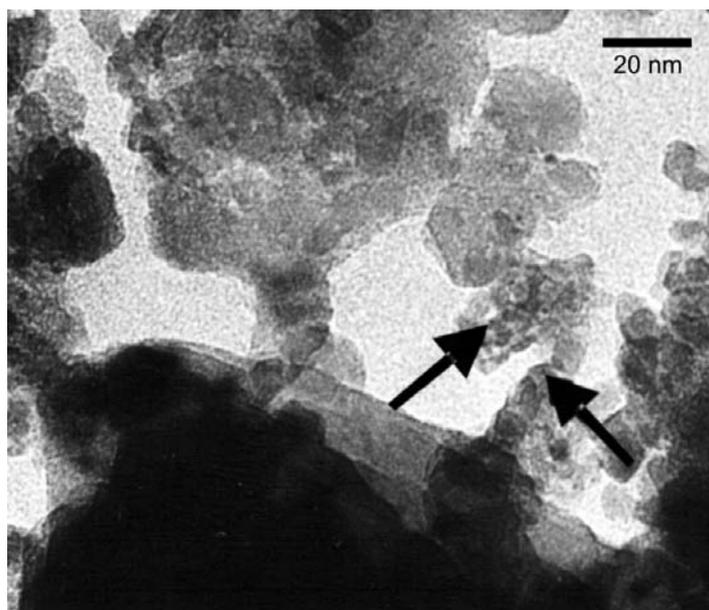


Figura 4.2: Fotografía de TEM del catalizador PtSn(0,3)/MgAl₂O₄^{mec} y resultados de observaciones de TEM para el catalizador PtSn(0,3)/MgAl₂O₄^{mec} comparado con el Pt/MgAl₂O₄^{mec}.

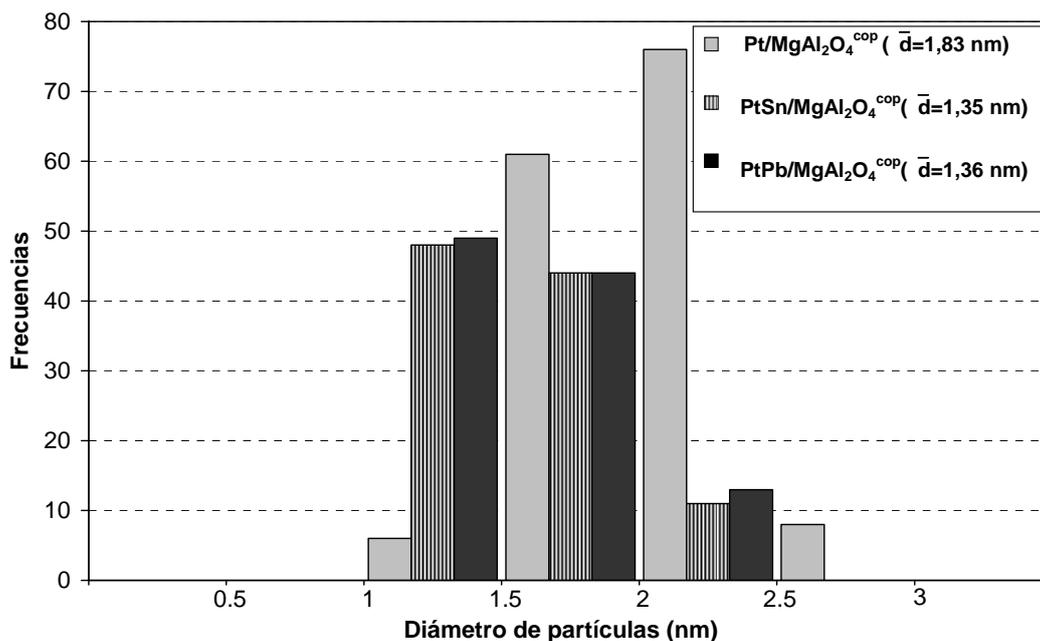


Figura 4.3: Resultados de observaciones de TEM para los catalizadores de PtSn(0,3)/MgAl₂O₄^{COP} y PtPb(0,52)/MgAl₂O₄^{COP} comparados con el Pt/MgAl₂O₄^{COP}

Como puede observarse de los resultados de TEM, al agregar promotores metálicos al Pt soportado en los tres MgAl₂O₄ no hay crecimiento significativo del tamaño de la partícula metálica que justifique el decrecimiento en la quimisorción de H₂ que se muestra en la Tabla 4.1.

En la **Figura 4.1** se puede visualizar un ligero aumento del tamaño promedio de la partícula metálica del catalizador PtPb(0,52)/MgAl₂O₄^{CER} con respecto al monometálico correspondiente. En la **Figura 4.2** se observa un pequeño incremento del tamaño promedio de la partícula metálica del catalizador PtSn(0,3)/MgAl₂O₄^{MEC} con respecto al monometálico correspondiente. En la **Figura 4.3** puede observarse para los catalizadores bimetálicos de PtSn y PtPb soportados en MgAl₂O₄^{COP} que no hay aumento de tamaño de la partícula metálica soportada, sino por el contrario se observa una disminución del tamaño promedio de partícula metálica. La poca variación del

tamaño de partícula observada en los catalizadores bimetálicos con respecto al monometálico no justifica de ningún modo la importante variación de la quimisorción de H₂ observada, la cual se debería a efectos geométricos y/o electrónicos que se producirían por el agregado del segundo metal.

4.3.3. Reacción sonda de la fase metálica: Deshidrogenación de ciclohexano (CH)

4.3.3.1. Introducción y experimental

Los cambios en la fase metálica que ocurren por el agregado de promotores metálicos al Pt, puede deberse a diversos efectos mencionados en este capítulo en el ítem de quimisorción de H₂. Una de las formas de analizar los cambios en la estructura metálica que se producen en catalizadores bimetálicos es estudiar el comportamiento catalítico en reacciones sondas o modelos. Una de ellas, como ya se vio en capítulo 3, es la deshidrogenación de ciclohexano, la cual, como ya se indicó, es estructuralmente insensible, ya que ocurre sobre un átomo de Pt. Las modificaciones en la velocidad de deshidrogenación de CH se deben a la disminución de la cantidad de sitios activos accesibles a la molécula de CH, y a efectos geométricos y electrónicos que podrían producirse al agregar un segundo metal. Además, la velocidad y la energía de activación de esta reacción, puede ser modificada por efectos electrónicos sobre el Pt, que cambien la naturaleza de los centros activos y con ello la fuerza de adsorción metal-CH.

La parte experimental de la técnica de esta reacción fue desarrollada en el capítulo 3.

4.3.3.2. Resultados y discusión

Los resultados de deshidrogenación de CH para los catalizadores mono y bimetalicos preparados se muestran en la **Tabla 4.2**.

Tabla 4.2: Resultados de la reacción de deshidrogenación de CH de los catalizadores monometálicos de Pt y bimetalicos de PtSn y PtPb soportados sobre $MgAl_2O_4^{cer}$, $MgAl_2O_4^{mec}$ y $MgAl_2O_4^{cop}$.

Catalizador	$MgAl_2O_4^{cer}$		$MgAl_2O_4^{mec}$		$MgAl_2O_4^{cop}$	
	R_{CH}^0	E_{CH}	R_{CH}^0	E_{CH}	R_{CH}^0	E_{CH}
<i>Pt/MgAl₂O₄</i>	62,7	23,8	101,8	21,0	68,1	16,4
<i>PtSn(0,3)/MgAl₂O₄</i>	20,8	24,1	49,7	18,7	52,7	16,1
<i>PtSn(0,5)/MgAl₂O₄</i>	10,0	24,3	19,7	16,9	40	15,6
<i>PtPb (0,52)/MgAl₂O₄</i>	10,9	14,5	21,6	18,1	40,4	13,2
<i>PtPb(0,87)/MgAl₂O₄</i>	7,0	11,0	20,9	17,8	34,0	14,9

Nota: R_{CH}^0 en unidades de mol CH. g Pt⁻¹ .h⁻¹ y E_{CH} en Kcal. mol CH⁻¹

Como puede observarse en las tablas, el agregado de Sn o Pb a los catalizadores de Pt respectivos produce una disminución en los valores de velocidad inicial de deshidrogenación (R_{CH}^0). También puede indicarse que la adición de Pb produce mayores caídas en los valores de velocidad de reacción que el agregado de Sn. En cuanto a la influencia del método de preparación del soporte, puede decirse que el agregado del promotor produce un descenso de la velocidad inicial de deshidrogenación de CH siguiendo el orden: $PtM/MgAl_2O_4^{cer} > PtM/MgAl_2O_4^{mec} > PtM/MgAl_2O_4^{cop}$ (M: Sn ó Pb).

En cuanto a la energía de activación (E_{CH}) de los catalizadores bimetálicos se observa poca variación de la energía de activación respecto de la de los correspondientes monometálicos por el agregado de Sn ó Pb, salvo en los catalizadores PtPb/MgAl₂O₄^{cer}, donde se observa una disminución importante de la energía de activación en la deshidrogenación de CH.

De acuerdo a lo mencionado en la introducción se analizaron los distintos efectos que pueden provocar una caída en los valores de velocidad inicial de deshidrogenación de CH en catalizadores bimetálicos. El efecto ensamble, de dilución de los átomos de Pt con átomos del promotor metálico inactivo (Sn ó Pb), no parece el más adecuado para explicar el descenso de la R_{CH} , ya que se trata de una reacción estructuralmente insensible, pero sí puede proponerse un bloqueo o cubrimiento de los sitios activos de Pt por átomos de Pb o Sn, como se ha propuesto en otros sistemas bimetálicos de Pt con Pb o Sn ^{19, 20, 21}. También hay que decir que el efecto de los dos promotores metálicos no es el mismo, el Pb produce un mayor efecto de bloqueo que el Sn ¹⁹ en las tres series de catalizadores. En cuanto al efecto ligando, de interacción electrónica de los promotores metálicos con el Pt, si bien hay estudios que indican que tanto el Pb como el Sn pueden tener efectos electrónicos sobre el Pt ^{16, 17, 18, 22}, no hay evidencias de efectos electrónicos importantes en estos catalizadores bimetálicos, ya que la energía de activación en la deshidrogenación de CH no aumenta en estos catalizadores respecto de los correspondientes monometálicos. Pero hay que destacar que se observa en el caso de los catalizadores PtPb/MgAl₂O₄^{cer}, una caída significativa de los valores de E_{CH} respecto del catalizador monometálico, por ello, considerando que estos catalizadores bimetálicos también muestran el descenso más

importante de todos en los valores de R°_{CH} respecto del de su correspondiente monometálico, es posible que en estos catalizadores haya mucha cantidad de Pb superficial, ya sea como Pb metálico u óxido de Pb, lo que originaría un cambio en los sitios activos/mecanismo de reacción, tal como fue propuesto en catalizadores de PtSn/Al₂O₃, donde se observó un descenso de la energía de activación en deshidrogenación de CH asociada a grandes cantidades de Sn superficial ²¹.

4.3.4. Reacción test de la fase metálica: Hidrogenólisis de ciclopentano (CP)

4.3.4.1. Introducción y experimental

La reacción de hidrogenólisis de ciclopentano es una reacción sensible a la estructura de la fase metálica, como ya se vio anteriormente. Esta reacción test es particularmente apta para estudiar las modificaciones que se producen en la fase metálica debido al agregado de promotores metálicos al Pt. Como ya fue mencionado en el capítulo 3 la hidrogenólisis requiere “ensambles” de varios átomos de Pt, ya que para que se produzca la reacción se necesitan varios centros activos cercanos que permitan múltiples enlaces carbono-metal. La velocidad de hidrogenólisis de CP es afectada fuertemente por la dispersión metálica, ya que en partículas muy pequeñas de Pt (< 2 nm) es más difícil encontrar “ensambles” de muchos átomos de Pt adecuados para las reacciones de hidrogenólisis ^{23, 24}. Por ello, uno de los efectos más notables que produce el agregado de promotores metálicos al Pt, es el efecto “ensamble”, de dilución del metal activo por intercalación de átomos del

promotor y/o efecto de bloqueo, rompiendo los ensambles grandes de átomos de Pt, lo cual inhibe las reacciones de hidrogenólisis ²⁰.

La parte experimental de esta técnica es igual a la desarrollada en el capítulo 3.

4.3.4.2. Resultados y discusión

Los resultados de hidrogenólisis de CP para los catalizadores mono y bimetalicos preparados se muestran en la **Tabla 4.3**.

Tabla 4.3: Resultados de la reacción de hidrogenólisis de CP de los catalizadores monometalicos de Pt y bimetalicos de PtSn y PtPb soportados sobre $MgAl_2O_4^{cer}$, $MgAl_2O_4^{mec}$ y $MgAl_2O_4^{cop}$.

Catalizador	R^0_{CP} (mol CP.g Pt⁻¹.h⁻¹)		
	$MgAl_2O_4^{cer}$	$MgAl_2O_4^{mec}$	$MgAl_2O_4^{cop}$
<i>Pt/MgAl₂O₄</i>	5,7	4,7	6,0
<i>PtSn(0,3)/MgAl₂O₄</i>	2,0	1,9	4,4
<i>PtSn(0,5)/MgAl₂O₄</i>	2,0	1,5	3,6
<i>PtPb (0,52)/MgAl₂O₄</i>	1,0	2,1	3,5
<i>PtPb(0,87)/MgAl₂O₄</i>	0,8	1,6	2,8

Se puede observar en la tabla que tanto el agregado de Sn como el de Pb producen una disminución en la velocidad inicial de hidrogenólisis (R^0_{CP}) respecto de los correspondientes catalizadores monometalicos. El efecto del Pb es más marcado que el del Sn, excepto para los catalizadores PtM/MgAl₂O₄^{mec} (M = Sn ó Pb) donde Pb y Sn tienen un efecto semejante en el

descenso de R^0_{CP} respecto del catalizador $Pt/MgAl_2O_4^{mec}$. En cuanto al efecto del soporte, se observa para la caída de R^0_{CP} , el siguiente orden: $PtM/MgAl_2O_4^{cer} > PtM/MgAl_2O_4^{mec} > PtM/MgAl_2O_4^{cop}$ (M: Sn ó Pb).

Como se había mencionado en la introducción, se observa en los catalizadores bimetálicos el efecto ensamble de dilución y bloqueo de los átomos de Pt con átomos de Sn ó Pb, rompiendo los ensambles hidrogenolíticos. Este efecto de intercalación de átomos del promotor entre los átomos de Pt es más marcado para el Pb que para el Sn en los catalizadores bimetálicos soportados en $MgAl_2O_4^{cop}$ y $MgAl_2O_4^{cer}$, pero teniendo en cuenta los resultados de quimisorción de H_2 y deshidrogenación de CH, el efecto del Pb es básicamente bloqueante, de cubrimiento de los sitios activos. En especial, para los catalizadores $PtPb/MgAl_2O_4^{cer}$, la importante caída en la actividad hidrogenolítica sería debido a la gran cantidad de Pb superficial, en concordancia con los resultados de energía de activación en deshidrogenación de CH que presenta dicho catalizador.

4.3.5. Reducción a temperatura programada (RTP)

4.3.5.1. Introducción y experimental

Esta técnica permite, además de identificar las especies reducibles (por la presencia de picos de reducción) y la correspondiente temperatura a la que ocurre este proceso, analizar interacciones entre dos o más metales, como efectos de correducción, formación de aleaciones o compuestos intermetálicos y segregación de metales. El consumo de hidrógeno calculado a través de la integración del área de los picos de reducción, da información acerca del

porcentaje de reducción de las distintas especies. Es una técnica másica o “bulk” y es dinámica.

Los detalles de la técnica empleada en estos ensayos y del equipo utilizado fueron explicados en capítulo 3.

4.3.5.2. Resultados y discusión

En la **Figuras 4.4 a 4.9** se pueden observar los perfiles de reducción de todos los catalizadores bimetalicos preparados sobre los tres soportes sintetizados.

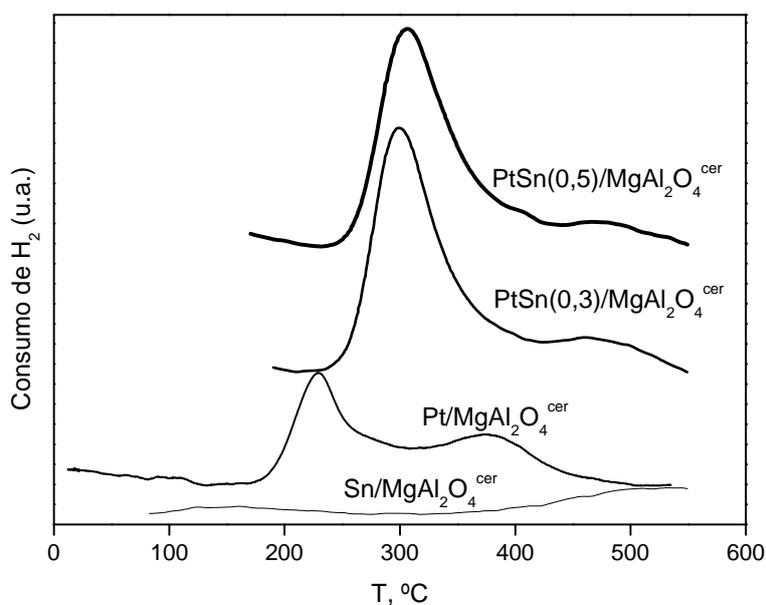


Figura 4.4: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Sn, Pt y PtSn soportados sobre MgAl₂O₄^{cer}.

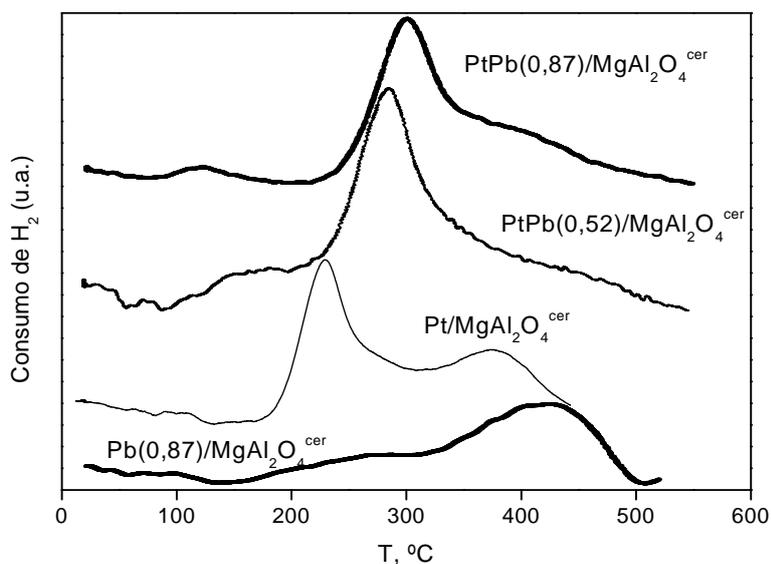


Figura 4.5: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Pb, Pt y PtPb soportados sobre MgAl₂O₄^{cer}.

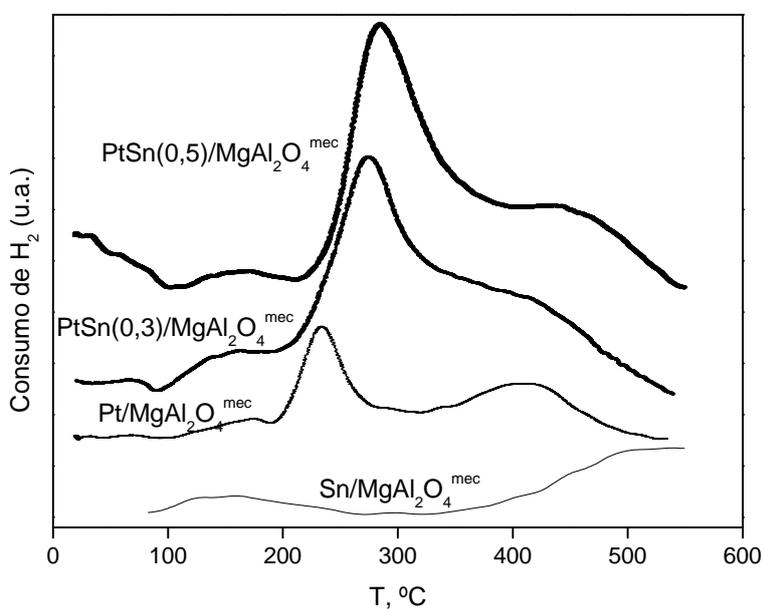


Figura 4.6: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Sn, Pt y PtSn soportados sobre MgAl₂O₄^{mec}.

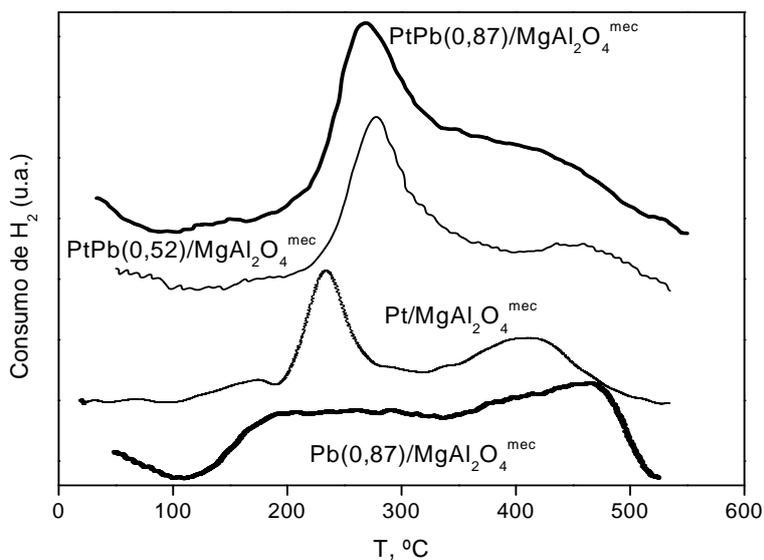


Figura 4.7: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Pb, Pt y PtPb soportados sobre MgAl₂O₄^{mec}.

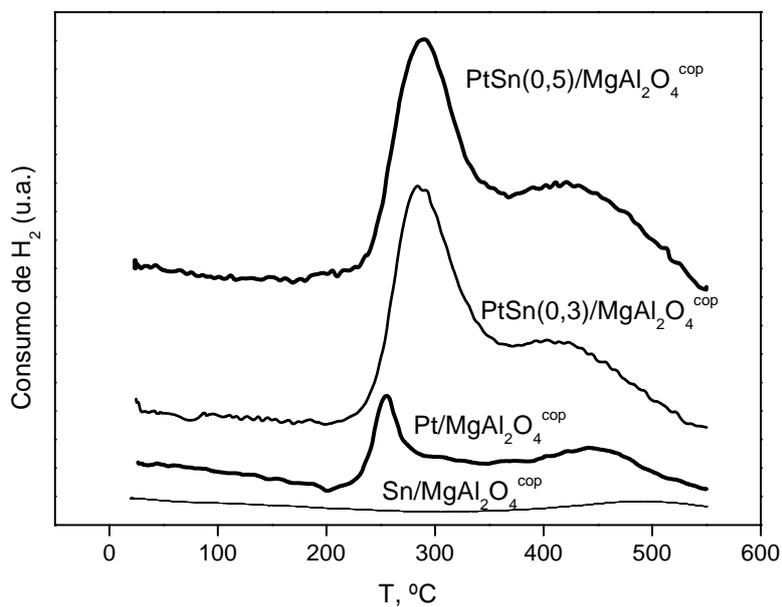


Figura 4.8: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Sn, Pt y PtSn soportados sobre MgAl₂O₄^{cop}.

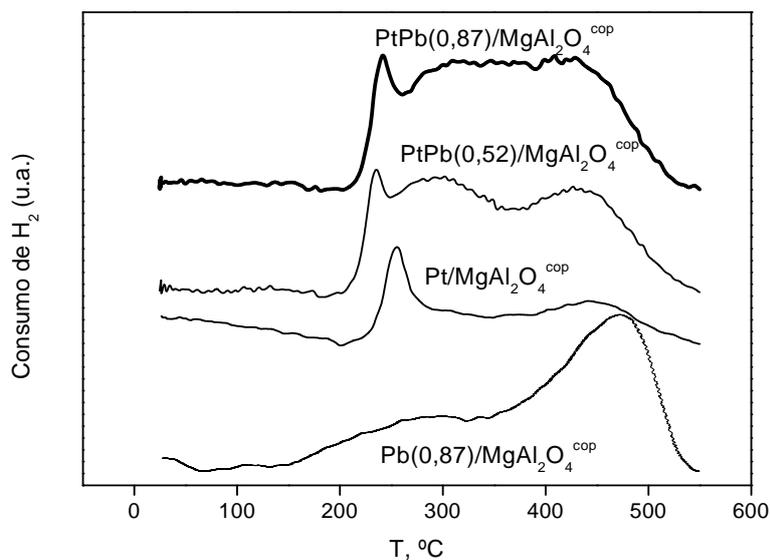


Figura 4.9: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Pb, Pt y PtPb soportados sobre $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$.

Los perfiles de reducción de las **Figuras 4.4, 4.6 y 4.8** indican que el agregado de Sn a los correspondientes catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre las tres espinelas produce un corrimiento del pico de reducción principal de Pt a mayores temperaturas, a la vez que el pico aumenta de tamaño. Esto indicaría que hay correducción de Pt y Sn. En la **Figura 4.4** puede observarse para los catalizadores de PtSn soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ que el pico de reducción principal del Pt ubicado a 231 °C se desplaza a temperaturas de 300 °C y 306 °C en los catalizadores $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{PtSn}(0,5)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, respectivamente, a la vez que hay un ensanchamiento del pico. Además de este pico principal, estos catalizadores presentan un hombro que se inicia después de los 400 °C y que puede asociarse a la reducción de especies Sn (libre o con interacción con el soporte), ya que se

observa que el catalizador $\text{Sn}(0,5)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ tiene una zona de reducción baja y poco definida que comienza en aproximadamente 400 °C y que aumenta a mayores temperaturas. En la **Figura 4.6** se observa también un ensanchamiento y corrimiento a mayores temperaturas del pico principal de reducción del catalizador $\text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ (234°C) con la adición de Sn, ubicándose a 274°C para el catalizador $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y a 284 °C para el $\text{PtSn}(0,5)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$. Además de este pico principal, estos catalizadores bimetalicos presentan asimismo un hombro que comienza en 380 – 390 °C, asociado a la reducción de especies de Sn, ya que el correspondiente catalizador monometálico de Sn tiene una zona baja y ancha de reducción que comienza en 370 – 380 °C y crece hasta después de 500 °C. En la **Figura 4.8** los perfiles de reducción de los catalizadores bimetalicos $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ y $\text{PtSn}(0,5)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ presentan picos principales a 284 y 290 °C respectivamente, que son de mayor tamaño que el pico de reducción principal del $\text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, ubicado a 254 °C. Estos catalizadores de PtSn también presentan un hombro de reducción en la zona de 370 – 500 °C, que puede corresponder a la reducción de especies de Sn ubicados en la periferia metal-soporte, ya que el catalizador $\text{Sn}(0,5)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ presenta una zona de reducción ancha y poco significativa entre 380 y 540 °C.

Los perfiles de reducción de las **Figuras 4.5** y **4.7** indican que el agregado de Pb a los correspondientes catalizadores de Pt soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ produce un desplazamiento del pico de reducción principal de Pt a mayores temperaturas, a la vez que el pico aumenta de tamaño. Esto indicaría que hay correducción de Pt y Pb. Sin embargo, esto no ocurre en los catalizadores de PtPb soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ (**Figura 4.9**),

donde se observa que el pico principal de reducción del catalizador monometálico se desplaza a menores temperaturas en los catalizadores bimetalicos y permanece de igual magnitud, a la vez que se observan dos importantes zonas de reducción, luego de este pico. En la **Figura 4.5** puede observarse para los catalizadores de PtPb soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ que el pico de reducción principal del Pt ubicado a 231 °C se desplaza a temperaturas de 284 °C y 301 °C en los catalizadores $\text{PtPb}(0,52)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{PtPb}(0,87)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, respectivamente, a la vez que hay un ensanchamiento del pico. Además de este pico principal, el catalizador $\text{PtPb}(0,87)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ presenta un pequeño hombro que se inicia alrededor de 345 °C y que se asocia a la reducción de especies Pb (en interacción con el soporte), ya que se observa que el catalizador $\text{Pb}(0,87)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ tiene dos zonas de reducción, la más importante ubicada entre 320 y 540 °C, y otra menor entre 150 y 320 °C. Sin embargo el catalizador $\text{PtPb}(0,52)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ no presenta ningún hombro a altas temperaturas. En la **Figura 4.7** se observa también un ensanchamiento y corrimiento a mayores temperaturas del pico de reducción principal (a 234 °C) del catalizador $\text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ con la adición de Pb, ubicándose a 284 °C para el catalizador $\text{PtPb}(0,52)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y a 301 °C para el $\text{PtPb}(0,87)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$. Además de este pico principal, estos catalizadores bimetalicos presentan asimismo un hombro que comienza en 400°C para el catalizador bimetalico de menor contenido de Pb, y a 335 °C para el de mayor porcentaje de Pb, asociados a la reducción de especies de Pb, ya que el correspondiente catalizador monometálico de Pb tiene una zona ancha de reducción que comienza en 105 °C y que luego a 340 °C comienza a aumentar hasta un máximo a los 467 °C. En la **Figura 4.9** los perfiles de reducción de los

catalizadores bimetalicos $\text{PtPb}(0,52)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ y $\text{PtPb}(0,87)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ presentan picos de reducción a 236 y 241 °C respectivamente, que son prácticamente de igual tamaño que el pico de reducción principal del $\text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, ubicado a 254 °C. Esto indicaría que en dicha zona se produce la reducción de especies de Pt libre, sin interacción con Pb. Estos catalizadores de PtPb también presentan dos zonas de reducción importantes, la primera ubicada entre 250 y 390 °C para el catalizador $\text{PtPb}(0,52)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, y entre 250 y 370 °C para el $\text{PtPb}(0,87)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$. A continuación de ésta tienen otra zona de reducción localizada entre 390 y 530 °C para el catalizador con más bajo contenido de Pb, y entre 370 y 540 °C para el mayor contenido de Pb. Estas últimas dos zonas corresponderían a la reducción de especies de Pb sin interacción con el Pt, ya que el catalizador $\text{Pb}(0,87)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ presenta dos zonas de reducción, la primera y más pequeña, ubicada entre 155 y 320 °C, y la segunda, más importante, localizada entre 320 y 550 °C.

En conclusión, puede decirse que los catalizadores de PtSn soportados en las tres espinelas sintetizadas muestran buena interacción Pt-Sn, con correducción de ambos metales, observable tanto en el ensanchamiento como en el corrimiento de los picos de reducción principales de estos catalizadores a mayores temperaturas que el correspondiente catalizador monometálico. Sin embargo, puede suponerse una mayor interacción Pt-Sn en los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, ya que los catalizadores $\text{PtSn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, presentan picos con menores corrimientos en temperatura respecto del catalizador monometálico que las otras dos series de catalizadores de PtSn, y, además, muestran una zona de reducción a alta temperatura mayor a la de las otras series, atribuible a especies de Sn sin

interacción con Pt. En cuanto a los catalizadores de PtPb, hay una clara diferencia entre los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, con respecto a los catalizadores $\text{PtPb/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$. Mientras que los primeros muestran buena interacción Pt-Pb, con ensanchamiento y corrimiento a mayores temperaturas de los picos de RTP de los catalizadores bimetálicos respecto del monometálico de Pt, los catalizadores $\text{PtPb/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ revelan corrimientos de los picos a menores temperaturas que el catalizador $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, sin ensanchamiento, e importantes zonas de reducción a mayores temperaturas, correspondientes a especies de Pb sin interacción con Pt. Es decir, hay una clara segregación Pt-Pb en estos catalizadores de $\text{PtPb/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$. Esto estaría de acuerdo con lo observado en las reacciones test y en quimisorción de H_2 , que revelan pocas modificaciones de la fase metálica por el agregado de Pb al catalizador $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$.

Con respecto a los consumos de hidrógeno, obtenidos a partir de la integración del área bajo la curva de los perfiles de RTP, se observó que los catalizadores bimetálicos presentan un consumo de H_2 mayor que los respectivos catalizadores de Pt. Los catalizadores monometálicos de Sn presentan un bajo consumo de H_2 , y este consumo según lo analizado en los perfiles de reducción, ocurre a altas temperaturas (mayores a 450°C). En los catalizadores bimetálicos de PtSn, parte del consumo de H_2 es debido a la reducción del Sn catalizada por el Pt. En este sentido, los catalizadores de PtSn soportados sobre $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ mostraron mayores consumos de H_2 (y por consiguiente mayores reducibilidades a Sn metálico) que los catalizadores de $\text{PtSn/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, indicando de esta manera una mayor interacción PtSn en las catalizadores soportados sobre las espinelas

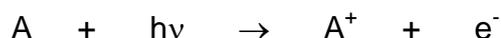
preparadas por síntesis mecanoquímica y método cerámico, tal como se desprendía del análisis de los perfiles de RTP.

Los catalizadores monometálicos de Pb muestran mayores consumos de H₂ que los respectivos de Sn, y, además, presentan dos zonas de reducción, una a baja temperatura entre 110 – 340 °C, y otra a mayor temperatura, entre 310 – 550 °C. Igualmente se observó que los catalizadores de PtPb soportados sobre MgAl₂O₄^{mec} y MgAl₂O₄^{cer} mostraron mayores consumos de hidrógeno que los catalizadores de PtPb/MgAl₂O₄^{cop}, indicando de esta manera una correducción de Pt y Pb y por lo tanto, una mayor interacción intermetálica en los catalizadores soportados en las espinelas obtenidas por el método cerámico y por síntesis mecanoquímica.

4.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

4.3.6.1. Introducción

La espectroscopia fotoelectrónica por Rayos-X (XPS) está basada en el efecto fotoeléctrico. Al incidir los fotones sobre una muestra, tiene lugar el siguiente proceso (**Figura 4.10**):



donde el electrón es expelido desde la muestra con una cierta energía cinética E'_k. Según la energía del fotón incidente (hν), la emisión de fotoelectrones puede tener lugar en la banda de valencia o en los niveles cercanos al núcleo. Cualquier nivel electrónico de cualquier átomo presente en la porción de muestra analizada por esta técnica contribuirá al flujo de fotoelectrones expelidos, a condición de que la energía del fotón hν sea suficiente para arrancar el electrón del nivel considerado, y que el átomo tenga electrones

internos. La primera condición está involucrada en la ecuación de la espectroscopia fotoelectrónica, y la segunda implica que cualquier átomo, excepto hidrógeno y helio, es detectable por medio de sus niveles electrónicos cercanos al núcleo y que cualquier banda de valencia es visible por XPS. La energía cinética del fotón expelido puede relacionarse con la energía de enlace de ese nivel interno. Como la radiación incidente es monocromática y de energía conocida, midiendo la distribución energética de todos los electrones que escapan del sólido por medio de detectores adecuados, se puede obtener un espectro fotoelectrónico (**Figura 4.11**).

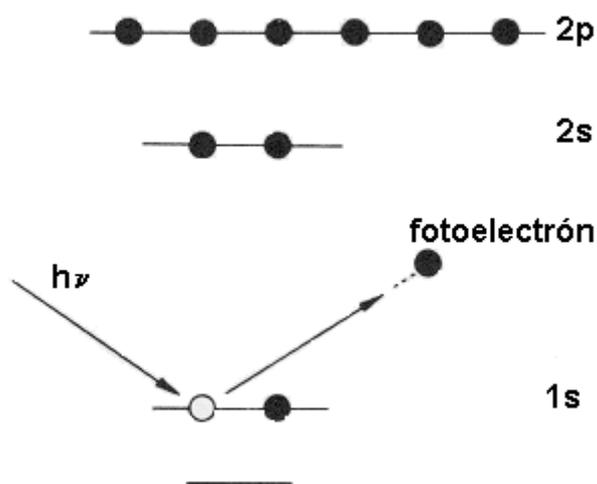


Figura 4.10: Esquema del proceso de emisión fotoelectrónica.

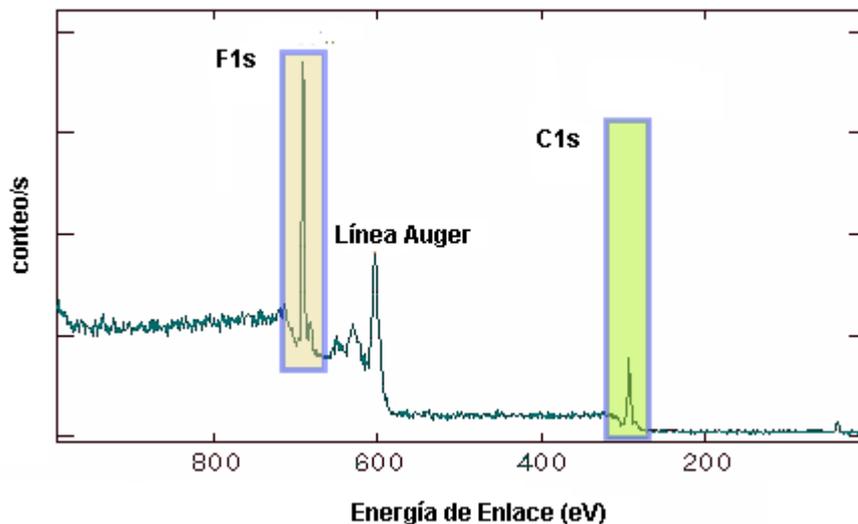


Figura 4.11: Espectro energético: conteo de electrones en función de la energía para un estudio que relaciona el nivel de C 1s con el nivel de F 1s.

Con esta técnica se puede realizar un análisis atómico cualitativo y cuantitativo de la superficie muy exacto (la intensidad de la señal observada es función del número de átomos presentes en la muestra), y como, además, las secciones transversales de fotoionización a nivel del núcleo están bien determinadas, la composición atómica puede realizarse con bastante exactitud. La sensibilidad absoluta es de 0.5 – 5% de una monocapa según el material y los parámetros experimentales.

La técnica de XPS brinda buena información de los estados de oxidación y transferencia de carga de los elementos involucrados en el catalizador y, además, provee información importante acerca de otros fenómenos tales como el enriquecimiento superficial en aleaciones bimetálicas o trimetálicas.

4.3.6.2. Experimental

Los elementos básicos necesarios que requiere un equipo de XPS son una fuente de radiación monocromática, un analizador de energía del electrón, un detector y un sistema de control. La muestra, además, se encuentra dentro de un sistema de vacío (**Figura 4.12**).

Las fuentes de fotones más comunes utilizan radiación MgK_{α} ($h\nu = 1253.6$ eV) o radiación AlK_{α} ($h\nu = 1486.6$ eV). Los requerimientos más importantes de las fuentes son una alta intensidad y una banda estrecha de energía. Además, se requiere una señal visible para la línea de base usada.

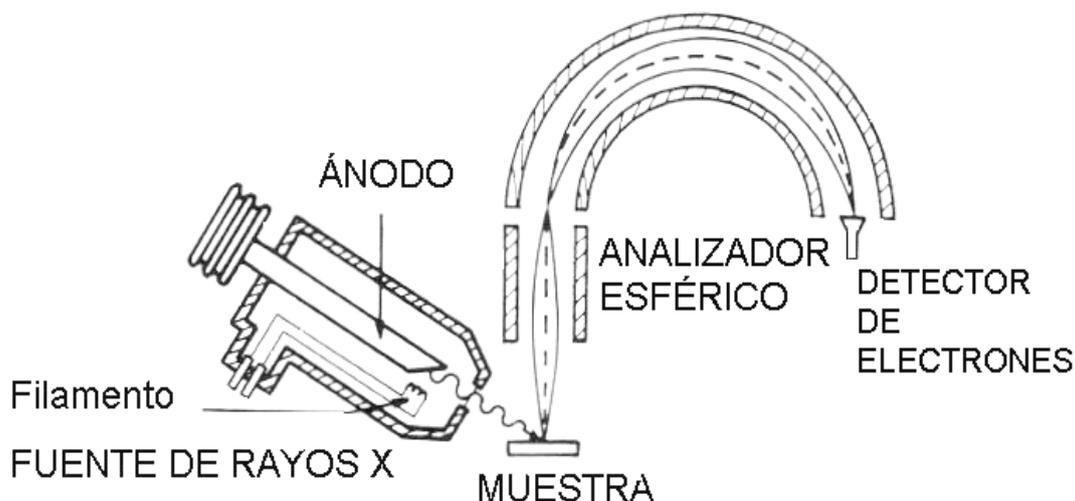


Figura 4.12: Esquema del analizador XPS.

Una vez que los electrones dejan el átomo y están en el vacío, son recolectados por el analizador de electrones. Luego se determina la energía de enlace que tenían antes de dejar el átomo y se cuentan estos electrones en

función de su energía de enlace para obtener un espectro como el que muestra la **Figura 4.11** correspondiente a una muestra con carbono y fluor.

Las muestras analizadas por XPS correspondientes a esta tesis fueron previamente reducidas en H₂ a 500 °C durante dos horas. La masa de muestra ensayada fue de 10 – 20 mg, que se utilizó en forma de una fina pastilla.

Las determinaciones fueron realizadas en el Dpto. de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante, España. Los espectros se obtuvieron con un espectrómetro VG-Microtech Multilab que utiliza radiación MgK_α (hν = 1253.6 eV) y un flujo de energía de 50 eV. La presión de la cámara de análisis se mantuvo en 4.10⁻¹⁰ torr.

4.3.6.3. Resultados y discusión

Los espectros de XPS (señal de Sn 3d) de los catalizadores bimetálicos de PtSn preparados soportados sobre MgAl₂O₄^{cer}, MgAl₂O₄^{mec} y MgAl₂O₄^{cop} se pueden observar en las **Figuras 4.13, 4.14 y 4.15**, respectivamente.

Con respecto al espectro de la señal de Pt 4f, debe mencionarse que ésta se superpone con la señal del Al 2p (debido al soporte MgAl₂O₄). Aún así, las distintas señales pudieron ser deconvolucionadas, mostrando en todos los catalizadores bimetálicos la señal de Pt 4f a energías de enlace de 71.6-71,9 eV (4f 7/2) y 74.9-75,3 eV (4f 5/2). Estos picos corresponden al doblete del Pt 4f en estado de oxidación cero, separados por una energía de 3,4 eV²⁵, lo cual indicaría claramente que en todos los catalizadores bimetálicos reducidos, el Pt se encuentra en estado metálico.

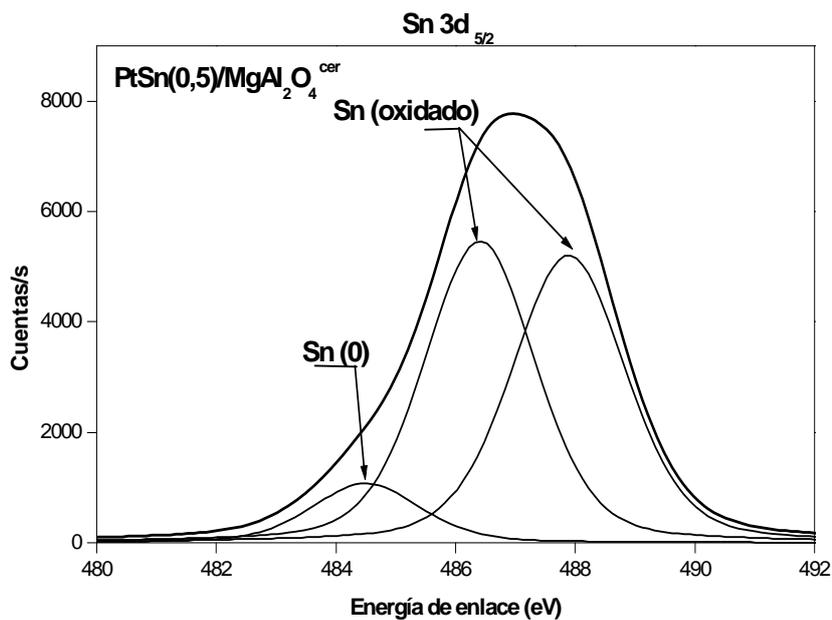


Figura 4.13: Señal de Sn 3d obtenida por XPS del catalizador PtSn(0,5)/MgAl₂O₄^{cer}.

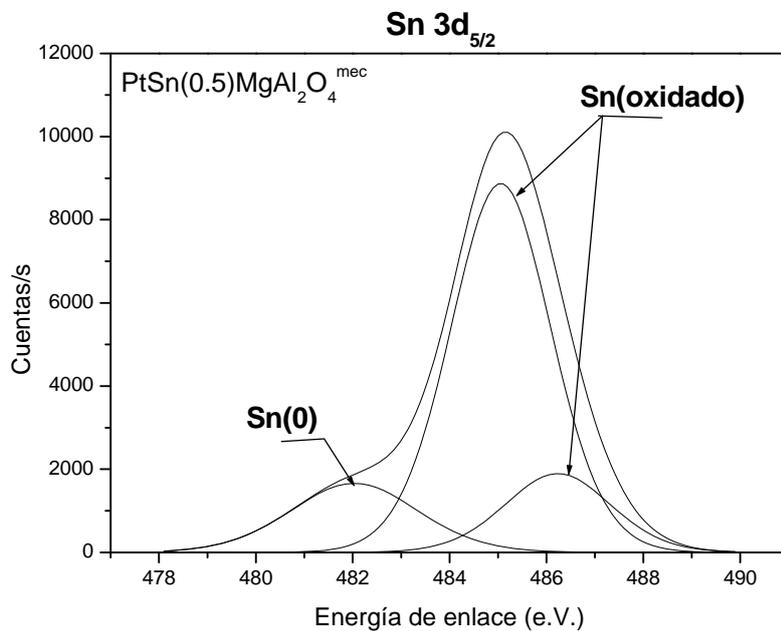


Figura 4.14: Señal de Sn 3d obtenida por XPS del catalizador PtSn(0,5)/MgAl₂O₄^{mec}.

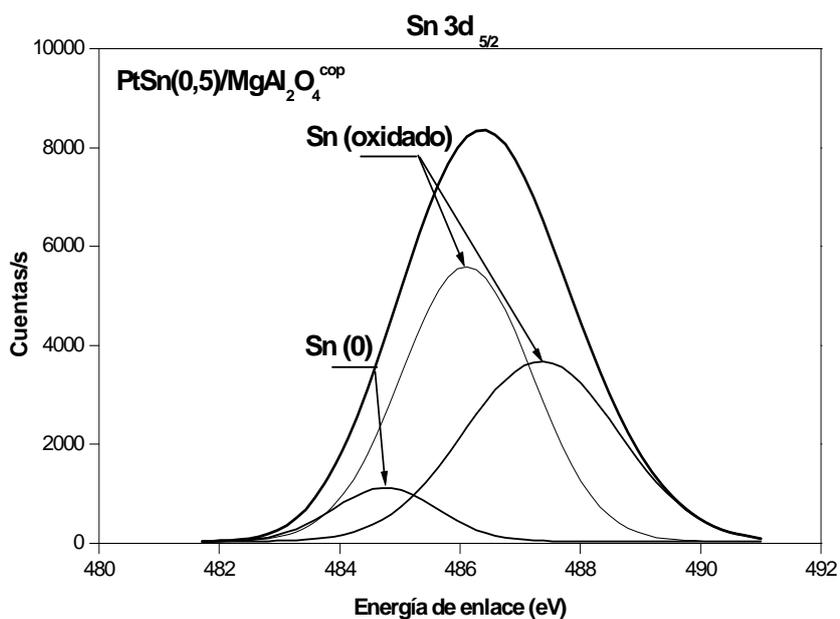


Figura 4.15: Señal de Sn 3d obtenida por XPS del catalizador PtSn(0,5)/MgAl₂O₄^{cop}.

Los espectros de XPS de los catalizadores bimetálicos con Pb preparados soportados sobre MgAl₂O₄^{cer}, MgAl₂O₄^{mec} y MgAl₂O₄^{cop} se pueden observar en las Figuras 4.16 , 4.17 y 4.18, respectivamente.

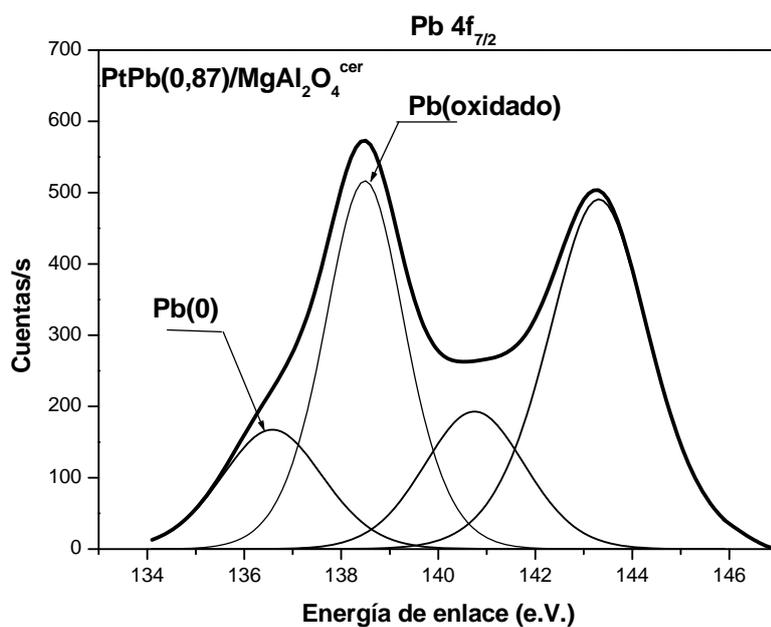


Figura 4.16: Señal de Pb obtenida por XPS del catalizador PtPb(0,87)/MgAl₂O₄^{cer}.

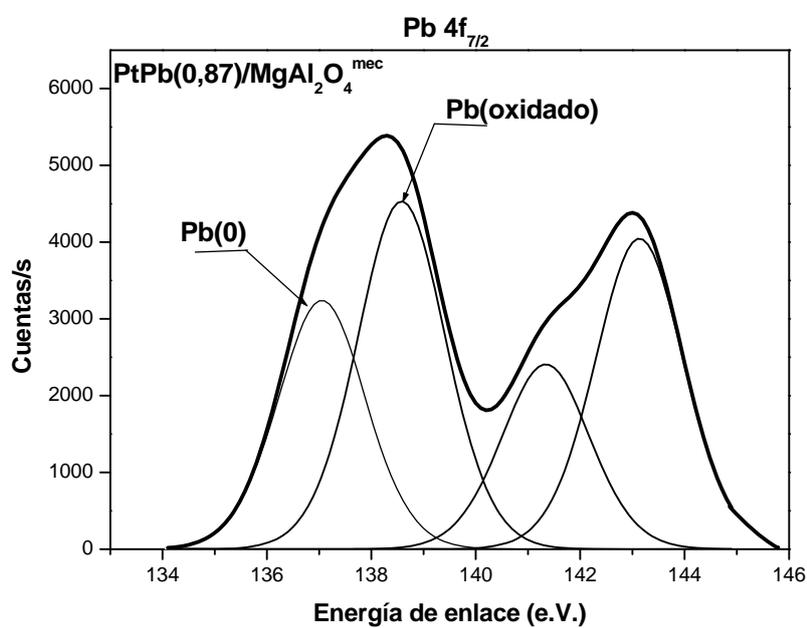


Figura 4.17: Señal de Pb obtenida por XPS del catalizador PtPb(0,87)/MgAl₂O₄^{mec}.

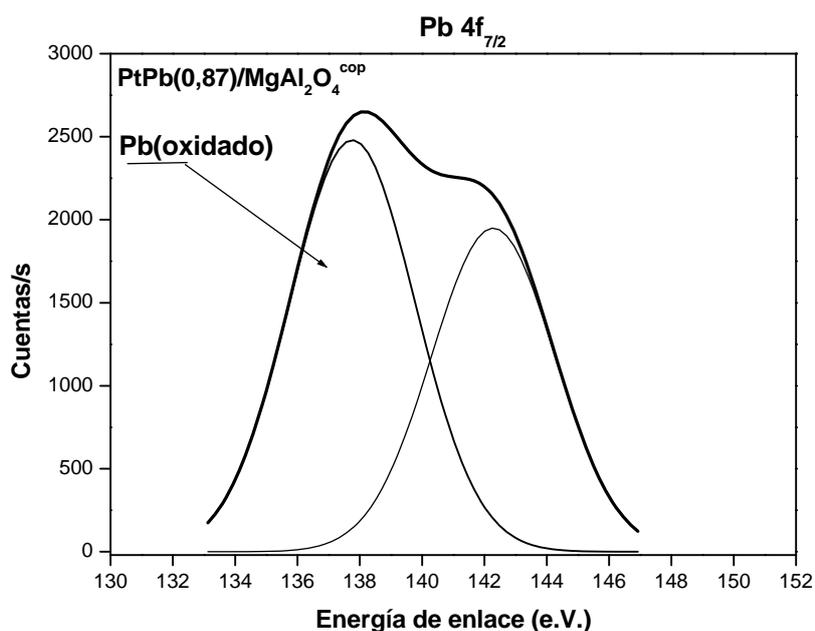


Figura 4.18: Señal de Pb obtenida por XPS del catalizador PtPb(0,87)/MgAl₂O₄^{cop}.

Tabla 4.4: Datos extraídos de los análisis de XPS para catalizadores de PtSn y PtPb soportados sobre MgAl₂O₄^{cer}, MgAl₂O₄^{mec} y MgAl₂O₄^{cop} (los valores entre paréntesis corresponden a los porcentajes de cada especie calculados por deconvolución).

CATALIZADOR	Energía de enlace Sn3d _{5/2} (eV)	CATALIZADOR	Energía de enlace Pb 4f _{7/2} (eV)
PtSn(0,5)/MgAl ₂ O ₄ ^{cer}	484,5(9 %)	PtPb(0.87)/MgAl ₂ O ₄ ^{cer}	136,6(28 %)
	486,4(46 %)		138,5(72 %)
	487,8 (45%)		
PtSn(0,5)/MgAl ₂ O ₄ ^{mec}	482,1(16 %)	PtPb(0.87)/MgAl ₂ O ₄ ^{mec}	137,1(41%)
	485,1(69%)		138,6(59 %)
	486,4(15%)		
PtSn(0,5)/MgAl ₂ O ₄ ^{cop}	484,7(9 %)	PtPb(0.87)/MgAl ₂ O ₄ ^{cop}	137,8(100%)
	486,1(51 %)		
	487,4 (40%)		

Los resultados de las **Figuras 4.13 a 4.15** para los catalizadores de PtSn soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ indican que en estos catalizadores reducidos el Sn se encuentra en parte como Sn metálico y en parte como óxidos de Sn. De acuerdo a datos bibliográficos ²⁵, la línea correspondiente a Sn $3d_{5/2}$ para Sn(0) tiene una energía de enlace 484,3 - 484,8 eV, mientras que la línea de Sn $3d_{5/2}$ para SnO tiene una energía de enlace 486,0 - 486,8 eV, y por último, la señal de Sn $3d_{5/2}$ para SnO₂ se ubica a 486,5 – 487,0. Como se observa hay una superposición en las energías de enlace de las señales correspondientes a SnO y SnO₂.

En la **Figura 4.13** se deconvolucionó el espectro de XPS de la señal de Sn $3d_{5/2}$ del catalizador PtSn(0,5)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ en tres picos, el primero localizado en una energía de enlace (e.e.) de 484,5 e.V, el segundo a una e.e. de 486,4 e.V., y el último a 487,8 e.V. De acuerdo a estos valores, se asigna el primer pico a Sn(0) y el segundo y tercer picos a óxidos de Sn. El estado de oxidación del Sn en los dos últimos picos es difícil de determinar por lo mencionado en el párrafo anterior. Hay estudios en catalizadores de PtSn soportados en Al_2O_3 que asignan la última señal a especies oxiclорadas de Sn en fuerte interacción con el soporte, mientras que la anterior se debería a Sn oxidado más en interacción con el Pt ²⁶.

En la **Figura 4.14** se deconvolucionó el espectro de XPS de la señal de Sn $3d_{5/2}$ del catalizador PtSn(0,5)/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ en tres picos, el primero localizado en una energía de enlace (e.e.) de 482,1 e.V, el segundo a una e.e. de 485,1 e.V., y el último a 486,4 e.V. De acuerdo a estos valores, se asigna el

primer pico a Sn(0) y el segundo y tercer picos a óxidos de Sn, según lo explicado anteriormente.

En la **Figura 4.15** se deconvolucionó el espectro de XPS de la señal de Sn $3d_{5/2}$ del catalizador PtSn(0,5)/MgAl₂O₄^{cop} en tres picos, el primero localizado en una energía de enlace (e.e.) de 484,7 e.V, el segundo a una e.e. de 486,1 e.V., y el último a 487,4 e.V. De acuerdo a estos valores, se asigna el primer pico a Sn(0) y el segundo y tercer picos a óxidos de Sn, según lo explicado en el párrafo anterior.

En la **Tabla 4.4** se resumen datos extraídos de los experimentos de XPS para los catalizadores bimetálicos de PtSn soportados en los distintos MgAl₂O₄.

Como se puede observar de los datos de la tabla la mayor parte del Sn se encuentra como Sn oxidado, entre 84 y 91 %, mientras que el resto se encuentra como Sn(0), ya sea como Sn metálico o aleado con el Pt^{17, 27}. En este sentido debe destacarse que el catalizador PtSn(0,5)/MgAl₂O₄^{mec} es el que posee mayor cantidad de Sn(0).

Los resultados de XPS mostrados en las **Figuras 4.16 y 4.17** para los catalizadores de PtPb soportados en MgAl₂O₄^{cer}, MgAl₂O₄^{mec} indican que en estos catalizadores reducidos el Pb se encuentra en parte como Pb metálico y en parte como óxidos de Pb. Por otro lado, en el catalizador PtPb(0,87)/MgAl₂O₄^{cop} sólo se observó la presencia de óxidos de Pb (**Figura 4.18**). De acuerdo a datos bibliográficos²⁵, la línea correspondiente a Pb $4f_{7/2}$ para Pb(0) tiene una energía de enlace 136,4 - 136,9 eV, mientras que la línea de Pb $4f_{5/2}$ para PbO tiene una energía de enlace 137,6 - 138,1 eV, y por

último, la señal de Pb $4f_{7/2}$ para PbO_2 se ubica a 137,2 – 137,7. Como se observa hay una superposición en las energías de enlace de las señales correspondientes a PbO y PbO_2 . Hay que mencionar que un trabajo de G. del Angel et al.²⁸, asigna a las señales de Pb $4f_{7/2}$ de 137,2 e.V. y 138, 0 e.V. al PbO para catalizadores de $Pt-Pb/Al_2O_3$ y $Pt-Pb/Al_2O_3-La$, respectivamente.

En la **Figura 4.16** se deconvolucionó el espectro de XPS de la señal de Pb $4f_{7/2}$ del catalizador $PtPb(0,87)/MgAl_2O_4^{cer}$ en cuatro picos, el primero localizado en una energía de enlace de 136,6 e.V, el segundo a una e.e. de 138,5 e.V., y los dos últimos a 140,8 y 143,3 e.V son satélites de los dos primeros. De acuerdo a estos valores, se asigna el primer pico a $Pb(0)$ y el segundo a óxidos de Pb.

En la **Figura 4.17** se deconvolucionó el espectro de XPS de la señal de Pb $4f_{7/2}$ del catalizador $PtPb(0,87)/MgAl_2O_4^{mec}$ en cuatro picos, el primero localizado en una energía de enlace de 137,1 e.V, el segundo a una e.e. de 138,7 e.V., y los dos últimos a 141,4 y 143,3 e.V son satélites de los dos primeros. De acuerdo a estos valores, se asigna el primer pico a $Pb(0)$ y el segundo a óxidos de Pb.

En la **Figura 4.18** se deconvolucionó el espectro de XPS de la señal de Pb $4f_{7/2}$ del catalizador $PtPb(0,87)/MgAl_2O_4^{cop}$ en dos picos, el primero localizado en una energía de enlace de 137,8 e.V, el segundo a una e.e. de 142,3 e.V., siendo éste un satélite del primero. De acuerdo a estos valores, el primer pico correspondería a óxidos de Pb, no observándose en este catalizador la presencia de $Pb(0)$.

Los resultados de la **Tabla 4.4** indican para los catalizadores de PtPb soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ que hay en general una proporción mayor de óxido de plomo que de $\text{Pb}(0)$, mientras que en el catalizador soportado en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ sólo parecen encontrarse especies oxidadas de Pb, lo cual indicaría una menor interacción intermetálica en este último catalizador, en concordancia con los resultados de RTP.

4.4. CONCLUSIONES ACERCA DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIMETÁLICOS

Los resultados de caracterización muestran la diferente influencia del agregado de Sn y Pb como promotores metálicos al Pt. El efecto de los promotores también está influenciado por el método de síntesis del soporte. Ambos promotores disminuyen la quimisorción de H_2 , la velocidad de la reacción de deshidrogenación de CH y de hidrogenólisis de CP, pero de manera diferente. Los efectos electrónicos no parecen ser importantes en estos catalizadores bimetálicos, pero sí hay importantes efectos geométricos. El agregado de Pb a los catalizadores monometálicos produce drásticas caídas en los valores de quimisorción de H_2 y velocidad inicial de deshidrogenación de CH, de alrededor de 80 – 90 % en los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, siendo menos importantes en los catalizadores PtPb/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ (25 - 40 %). Esto indicaría un fuerte efecto bloqueante del Pb sobre los átomos superficiales de Pt. Por otro lado, los catalizadores bimetálicos PtPb muestran descensos de 45 – 55 % en la velocidad de hidrogenólisis de CP (salvo los catalizadores de PtPb soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ que exhiben importantes

caídas en la actividad hidrogenolítica), indicando que el efecto geométrico de dilución del Pb sobre el Pt es menos importante que su efecto bloqueante. En cuanto al Sn, su adición a los catalizadores de Pt produce caídas en los valores de quimisorción de H₂ y de velocidad de deshidrogenación de CH de alrededor de 50 – 70 % para los catalizadores de PtSn soportados en MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec} y de 25 – 30 % para los soportados en MgAl₂O₄^{cop}, indicando un efecto de bloqueo de los átomos de Pt menor que el del Pb, y, por otro lado, las caídas en la actividad de hidrogenólisis de CP de los catalizadores monometálicos soportados en MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec} por el agregado de Sn, son del 60 – 70 % (siendo menores para los catalizadores soportados en MgAl₂O₄^{cop}), lo cual indica un buen efecto de dilución del Sn sobre los átomos superficiales de Pt. En conclusión, ambos promotores metálicos producen dilución de los átomos de Pt por intercalación de los átomos del metal inactivo y también hay un efecto de bloqueo de los sitios activos por el promotor. Un efecto importante del Sn parece ser una efectiva dilución de los átomos de Pt como encontraron Passos et al.²⁰, mientras que el Pb produce un mayor efecto de bloqueo o cubrimiento de los sitios activos de Pt¹⁹. En cuanto al efecto del soporte podemos decir que los catalizadores bimetalicos soportados en MgAl₂O₄^{cop} son los que presentan menores efectos por el agregado de promotores al Pt, tal como se ve en los resultados tanto de quimisorción, como de deshidrogenación de CH e hidrogenólisis de CP.

Los resultados de RTP muestran que existe buena interacción Pt-Sn en las tres series de catalizadores, aunque parece algo menor en los catalizadores PtSn/MgAl₂O₄^{cop}, en acuerdo con los resultados mencionados anteriormente. En cuanto a los catalizadores de PtPb, hay una importante diferencia entre los

catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ y aquellos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$. Los primeros muestran escasa interacción Pt-Pb, con segregación de ambos metales, mientras que los segundos muestran buena interacción Pt-Pb. Estos resultados están de acuerdo con los de quimisorción de H_2 y reacciones sondas de la fase metálica.

Los resultados de XPS indican en todos los catalizadores bimetálicos reducidos la presencia de Sn(0), y de Pb(0) en los catalizadores bimetálicos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$. La mayor concentración de Sn(0) en los catalizadores de PtSn soportados sobre $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ sería concordante con la presencia de una mayor interacción entre ambos metales. Si bien la presencia de Pb(0) es mayor en proporción que la de Sn(0) en los catalizadores bimetálicos, hay que tener en cuenta que los catalizadores monometálicos de Pb tienen ya un alto consumo de H_2 en las experiencias de RTP comparados con el bajo consumo de los catalizadores monometálicos de Sn, indicando buena capacidad de reducción del Pb soportado, aún sin el efecto catalítico del Pt en la reducción de los catalizadores bimetálicos.

4.5. BIBLIOGRAFÍA

- ¹. R.O. Dunn, F.M. Brinkmeyer, G.F. Schuette, The Phillips STAR process for the dehydrogenation of C₃, C₄, and C₅ paraffins, in: Proceedings of the NPRA Annual Meeting, New Orleans, LA, 22–24 March 1992.
- ². O.A. Barias, A. Holmen and E.A. Blekkan, *J. Catal.*, 158 (1996) 1.
- ³ S. Bocanegra, A. Castro, O. Scelza and S. de Miguel, *Applied Catal. (A)* 333 (2007) 49-56.
- ⁴. S. de Miguel, E. Jablonski, A. Castro and O. Scelza, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 75 (2000) 596.
- ⁵. S.R. de Miguel, A.A. Castro, O.A. Scelza and J. Soria, *Catal. Letters*, 36 (1996) 201.
- ⁶. S. de Miguel, S. Bocanegra, J. Vilella, A. Guerrero-Ruiz and O. Scelza, *Catal. Letters*, 119, (1-2) (2007) 5-15.
- ⁷. S.R. Vatcha, F. Trifiro, F. Cavani, *Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes*, D. Helios (Ed.), *Catalytic Study N° 4992 OD, USA* (1993).
- ⁸. P. Bosch, M.A. Valenzuela, B. Zapata, D. Acosta, G. Aguilar-Ríos, C. Maldonado and I. Shifter, *J. Molec. Catal.*, 93 (1994) 67.
- ⁹. S. Bocanegra, A. Guerrero-Ruiz, de Miguel S.R., and O.A. Scelza, *Appl. Catal. (A)* 277 (2004) 11-22.
- ¹⁰. R.D. Cortright, J.M. Hill and J.A. Dumesic, *Catal. Today*, 55 (2000) 213.

- ¹¹ R.D. Cortright and J.A. Dumesic, *J. Catal.*, 148 (1994) 771.
- ¹² S. Bocanegra, S. de Miguel, A. Castro and O. Scelza, *Catal. Lett.* 96 (2004) 129.
- ¹³ S. Bocanegra, A. Castro, O. Scelza, S. de Miguel, *Appl. Catal. A* 333 (2007) 49.
- ¹⁴ K. Foger, *Catalysis Science and Technology* (Eds. J. Anderson and M. Boudart) , vol. 6, 1984, p. 227-294.
- ¹⁵ K. Balakrishnan, J. Schwank, *J. Catal.* 127 (1991) 287.
- ¹⁶ J. Völter, G. Lietz, M. Ulhemann, M. Hermann, *J. Catal.* 68 (1981) 42.
- ¹⁷ J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, J. Fierro, J. Sales, N. Homs, *J. Molec. Catal. A* 118 (1997) 101.
- ¹⁸ G. Del Angel, G.Torres, V. Bertin, R. Gómez, M. Morán-Pineda, S. Castillo, J.L.G.Fierro, *Catal. Commun.* 7 (2006) 232.
- ¹⁹ T. Cheung, *Surf. Sci.* 177 (1986) 493.
- ²⁰ F. Passos, D. G. Aranda and M. Schmal, *J. Catal.* 178 (1998) 478.
- ²¹ M. Gonzalez-Marcos, B. Iñarra, J. Guil, M. Gutierrez-Ortiz, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 259.
- ²² A. Palazov, C. Bonev, G. Kadinov, D. Shopov, G. Lietz, J. Völter, *J. Catal.* 71 (1981) 1.
- ²³ V. Ponec, *J. Molec. Catal. A* 133 (1998) 221.
- ²⁴ K. Kumbilieva, N. Gadai, N. Nekrasov, L. Petrov, A. Lapidus, *Chem. Eng. J.* 120 (2006) 25.
- ²⁵ C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1993.

²⁶ G. Baronetti, S. de Miguel, O. Scelza, A. Castro, *appl. Catal.* 24 (1986) 109.

²⁷ N. Homs, J. Llorca, M. Riera, J. Jolis, J. Fierro, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina, *J. Molec. Catal. A* 200 (2003) 251.

²⁸ G. del Angel, G. torres, V. Bertin, R. Gomez, M. Morán-Pineda, S. Castillo, J. Fierro, *Catal. Comm.* 7 (2006) 232.

CAPÍTULO 5

PREPARACIÓN Y

CARACTERIZACIÓN DE

CATALIZADORES TRIMETÁLICOS

5.1. INTRODUCCIÓN

El estudio de catalizadores tri y multimetálicos representa un nuevo campo de investigación para procesos de deshidrogenación de parafinas. Estos catalizadores han sido utilizados principalmente para reformado catalítico y otras reacciones ^{1,2,3,4}, pero existe muy poca bibliografía relacionada con el uso de estos catalizadores en reacciones de deshidrogenación de parafinas ^{5,6}.

La mayor información bibliográfica está relacionada con la última generación de catalizadores de reformado de naftas basados en Pt y Re y con promotores de Ge, Ir, Sn, etc. En los últimos años estos catalizadores trimetálicos están reemplazando gradualmente a los bimetálicos de PtRe, a causa de su mayor estabilidad, mayor adaptación a diferentes alimentaciones y resistencia a venenos ^{7,8}.

En estos catalizadores, se invocan dos efectos para explicar el mejoramiento de las propiedades catalíticas del Pt: a) una variación de la fuerza de enlace entre los hidrocarburos o intermediarios quimisorbidos y los átomos superficiales a causa de la interacción entre el Pt y los diferentes metales (efecto ligando), y b) un efecto de dilución de los ensambles de Pt debido a los otros metales (efecto geométrico)

En este capítulo se realizará una completa caracterización de los catalizadores trimetálicos de PtSnIn y PtSnGa soportados sobre $MgAl_2O_4$ (preparada por método cerámico, síntesis mecanoquímica y coprecipitación), tratando de dilucidar las causas de las posibles modificaciones de la fase metálica como consecuencia del agregado de los diferentes promotores.

5.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES TRIMETÁLICOS

Para preparar los catalizadores trimetálicos se seleccionaron los catalizadores bimetalicos de PtSn soportados en los tres MgAl_2O_4 sintetizados y con contenido de Sn de 0,3 %. Esta elección se basa en los resultados de caracterización vistos en el capítulo 4 y en los resultados de evaluación en la reacción de deshidrogenación de n-butano que son desarrollados en el capítulo 6, inciso 6.3. Los catalizadores trimetálicos se prepararon a partir de los tres respectivos catalizadores bimetalicos (no sometidos a calcinación).

Se prepararon dos series de catalizadores trimetálicos: catalizadores de PtSnIn y catalizadores de PtSnGa. El contenido de Sn elegido, como ya se dijo anteriormente, fue de 0.3 %. El contenido de In se adoptó en 0,28 % y el Ga en 0,17 %, para que sean equimolares con el contenido de Sn de los catalizadores bimetalicos.

5.2.1. Impregnación del precursor de In

El precursor metálico elegido para el In fue el $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ (marca Fluka, pureza de 99,4%)

Los tres catalizadores bimetalicos ($\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$) se impregnaron con una solución de nitrato de indio de concentración de In de $4,1 \text{ g.L}^{-1}$, la cual contenía HNO_3 . No se usó competidor.

La técnica seguida fue la siguiente:

- i) Se pesó el catalizador bimetalico respectivo previamente secado en estufa a $110\text{-}120^\circ\text{C}$.

ii) Se utilizó una relación de volumen de solución de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ a masa de soporte de $1,4 \text{ ml.g}^{-1}$ para los tres catalizadores de $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4$. Se preparó la solución impregnante con la solución del precursor y agua destilada, teniendo en cuenta la carga de metal deseada. La concentración de In en la solución impregnante fue de $2,0 \text{ g.L}^{-1}$.

iii) Se adicionó el soporte a la solución impregnante y se homogeneizó.

iv) Se dejó impregnar durante 6 horas a temperatura ambiente.

5.2.2. Impregnación del precursor de Ga

El precursor metálico elegido para el Ga fue el $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ (marca Carlo Erba, pureza de 99,7%).

Los tres catalizadores bimetálicos ($\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$) se impregnaron con una solución de nitrato de galio de concentración de Ga de $3,14 \text{ g.L}^{-1}$, la cual contenía ácido nítrico.

La técnica seguida fue la siguiente:

i) Se pesó el catalizador bimetálico respectivo previamente secado en estufa a $110\text{-}120^\circ\text{C}$.

ii) Se utilizó una relación de volumen de solución de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ a masa de soporte de $1,4 \text{ ml.g}^{-1}$ para los tres catalizadores de $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4$. Se preparó la solución impregnante con la solución del precursor y agua destilada, teniendo en cuenta la carga de metal deseada. La concentración de Ga en la solución impregnante fue de $1,21 \text{ g.L}^{-1}$.

iii) Se adicionó el soporte a la solución impregnante y se homogeneizó.

iv) Se dejó impregnar durante 6 horas a temperatura ambiente.

5.2.3. Tratamientos térmicos y activación de los catalizadores trimetálicos

Luego de la etapa de impregnación, ambas series de catalizadores trimetálicos se secaron en estufa a una temperatura de 110°C por un lapso de 12 horas. Posteriormente, los catalizadores se calcinaron en flujo de aire durante 3 hs a 500 °C para asegurar una oxidación completa de las especies metálicas presentes.

La activación de estos catalizadores se llevó a cabo de igual forma que en los catalizadores monometálicos y bimetálicos, reduciéndolos “in situ” previo a la reacción durante 3 hs a la temperatura de la misma (que se eligió en 530 °C, como se verá en un capítulo posterior) en flujo de H₂ con un caudal de 60 mL. min⁻¹.

5.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PtSnIn/MgAl₂O₄ y PtSnGa/MgAl₂O₄

Para los estudios que se llevaron a cabo sobre los catalizadores trimetálicos se eligieron como técnicas de caracterización la quimisorción de hidrógeno, la microscopía de transmisión electrónica (TEM), la reducción a temperatura programada (RTP), la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y las reacciones test de deshidrogenación de ciclohexano (CH) e hidrogenólisis de ciclopentano (CP).

5.3.1. Quimisorción de H₂

5.3.1.1. Introducción y experimental

El fundamento de esta técnica fue analizado en capítulo 3 de esta tesis. Para el caso de catalizadores trimetálicos hay que agregar, como ya fue mencionado en dicho capítulo, que ni el Sn ni el In ni el Ga quimisorben H₂, por lo tanto, en estas muestras la quimisorción se lleva a cabo sobre los sitios de Pt libres.

En sistemas multimetálicos donde uno o más de los componentes no quimisorben H₂, puede haber modificaciones en la capacidad quimisorción de los catalizadores monometálicos al adicionarse los promotores metálicos debido a fenómenos como el efecto ensamble, el efecto ligando, cubrimiento de los sitios de metal activo, Pt, por los metales no activos, y/o aumento del tamaño de las partículas metálicas. Estos efectos fueron explicados en el capítulo 4.

La parte experimental de esta técnica es básicamente la misma que se explicó en el capítulo 3.

5.3.1.2. Resultados y discusión

La **Tabla 5.1** resume los resultados de las experiencias de quimisorción de hidrógeno para los catalizadores mono, bi y trimetálicos:

Tabla 5.1: Resultados de la quimisorción de H₂ de los catalizadores monometálicos de Pt, bimetálicos de PtSn y trimetálicos de PtSnIn y PtSnGa soportados sobre MgAl₂O₄^{cer}, MgAl₂O₄^{mec} y MgAl₂O₄^{cop}.

Catalizador	Quimisorción de H₂ (μmol. g cat.⁻¹)		
	MgAl₂O₄^{cer}	MgAl₂O₄^{mec}	MgAl₂O₄^{cop}
Pt/MgAl₂O₄	3,75	3,82	2,35
PtSn(0,3)/MgAl₂O₄	1,52	1,10	1,63
PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄	0,31	< 0,05	0,07
PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄	0,19	< 0,05	< 0,05

Como se observa en la **Tabla 5.1**, el agregado de In y Ga al catalizador bimetálico de PtSn soportado en los tres MgAl₂O₄ producen una drástica disminución de la capacidad de quimisorción de H₂. El efecto más notable en la disminución de la capacidad quimisorción se produce en los catalizadores trimetálicos soportados en MgAl₂O₄^{mec}. Las caídas en la quimisorción de catalizadores de Pt por el agregado de metales inactivos pueden deberse a varios efectos explicados en el capítulo 4: efecto ligando, efecto ensamble, cubrimiento de los sitios de metal activo, Pt, por los metales no activos, y/o aumento del tamaño de las partículas metálicas.

Como ya se vio en el capítulo 4, el agregado de Sn a un catalizador de Pt provoca una disminución importante en los valores de quimisorción de H₂, atribuido principalmente a efectos de bloqueo de los átomos de Pt de la superficie con los de Sn, y en menor medida a la dilución de los sitios activos por el metal inactivo. Las caídas en los valores de quimisorción de H₂ por el

agregado de Ga a un catalizador de Pt/Al₂O₃ son informados en un trabajo de Jablonski et al.⁹, atribuyéndolas principalmente a efectos de bloqueo y dilución del Ga sobre los átomos superficiales de Pt. Otro estudio de Plomp et al.¹⁰ sobre catalizadores de Pt soportados en nanofibras de carbón, indica también que el agregado de Ga disminuye la quimisorción de H₂ respecto del catalizador monometálico. En cuanto al In, se pueden mencionar dos trabajos de Passos et al.^{11, 12}, donde la adición de In a un catalizador de Pt/Al₂O₃ disminuye la quimisorción de H₂ a aproximadamente la mitad, debido a una efectiva dilución y bloqueo de los átomos superficiales de Pt con átomos de In. Similares resultados hallaron Mériaudeau et al.¹³ al agregar cantidades crecientes de In a un catalizador con 5 % de Pt soportado en una zeolita NaY, encontrando que la quimisorción de H₂ del catalizador monometálico disminuyó hasta menos de la mitad para un contenido de In de 5 %. Este efecto se atribuyó a la formación de partículas de PtIn, con decrecimiento del número de átomos de Pt superficiales, y además las observaciones por TEM mostraron aumento de tamaño de la partícula metálica.

El agregado conjunto de Ga y Sn ó In y Sn al catalizador monometálico produce una drástica disminución en la quimisorción. Si bien los ensambles de Pt para quimisorción de H₂ son pequeños (2 átomos de Pt contiguos), el gran efecto provocado por la presencia de dos promotores metálicos puede disminuir los sitios para la quimisorción. Como se vio en el capítulo 4, el agregado de Sn al catalizador de Pt no parece producir efectos electrónicos importantes sobre éste último, sin embargo al adicionarse Ga o In al catalizador de PtSn, no puede descartarse un efecto ligando, como fue observado en catalizadores de PtSnGa soportados en sílica (con adsorción de CO) mediante

la técnica de FT-IR⁵. También deben tenerse en cuenta los efectos de bloqueo de los sitios activos de Pt por los promotores metálicos agregados, teniendo en cuenta que tanto el Sn, como el In y el Ga pueden producir ese efecto al ser adicionados al Pt^{9, 11, 14}. Con respecto a la posibilidad de disminución de la quimisorción por un aumento del tamaño de la partícula metálica debido al agregado de los promotores In y Ga a los catalizadores de PtSn, se estudiará en el punto siguiente a través de las observaciones por TEM. Hay que destacar que sólo el análisis conjunto de los resultados de quimisorción con los de TEM y reacciones test podrá brindar una visión más correcta de los efectos de los promotores, In y Ga, sobre los catalizadores de PtSn.

5.3.2. Estudios por microscopía de transmisión electrónica (TEM)

5.3.2.1. Introducción y experimental

En sistemas multimetálicos, el análisis de los catalizadores por TEM permite determinar si se produce una variación del tamaño o tipo de estructura de la partícula metálica por el agregado de uno o más promotores metálicos al catalizador monometálico. La parte experimental de esta técnica fue desarrollada en el capítulo 3.

5.3.2.2. Resultados y discusión

Se eligieron muestras de algunos de los catalizadores trimetálicos preparados (PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄^{mec}, PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄^{mec} y PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄^{cop}) para ser analizados por TEM. Los resultados de estos estudios se compararon con los de los correspondientes catalizadores bimetálicos y se presentan en las **Figuras 5.1 y 5.2**.

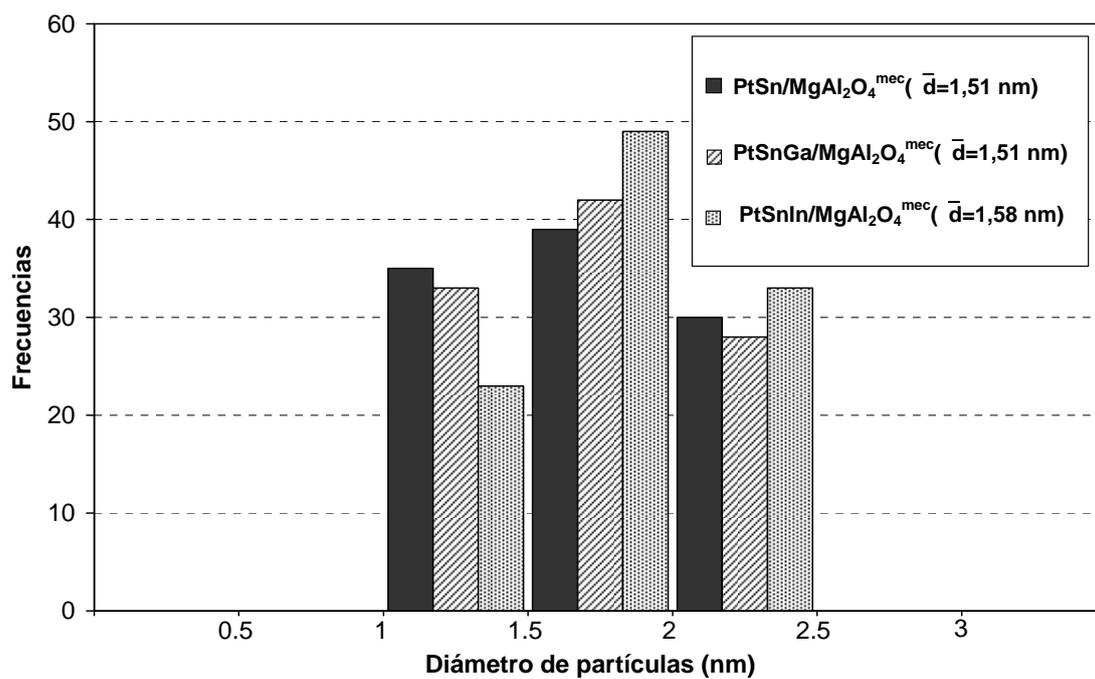


Figura 5.1: Resultados de observaciones de TEM para los catalizadores de PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄^{mec} y PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄^{mec} comparados con el PtSn(0,3)/MgAl₂O₄^{mec}.

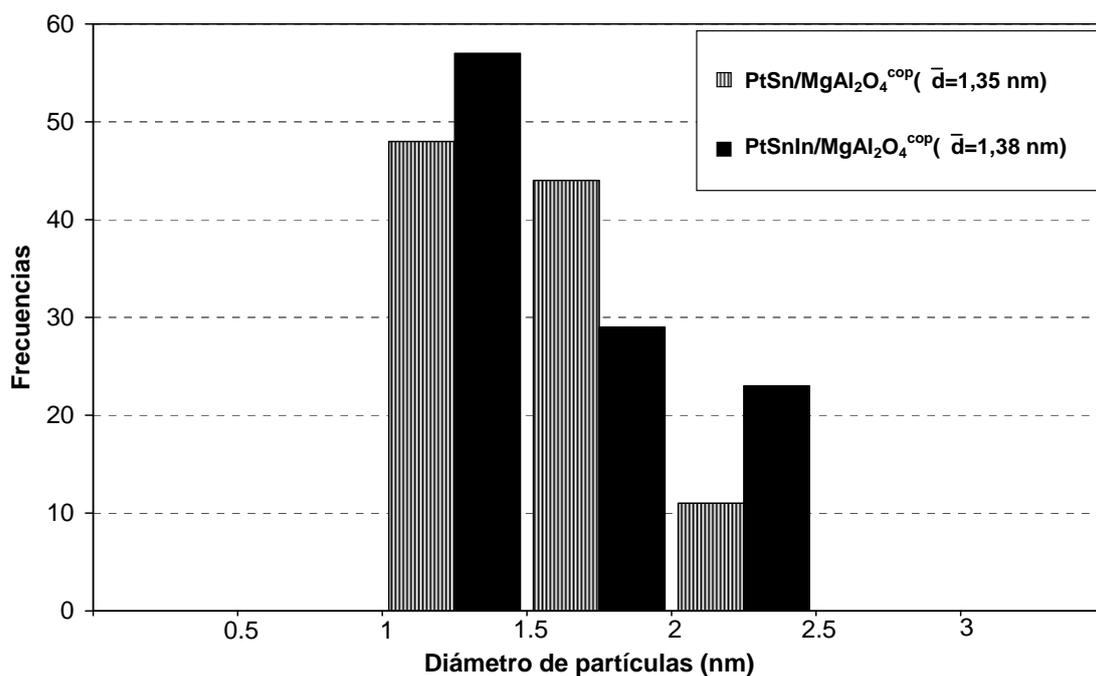
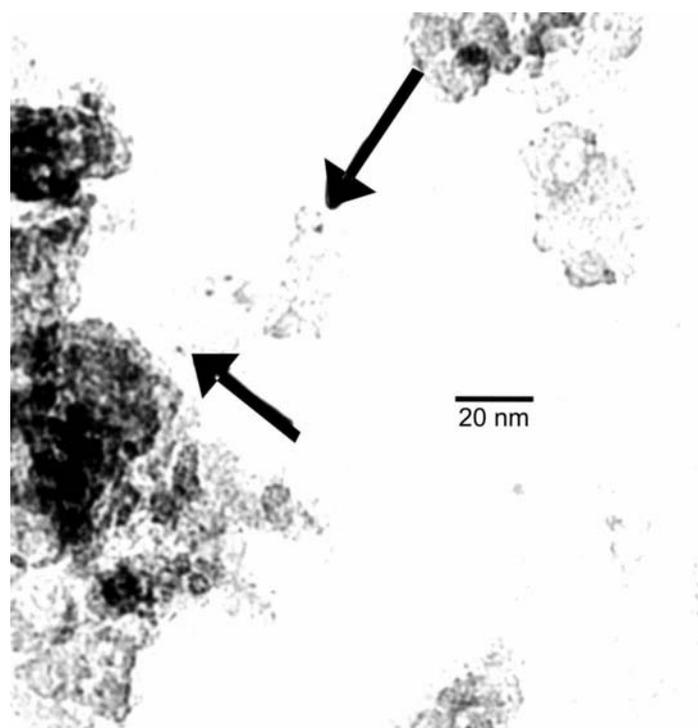


Figura 5.2: Fotografía de TEM del catalizador PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄^{COP} y resultados de observaciones de TEM para el catalizador PtSn(0,3)/MgAl₂O₄^{COP} comparado con el PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄^{COP}.

Como puede observarse de los resultados de TEM, al agregar los promotores metálicos (In o Ga) a los catalizadores de PtSn no hay un crecimiento significativo del tamaño de la partícula metálica que justifique el decrecimiento en la quimisorción de H₂ como se halló en el punto anterior.

En la **Figura 5.1** puede observarse que prácticamente no hay modificación del tamaño medio de partícula metálica soportada para los catalizadores trimetálicos de PtSnIn (1.58 nm) y PtSnGa (1.51 nm) soportados en MgAl₂O₄^{mec} comparados con el catalizador de PtSn/MgAl₂O₄^{mec} (1.51 nm) por lo cual la caída de la quimisorción de H₂ en estos catalizadores no puede atribuirse a este hecho.

En la **Figura 5.2** se observa que el tamaño medio de las partículas metálicas de los catalizadores PtSn(0,3)/MgAl₂O₄^{cop} y PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄^{cop} es prácticamente el mismo (1.35 nm y 1.38 nm, respectivamente), y no explica la caída en los valores de quimisorción de H₂ del catalizador de PtSnIn, indicando la presencia de otro tipo de efectos.

En conclusión, la poca modificación del tamaño de partícula observada en los catalizadores trimetálicos con respecto al bimetálico correspondiente, y también con respecto a los monometálicos (ver Capítulo 3) no justifica de ningún modo la importante variación de la quimisorción de H₂ observada, la cual se debería a efectos geométricos y/o electrónicos que se producirían por el agregado de los promotores al Pt.

5.3.3. Reacción sonda de la fase metálica: Deshidrogenación de ciclohexano (CH)

5.3.3.1. Introducción y experimental

Los cambios en la fase metálica que ocurren por el agregado de promotores metálicos al Pt, pueden deberse a diversos efectos mencionados anteriormente en este capítulo. Una de las formas de analizar los cambios en la estructura metálica que se producen en catalizadores bimetálicos y multimetálicos es estudiar el comportamiento catalítico en reacciones sondas o modelos. Una de ellas, como ya se vio en capítulo 3, es la deshidrogenación de ciclohexano. La parte experimental de la técnica de esta reacción fue desarrollada en el capítulo 3.

5.3.3.2. Resultados y discusión

Los resultados de deshidrogenación de CH para los catalizadores mono, bi y trimetálicos preparados se muestran en la **Tabla 5.2**.

Tabla 5.2: Resultados de la reacción de deshidrogenación de CH a 300 °C de los catalizadores monometálicos de Pt, bimetálicos de PtSn y trimetálicos de PtSnIn y PtSnGa soportados sobre $MgAl_2O_4^{cer}$, $MgAl_2O_4^{mec}$ y $MgAl_2O_4^{cop}$.

Catalizador	$MgAl_2O_4^{cer}$		$MgAl_2O_4^{mec}$		$MgAl_2O_4^{cop}$	
	R^0_{CH}	E_{CH}	R^0_{CH}	E_{CH}	R^0_{CH}	E_{CH}
<i>Pt/MgAl₂O₄</i>	62,7	23,8	101,8	21,0	68,1	16,4
<i>PtSn(0,3)/MgAl₂O₄</i>	20,8	24,1	49,7	18,7	52,7	16,1
<i>PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄</i>	n.d.	-	n.d.	-	10,9	18,2
<i>PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄</i>	6,7	16,5	5,3	11,6	13,4	23,5

Nota: R^0_{CH} en unidades de mol CH. g Pt⁻¹.h⁻¹ y E_{CH} en Kcal. mol CH⁻¹.
n.d.: no detectable.

Como puede observarse en la **Tabla 5.2**, el agregado de In o Ga a los catalizadores de PtSn respectivos produce una disminución pronunciada en los valores de velocidad inicial de deshidrogenación (R^0_{CH}). También puede indicarse que la adición de In produce caídas un poco mayores en los valores de velocidad que el agregado de Ga. En cuanto a la influencia del método de preparación del soporte, puede decirse que el agregado de In ó Ga produce un menor descenso de la velocidad inicial de deshidrogenación de CH en los catalizadores trimetálicos soportados en $MgAl_2O_4^{cop}$ que en aquéllos soportados en $MgAl_2O_4^{cer}$ y $MgAl_2O_4^{mec}$.

En cuanto a la energía de activación (E_{CH}) de los catalizadores trimetálicos PtSnIn sólo pudo ser medida para el catalizador PtSn(0,3)In(0,28)/ $MgAl_2O_4^{cop}$, donde no se observó un aumento significativo de la misma. Para los catalizadores de PtSnGa se puede observar que sólo el

catalizador PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄^{cop} presentó un incremento importante de la energía de activación en deshidrogenación de CH respecto del catalizador de PtSn correspondiente (**Tabla 5.2**).

De acuerdo a lo mencionado en el capítulo 4 se analizaron los distintos efectos que pueden provocar una caída en los valores de velocidad inicial de deshidrogenación de CH en estos catalizadores multimetálicos. El efecto de dilución de los átomos de Pt con átomos de los promotores metálicos inactivos (In ó Ga), no es el más adecuado para explicar el descenso de la R_{CH}, ya que se trata de una reacción insensible a la estructura, tal como se explicó en el capítulo 4, pero sí puede proponerse un bloqueo o cubrimiento de los sitios activos de Pt por átomos de In y Ga. De acuerdo a los resultados mostrados en la **Tabla 5.2**, el In parece tener un efecto bloqueante ligeramente mayor que el Ga. En este sentido, Passos et al.¹¹ han informado que el agregado de In a un catalizador de Pt/Al₂O₃ produce una fuerte caída (71 %) en la velocidad de deshidrogenación de ciclohexano, sin variación del TOF, atribuyéndolo a un efecto de bloqueo de los átomos de In sobre los átomos superficiales de Pt. Además, se halló similar porcentaje de caída en la velocidad de deshidrogenación de CH a 450 °C por agregado de In a un catalizador de Pt soportado en una espinela de magnesio, atribuyéndose al In efectos de bloqueo y dilución de los átomos de Pt superficiales¹⁵. Por otro lado, la adición de Ga a catalizadores de Pt disminuyó la actividad en la deshidrogenación de ciclohexano, como ha sido indicado en un trabajo de Bursian et al.¹⁶. El mismo fenómeno se halló en un catalizador de Pt/Al₂O₃, reducido a 500 °C, al cual se le adicionaron cantidades crecientes de Ga, atribuyéndose el hecho a que una fracción del Ga en contacto íntimo con el Pt podría estar intercalada entre los

átomos de Pt o depositada en la periferia de las partículas de Pt ⁹. En estos estudios mencionados anteriormente se encontró que el In produce principalmente efectos geométricos de dilución y bloqueo de los átomos de Pt, aunque se ha hallado también la formación de aleaciones PtIn en catalizadores soportados en zeolita y sílica con altas cargas de In y Pt ^{13, 17}. En cuanto al Ga, también se hallaron principalmente efectos geométricos del Ga sobre el Pt, sólo en el trabajo de Bursian se halló probable formación de aleaciones PtGa. En un trabajo sobre catalizadores trimetálicos de PtSnIn soportados en una espinela de magnesio se indicó que el agregado de Sn al catalizador de Pt podría producir efectos electrónicos, pero el efecto de la adición de In sería principalmente de dilución o bloqueo de los sitios de Pt ¹⁵.

En esta tesis, de acuerdo a los valores hallados de energía de activación en deshidrogenación de CH para los catalizadores trimetálicos, puede decirse que sólo en el catalizador PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄^{cop}, puede postularse un efecto electrónico del Ga sobre la fase activa, en el resto de los catalizadores parece haber principalmente efectos geométricos de los promotores metálicos sobre el Pt. Sin embargo, al no poder medirse la velocidad de deshidrogenación de CH, ni consecuentemente la energía de activación en esta reacción para los catalizadores PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄^{cer} y PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄^{mec}, no puede descartarse en ellos un efecto electrónico del In en estos catalizadores.

5.3.4. Reacción sonda de la fase metálica: Hidrogenólisis de ciclopentano (CP)

5.2.4.1. Introducción y experimental

La reacción de hidrogenólisis de ciclopentano es una reacción sensible a la estructura de la fase metálica, como ya se vio anteriormente. Esta reacción sonda es particularmente apta para estudiar las modificaciones que se producen en la fase metálica debido al agregado de promotores metálicos al Pt, como se explicó en el capítulo 4.

La parte experimental de esta técnica es igual a la desarrollada en el capítulo 3.

5.3.4.2. Resultados y discusión

Los resultados de hidrogenólisis de CP para los catalizadores mono, bi y trimetálicos preparados se muestran en la **Tabla 5.3**.

Tabla 5.3: Resultados de la reacción de hidrogenólisis de CP a 500 °C de los catalizadores monometálicos de Pt, bimetálicos de PtSn y trimetálicos de PtSnIn y PtSnGa soportados sobre $MgAl_2O_4^{cer}$, $MgAl_2O_4^{mec}$ y $MgAl_2O_4^{cop}$.

Catalizador	R^o_{CP} (mol CP.g Pt¹.h⁻¹)		
	$MgAl_2O_4^{cer}$	$MgAl_2O_4^{mec}$	$MgAl_2O_4^{cop}$
<i>Pt/MgAl₂O₄</i>	5,7	4,7	6,0
<i>PtSn(0,3)/MgAl₂O₄</i>	2,0	1,9	4,5
<i>PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄</i>	0,7	0,9	2,5
<i>PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄</i>	0,8	0,7	1,8

Se puede observar en la **Tabla 5.3** que tanto el agregado de In como el de Ga producen una disminución en la velocidad inicial de hidrogenólisis (R^0_{CP}) respecto de los correspondientes catalizadores de PtSn. El efecto del Ga es ligeramente mayor que el del In en los catalizadores trimetálicos soportados en $MgAl_2O_4^{cop}$, mientras que en los catalizadores trimetálicos soportados en $MgAl_2O_4^{cer}$ y $MgAl_2O_4^{mec}$ el efecto del In y del Ga parece ser de similar magnitud, teniendo en cuenta que dado el bajo nivel de actividad hidrogenolítica en estos catalizadores trimetálicos es difícil realizar una medición exacta de velocidades iniciales. En cuanto al efecto del soporte, se puede decir que los catalizadores trimetálicos soportados en $MgAl_2O_4^{cop}$, tienen caídas en la velocidad de hidrogenólisis de CP menores que los catalizadores soportados en $MgAl_2O_4^{cer}$ y $MgAl_2O_4^{mec}$.

Como se había mencionado en el capítulo 4, la hidrogenólisis de CP es una reacción demandante que requiere “ensambles” de varios átomos de Pt. Por consiguiente, la caída importante de la actividad hidrogenolítica en los catalizadores trimetálicos se debe al efecto de dilución y/o bloqueo de los átomos de Pt con átomos de Sn, In y Ga, el cual produce la ruptura de los “ensambles” hidrogenolíticos. Este efecto de los promotores es un poco más marcado para el Ga que para el In en los catalizadores trimetálicos soportados en $MgAl_2O_4^{cop}$, y es similar para ambos promotores en los catalizadores soportados en $MgAl_2O_4^{cer}$ y $MgAl_2O_4^{mec}$. Referido a esto, Passos et al.¹¹ encontraron que el agregado de In al Pt/ Al_2O_3 disminuyó unas 50 veces la velocidad de hidrogenólisis de n-butano, con disminución del TOF de aproximadamente 40 veces, atribuyéndolo a una dilución homogénea de los átomos superficiales de Pt por el In. Por otro lado el agregado de In a un

catalizador de Pt soportado en una zeolita produce una importante caída en la velocidad de hidrogenólisis de n-butano, atribuyéndola principalmente a efectos geométricos y en menor medida a modificaciones electrónicas de In sobre el Pt¹⁸. Por otra parte, la adición de Ga al Pt, produce efectos diferentes según que el soporte sea alúmina o sílica, según un estudio de Göbolos et al.¹⁹. Así, el agregado de Ga al catalizador de Pt/Al₂O₃, aumenta ligeramente la selectividad a productos de hidrogenólisis en la reacción de n-hexano, mientras que la adición de Ga al catalizador Pt/SiO₂ produce una disminución de la actividad hidrogenolítica en la misma reacción. El efecto del Ga en el catalizador de Pt/Al₂O₃ es explicado por la presencia de iones Ga en el soporte como sitios ácidos de Lewis, y el efecto del Ga en el Pt/SiO₂ se debería a la formación de aleaciones PtGa. En otro trabajo⁹ con catalizadores soportados en Al₂O₃, se encontró que el agregado de Ga al catalizador de Pt provocaba una caída en la velocidad inicial de hidrogenólisis de ciclopentano, atribuida a efectos de intercalación de átomos de Ga entre los átomos de Pt, o a Ga depositado en la periferia de partículas de Pt. En cuanto al agregado de dos promotores metálicos a catalizadores de Pt, se encontró que el agregado de Ga a un catalizador bimetalico de PtSn soportado en sílica para la transformación de n-hexano produce un cambio en el patrón de selectividad, aumentando los productos de hidrogenólisis, en cambio el agregado de In al catalizador de PtSn/SiO₂ no aumentó la actividad hidrogenolítica, estos hechos fueron explicados por la formación exclusiva de partículas trimetálicas con alta dilución del Pt en las mismas, para el caso del In, y en el caso del Ga, además de estas partículas PtSnGa se hallarían presentes partículas monometálicas de Pt, responsables de la actividad hidrogenolítica.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la tesis y de acuerdo a los antecedentes bibliográficos podemos decir que los dos promotores (In y Ga) agregados a los catalizadores de PtSn disminuyen en forma importante la actividad hidrogenolítica, por una efectiva dilución o intercalación de átomos del promotor entre los átomos de Pt superficiales, siendo este efecto de similar magnitud para ambos promotores. Sin embargo no pueden descartarse algún tipo de efectos electrónicos de los promotores sobre el Pt, principalmente en el catalizador PtSnGa/MgAl₂O₄^{cop}, según lo visto en los resultados de energía de activación en la reacción de deshidrogenación de CH.

5.3.5. Reducción a temperatura programada (RTP)

5.3.5.1. Introducción y experimental

Como ya se explicó anteriormente, la reducción a temperatura programada permite analizar las posibles interacciones entre los metales presentes en los catalizadores, como efectos de correducción, formación de aleaciones o compuestos entre metales y segregación de fases metálicas. Los detalles de la técnica empleada en estos ensayos y del equipo utilizado fueron explicados en capítulo 3.

5.3.5.2. Resultados y discusión

En la **Figuras 5.3 a 5.8** se pueden observar los perfiles de reducción de ~~todos~~ los catalizadores mono (Pt), bi (PtSn) y trimetálicos (PtSnIn y PtSnGa) preparados sobre los tres soportes sintetizados. Cabe destacar que los perfiles de reducción de los catalizadores de Sn/MgAl₂O₄, In/MgAl₂O₄ y Ga/MgAl₂O₄ presentaron zonas de reducción pequeñas y no bien definidas a temperaturas mayores de 450 °C.

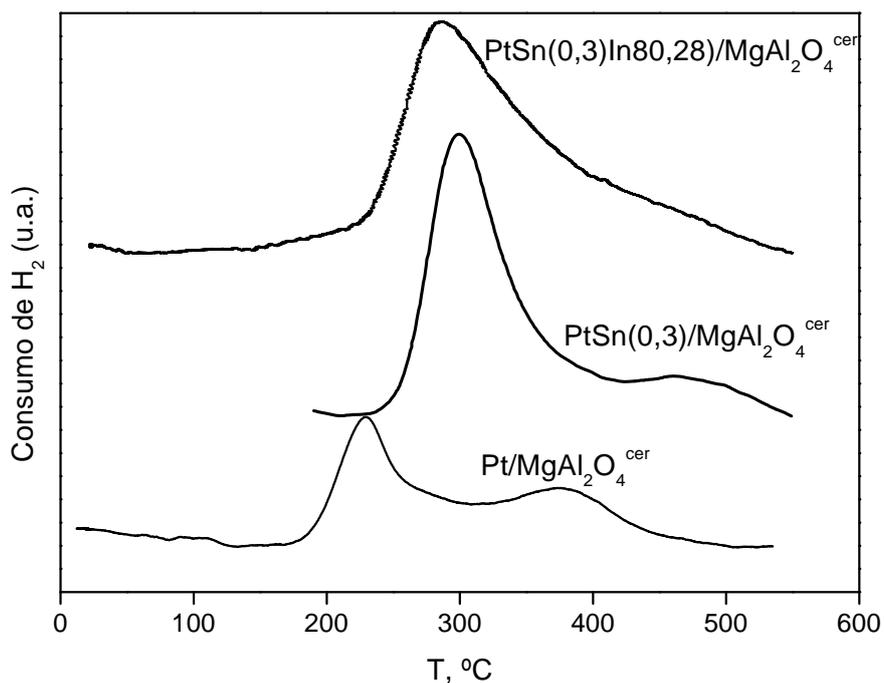


Figura 5.3: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Pt, PtSn y PtSnIn soportados sobre MgAl₂O₄^{cer}.

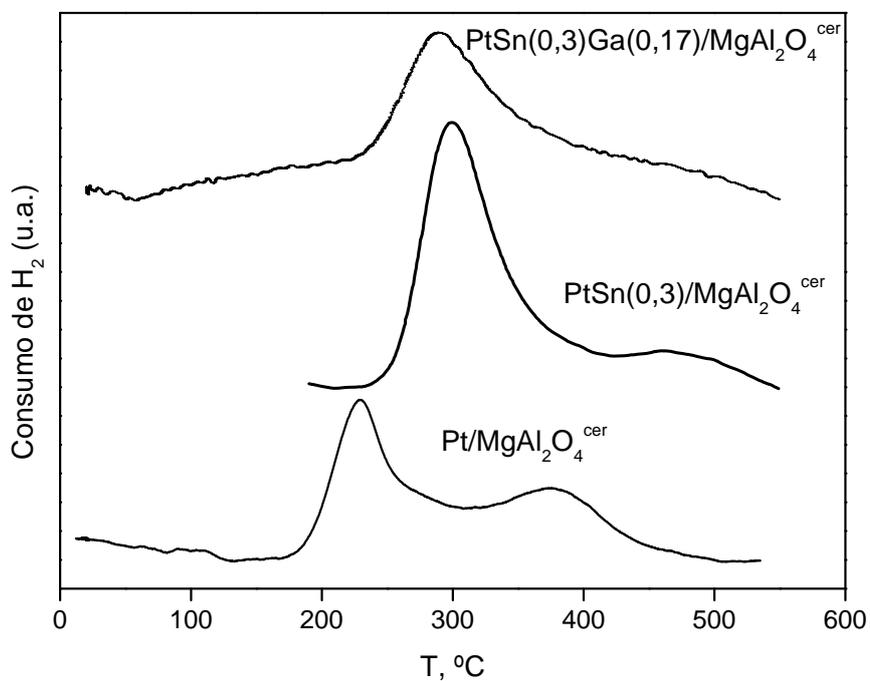


Figura 5.4: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Pt, PtSn y PtSnGa soportados sobre MgAl₂O₄^{cer}.

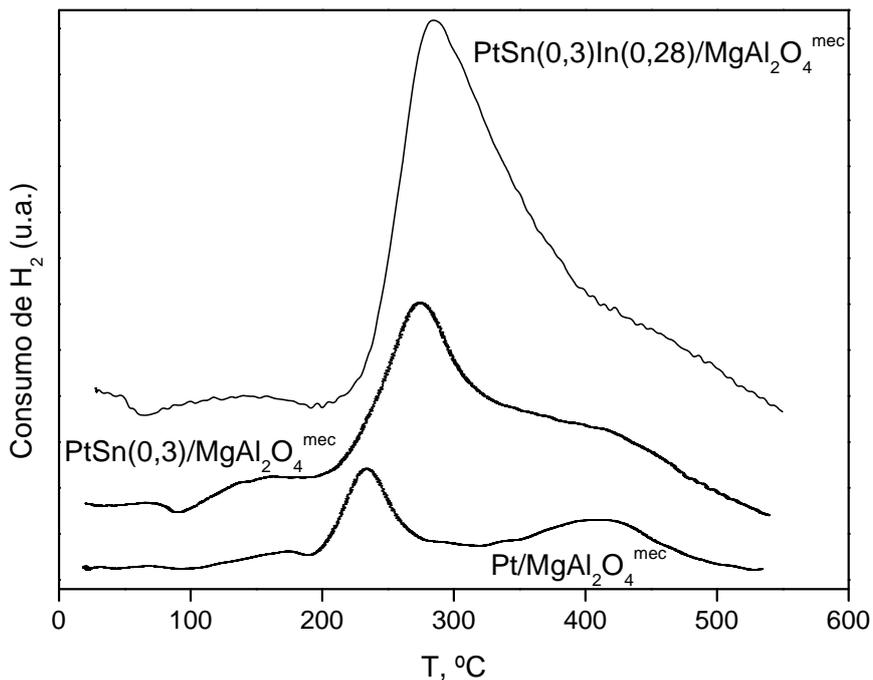


Figura 5.5: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Pt, PtSn y PtSnIn soportados sobre MgAl₂O₄^{mec}

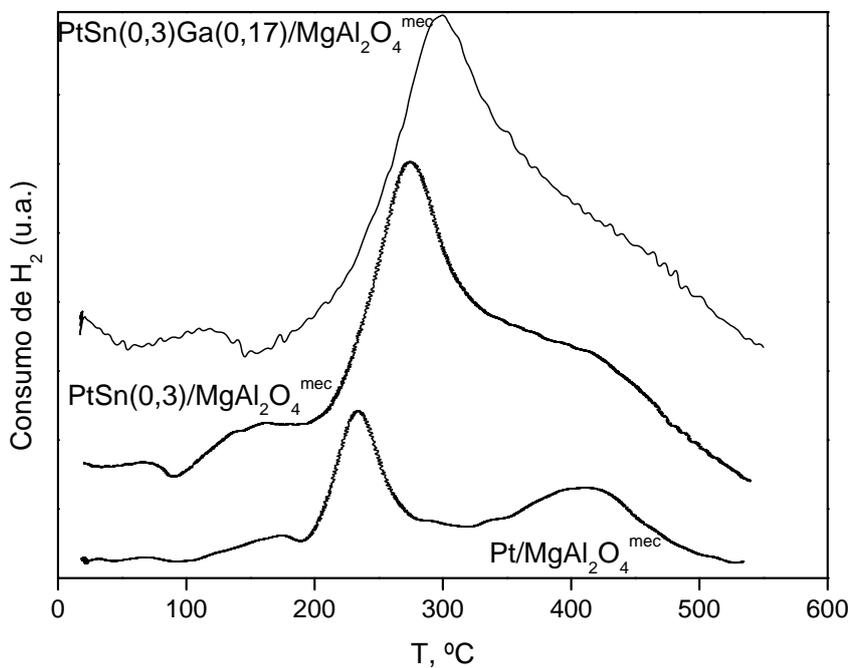


Figura 5.6: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Pt, PtSn y PtSnGa soportados sobre MgAl₂O₄^{mec}.

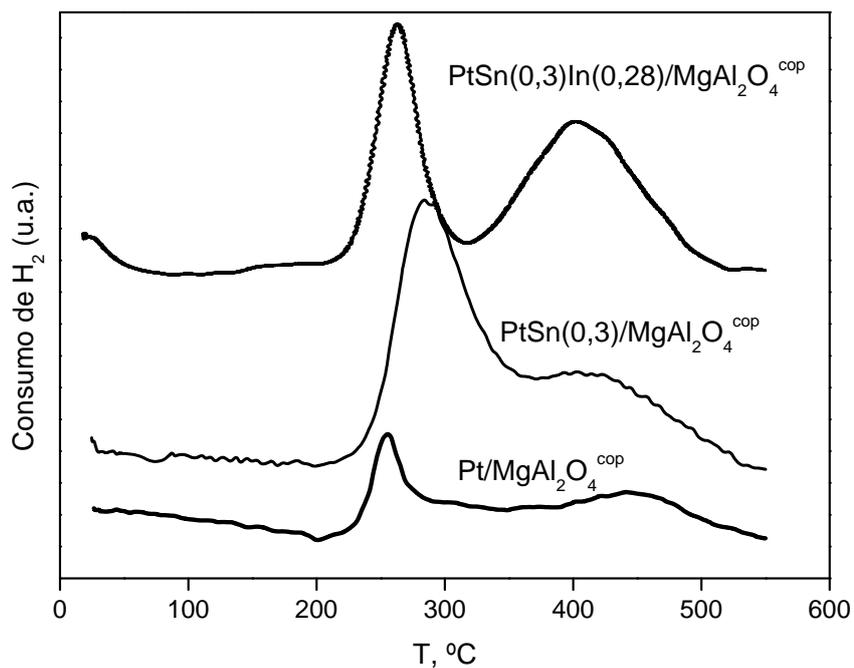


Figura 5.7: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Pt, PtSn y PtSnIn soportados sobre MgAl₂O₄^{cop}.

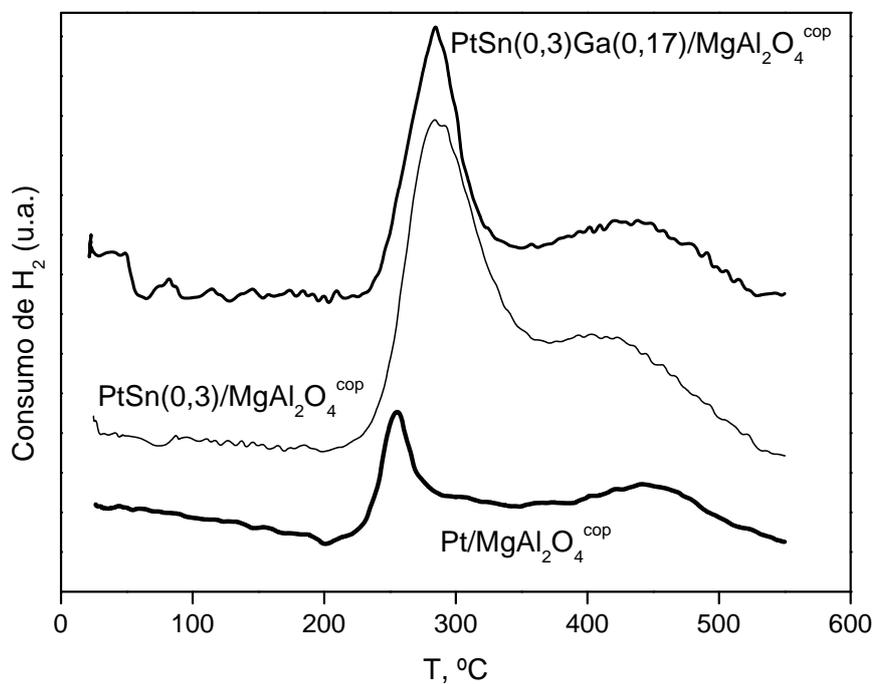


Figura 5.8: Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Pt, PtSn y PtSnGa soportados sobre MgAl₂O₄^{cop}.

Los perfiles de reducción de las **Figuras 5.3, 5.5 y 5.7** indican que el agregado de In a los correspondientes catalizadores bimetálicos de PtSn produce un ensanchamiento del pico principal de reducción para los catalizadores PtSnIn/MgAl₂O₄^{cer} y PtSnIn/MgAl₂O₄^{mec}. Esto indicaría que hay una importante interacción y correducción de Pt, Sn e In en los catalizadores soportados en MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec}. Además en estos catalizadores no se observa prácticamente hombro de reducción a temperaturas elevadas, como se puede apreciar en los catalizadores PtSn correspondientes, lo cual indicaría la ausencia de especies de Sn e In libres sobre el soporte. Dicho ensanchamiento no ocurre para el catalizador PtSnIn/MgAl₂O₄^{cop}, quien presenta un desplazamiento del pico principal a menores temperaturas, apareciendo a similares temperaturas en donde se reduce el Pt en el catalizador monometálico correspondiente. Para este catalizador PtSnIn/MgAl₂O₄^{cop}, se observa un segundo pico de reducción importante a altas temperaturas, mucho mayor que para el catalizador bimetálico PtSn/MgAl₂O₄^{cop}, indicando la presencia de especies de Sn e In libres y sin interacción con el Pt.

En la **Figura 5.3** puede observarse para el catalizador de PtSnIn soportado en MgAl₂O₄^{cer} que el pico de reducción principal del Pt ubicado en el catalizador monometálico a 231 °C se desplaza a temperaturas de 287 °C en el catalizador PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄^{cer}, a la vez que hay un ensanchamiento importante del pico. En la **Figura 5.5** se observa también un ensanchamiento y corrimiento a mayores temperaturas (285 °C) del pico de reducción principal del catalizador PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄^{mec} respecto del pico (234 °C) del catalizador Pt/MgAl₂O₄^{mec}. En la **Figura 5.7** el perfil de reducción del catalizador trimetálico PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄^{cop} presenta un pico principal a

264 °C , que aparece apenas desplazado respecto del pico de reducción principal del catalizador monometálico ubicado a 254 °C. El catalizador de PtSnIn/MgAl₂O₄^{cop} también presenta un segundo pico de reducción importante centrado en 405 °C, que puede corresponder a la reducción de especies de Sn e In libres, el cual no aparece en los perfiles de RTP de los otros dos catalizadores trimetálicos.

Los perfiles de reducción de las **Figuras 5.4** y **5.6** indican que el agregado de Ga a los correspondientes catalizadores de PtSn soportados en MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec} produce un ensanchamiento del pico de reducción principal, lo cual indicaría que hay una importante interacción y correducción de Pt, Sn y Ga en estos catalizadores trimetálicos. Sin embargo, en los catalizadores de PtSnGa soportados en MgAl₂O₄^{cop} (**Figura 5.8**), se observa que el pico principal de reducción del catalizador trimetálico ubicado a 284 °C no está desplazado respecto del catalizador bimetalico de PtSn y permanece de igual magnitud que éste, a la vez que se observa en el catalizador trimetálico una zona de reducción a altas temperaturas, mayor que para el correspondiente catalizador de PtSn, la cual se debería a la presencia de especies de Sn y Ga libres, sin interacción con el Pt.

En la **Figura 5.4** puede observarse para el catalizador PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄^{cer} que el pico de reducción principal está ubicado a 289 °C, presentando un desplazamiento a mayores temperaturas respecto del pico del monometálico situado en 231 °C, además de un importante ensanchamiento. El catalizador PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄^{cer} no presenta ningún hombro a alta temperatura. En la **Figura 5.6** se observa también un ensanchamiento y corrimiento a mayores temperaturas del pico de reducción

principal (ubicado a 298 °C) del catalizador PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄^{mec} respecto del pico correspondiente del catalizador monometálico situado a 234 °C. Este catalizador al igual que el trimetálico soportado en MgAl₂O₄^{cer}, no presenta hombro de reducción a alta temperatura. En la **Figura 5.8** el perfil de reducción del catalizador trimetálico PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄^{cop} presenta un pico de reducción a 284 °C que es similar al pico de reducción principal del PtSn(0,3)/MgAl₂O₄^{cop}, ubicado también a 284 °C, y está desplazado a mayores temperaturas que el pico de reducción principal del catalizador monometálico situado a 254 °C. Este catalizador de PtSnGa presenta una zona de reducción ubicada entre 352 y 530 °C, que correspondería a la reducción de especies de Sn y Ga sin interacción con el Pt.

En conclusión, los catalizadores de PtSnIn y PtSnGa soportados en MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec} muestran buena interacción Pt-Sn-M (M: In ó Ga), con correducción de los tres metales, observable en el ensanchamiento y corrimiento de los picos de reducción principales de estos catalizadores a mayores temperaturas que el catalizador monometálico, y la ausencia de zonas de reducción a altas temperaturas. En cuanto a los catalizadores trimetálicos soportados en MgAl₂O₄^{cop}, éstos muestran en general una menor interacción que los catalizadores trimetálicos soportados sobre MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec}. En este sentido, el PtSnIn/MgAl₂O₄^{cop} muestra poca interacción entre los metales, ya que el pico de reducción principal no presenta ensanchamiento respecto al catalizador de PtSn, y la zona de reducción a altas temperaturas es importante, indicando que una parte de los otros promotores se reducirían en esa zona. El catalizador PtSnGa soportado en MgAl₂O₄^{cop} tampoco muestra

ensanchamiento del pico principal respecto del bimetálico y también aparece una zona de reducción a altas temperaturas.

Con respecto a los consumos de hidrógeno, obtenidos a partir de la integración del área bajo la curva de los perfiles de RTP, se observó que en general los catalizadores trimetálicos aumentaron el consumo de hidrógeno respecto de los correspondientes bimetálicos de PtSn, salvo para los catalizadores de PtSnIn y PtSnGa soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, cuyo consumo no se modificó prácticamente respecto del catalizador bimetálico con Sn. También pudo apreciarse que los catalizadores de PtSnIn consumen un poco más de hidrógeno que los de PtSnGa. El elevado consumo de hidrógeno de los catalizadores $\text{PtSn}(0,3)\text{In}(0,28)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{PtSn}(0,3)\text{In}(0,28)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ junto con el importante ensanchamiento del pico de reducción principal observado en los perfiles de reducción de estos catalizadores estarían indicando una buena correducción e interacción de los tres metales (Pt, Sn e In).

Esta interacción intermetálica observada en los resultados de RTP se debería principalmente a la presencia de los promotores en las cercanías del Pt (efectos geométricos) más que a efectos electrónicos de los mismos, de acuerdo a los otros resultados de caracterización obtenidos mediante las técnicas de quimisorción y reacciones sondas de la fase metálica.

5.3.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

5.3.6.1. Introducción y experimental

El fundamento de esta técnica y la parte experimental fueron explicados en el capítulo 4.

5.3.6.2. Resultados y discusión

Los resultados de los análisis por XPS de los catalizadores trimetálicos preparados soportados en los tres MgAl_2O_4 se condensan en la **Tabla 5.4**.

Con respecto al espectro de la señal de Pt 4f, debe mencionarse que ésta se superpone con la señal del Al 2p (debido al soporte MgAl_2O_4). Aún así, las distintas señales pudieron ser deconvolucionadas, mostrando en todos los catalizadores trimetálicos la señal de Pt 4f a energías de enlace de 71.6-71,9 eV (4f 7/2) y 74.9-75,3 eV (4f 5/2). Estos picos corresponden al doblete del Pt 4f en estado de oxidación cero, separados por una energía de 3,4 eV²¹, lo cual indicaría claramente que en todos los catalizadores trimetálicos reducidos, el Pt se encuentra en estado metálico.

Como se informó en capítulo 4, la línea correspondiente a Sn 3d_{5/2} para Sn(0) tiene una energía de enlace 484,3 - 484,8 eV, mientras que la línea de Sn 3d_{5/2} para SnO tiene una energía de enlace 486,0 - 486,8 eV, y por último, la señal de Sn 3d_{5/2} para SnO₂ se ubica a 486,5 – 487,0, superponiéndose las señales de SnO y SnO₂²¹, como ya fue explicado anteriormente.

En cuanto al tercer metal, de acuerdo a datos encontrados en bibliografía para el In^{12, 20, 21}, la línea correspondiente a In 3d_{5/2} para In(0) tiene una energía de enlace 443,25 - 444,25 eV, mientras que la línea de In 3d_{5/2} para In₂O₃ tiene una energía de enlace 444,3 - 445,4 eV. Para el Ga, se halló^{16, 21, 22} que la línea correspondiente a Ga 3d para Ga(0) tiene una energía de enlace de 18,4 - 18,9 eV, y para Ga₂O₃ la energía de enlace correspondiente es 19,1 - 22,5 eV.

Los resultados de la tabla para los catalizadores de PtSnIn soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ indican que en estos catalizadores reducidos, el Sn se encuentra en parte como Sn metálico y en parte como óxidos de Sn, al igual a lo observado para los catalizadores bimetalicos de PtSn como se informó en capítulo 4. Para el catalizador $\text{PtSnIn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ se encontraron señales de Sn $3d_{5/2}$ a e.e. de 483,3 e.V., 486,2 e.V. y 488,1 e.V, asignándose la primera a Sn(0), y las dos últimas a óxidos de Sn. Para el catalizador $\text{PtSnIn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ se encontraron señales de Sn $3d_{5/2}$ a e.e. de 483,2 e.V., 486,4 e.V. y 487,7 e.V, asignándose la primera a Sn(0), y las dos últimas a óxidos de Sn. Para el catalizador $\text{PtSnIn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ se encontraron señales de Sn $3d_{5/2}$ a e.e. de 483,4 e.V., 486,5 e.V. y 488,4 e.V, asignándose la primera a Sn(0), y las dos últimas a óxidos de Sn. Para el catalizador $\text{PtSnGa}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ se encontraron señales de Sn $3d_{5/2}$ a e.e. de 483,4 e.V., 486,6 e.V. y 488,5 e.V, asignándose la primera a Sn(0), y las dos últimas a óxidos de Sn. Por último para el catalizador $\text{PtSnGa}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ se encontraron señales de Sn $3d_{5/2}$ a e.e. de 483,4 e.V., 486,7 e.V. y 488,4 e.V, asignándose la primera a Sn(0), y las dos últimas a óxidos de Sn. Los catalizadores de PtSnIn soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ tienen un porcentaje mayor de Sn(0) comparados con el $\text{PtSnIn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, y superior al de los de los catalizadores bimetalicos respectivos (ver Capítulo 4).

En cuanto al In, en la **Tabla 5.4** puede apreciarse en el catalizador $\text{PtSnIn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, dos señales de In $3d_{5/2}$, a 443,6 y 445,5 e.V. De acuerdo a datos bibliográficos, la primera se asignó a In(0) y la segunda a óxido de In (In_2O_3). Igualmente para el catalizador $\text{PtSn}(0,3)\text{In}(0,28)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ se observaron señales a 444,3 y 445,8 e.V., asignándose la primera a In(0) y la

segunda a óxido de In (In_2O_3). En cuanto al catalizador $\text{PtSnIn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ se observaron dos señales de In $3d_{5/2}$ a energías de enlace de 443,3 e.V. y 444,7 e.V. respectivamente, la primera correspondiente a In(0), y la segunda a óxido de indio. Los catalizadores trimetálicos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ mostraron la presencia de In metálico en un elevado porcentaje, a diferencia del catalizador $\text{PtSnIn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ en el cual se detectó un porcentaje bastante menor de In(0).

Los resultados de XPS para los catalizadores trimetálicos de Ga muestran para los catalizadores $\text{PtSnGa}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{PtSnGa}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ una sola señal de Ga 3d a 22,4 y 22,9 e.V. respectivamente, que correspondería a óxido de Ga (Ga_2O_3), según datos bibliográficos.

Los resultados de XPS mostrados en la **Tabla 5.4**, estarían en concordancia con los de RTP, que muestran elevado consumo de H_2 para los catalizadores de PtSnIn soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, ya que por XPS se observa en estos catalizadores altos porcentajes de Sn(0) e In(0). En cambio el bajo consumo de H_2 del catalizador $\text{PtSnIn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, sería a consecuencia de la menor reducción del In y el Sn en este catalizador. Con respecto a los catalizadores de PtSnGa soportados, se observa que el Ga (a diferencia del In) no logra reducirse a estado metálico, lo cual está en concordancia con los menores consumos de hidrógeno obtenidos en los experimentos de RTP de los catalizadores de PtSnGa con respecto a los de PtSnIn . Sin embargo, no pueden descartarse efectos electrónicos en los catalizadores PtSnGa , ya que puede haber interacciones electrónicas entre iones de Ga de baja valencia y clusters de Pt como se informó en otros estudios ^{19, 23}.

Tabla 5.4: Datos extraídos de los análisis de XPS para catalizadores de PtSnIn y PtSnGa soportados sobre $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ (los valores entre paréntesis corresponden a los porcentajes de cada especie calculados por deconvolución).

CATALIZADOR	Energía de enlace $\text{Sn}3d_{5/2}$ (eV)	Energía de enlace M^* (eV)
PtSn(0,3)In(0,28)/$\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$	483,3(31%) 486,2(61%) 488,1 (8%)	443,6(91%) 445,5(9%)
PtSn(0,3)In(0,28)/$\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$	483,2(35%) 486,4(58%) 487,7(7%)	444,3(64%) 445,8(36%)
PtSn(0,3)In(0,28)/$\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$	483,4 (23%) 486,5 (69%) 488,4 (8%)	443,3 (34%) 444,7 (66%)
PtSn(0,3)Ga(0,17)/$\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$	483,4(26%) 486,6(71%) 488,5(3%)	22,4 (100%)
PtSn(0,3)Ga(0,17)/$\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$	483,4(23%) 486,7(71%) 488,4(6%)	22,9(100%)

* Corresponde a In $3d_{5/2}$ ó Ga 3d

5.4. CONCLUSIONES ACERCA DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES TRIMETÁLICOS

Los resultados de caracterización muestran que el agregado de In y Ga al catalizador bimetalico de PtSn produce una disminución tanto de la quimisorción de hidrógeno, como de las velocidades de deshidrogenación de ciclohexano y de hidrogenólisis de ciclopentano. Los principales efectos de

estos promotores metálicos sobre los catalizadores de PtSn parecen ser geométricos de intercalación o dilución de los átomos superficiales de Pt, y también de bloqueo parcial por deposición de los promotores sobre las partículas de Pt. Al analizar los efectos de ambos promotores (In y Ga), se puede decir que el In tendría un efecto ligeramente mayor de bloqueo de los átomos superficiales de Pt, que el Ga. En cuanto al efecto de dilución del metal activo, ambos promotores producirían una efectiva intercalación entre los átomos de Pt superficiales. Por otra parte, no hay que descartar los efectos electrónicos que también podrían estar presentes en los catalizadores trimetálicos, especialmente en el catalizador PtSnGa/MgAl₂O₄^{cop}. Los efectos de los promotores están fuertemente influenciados por el soporte, ya que son más marcados en los catalizadores trimetálicos soportados en MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec} que en aquéllos soportados en MgAl₂O₄^{cop}, fenómeno que también se observó en los catalizadores bimetálicos. Estos resultados están de acuerdo con los de RTP que muestran mayor interacción en los catalizadores trimetálicos soportados en MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec}, en especial para los catalizadores de PtSnIn. Los resultados de XPS también están en concordancia con los anteriores, ya que los catalizadores trimetálicos PtSnIn soportados en MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec} exponen mayores porcentajes de promotores metálicos en estado de oxidación cero, que los soportados en MgAl₂O₄^{cop}.

5.5. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ .Fürcht, A.Tungler, S.Szabó, A.Sárkány, Appl.Catal. A 226 (2002) 155.
- ² C.Carnevillier, F.Epron, P.Marecot, Appl.Catal. A 275 (2004) 25.
- ³ S.Hermans, M.Devillers, Appl.Catal. A 235 (2002) 253.
- ⁴ S.Gobölös, J.Margitfalvi, M.Hegedus and Y.Ryndin, React.Kinet.Catal. Lett. 87 (2006) 313.
- ⁵ N.Homs, J.Llorca, M.Riera, J.Jolis, J.L.G.Fierro, J.Sales, P.Ramírez de la Piscina, J.Molec.Catal. A 200 (2003) 251.
- ⁶ S.de Miguel, E.Jablonski, A.Castro and O.Scelza, J.Chem.Technol. Biotechnol. 75 (2000) 596.
- ⁷ L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, J.M. Grau, P. Reyes and J.M. Parera, Appl. Catal. A 269 (2004), p. 105.
- ⁸ N. Macleod, J.R. Fryer, D. Stirling and G. Bebb, Catal. Today 46 (1998), p. 37.
- ⁹ E. Jablonski, A. Castro, O. Scelza, S. de Miguel, Appl. Catal. 183 (1999) 189.
- ¹⁰ A. Plomp, D. van Asten, A. van der Eerden, P. Mäki-Arvela, D. Murzin, K. de Jong, J. Bitter, J. Catal. 263 (2009) 146.
- ¹¹ F. Passos, M. Schmal and M. Vannice, J. Catal. 160 (1996) 106.
- ¹² F. Passos, D. G. Aranda and M. Schmal, J. Catal. 178 (1998) 478.
- ¹³ P. Mériaudeau, C. Naccache, A. Thangaraj, C. Bianchi, R. Carli and S. Narayan, J. Catal. 152 (1995) 313.

- ¹⁴ M. Gonzalez-Marcos, B. Iñarra, J. Guil, M. Gutierrez-Ortiz, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 259.
- ¹⁵ S. Bocanegra, A. Castro, O. Scelza, S. de Miguel, *Appl. Catal.* 333 (2007) 49.
- ¹⁶ N. Bursian, S. Kogan, P. Balshakov, *Kinet. Katal.* 17 (1976) 1548.
- ¹⁷ J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, J. León, J. Sales, J. Fierro, N. Homs, *Stud. Surf. Sci Catal.* 130 (2000) 2513.
- ¹⁸ P. Mériaudeau, A. Thangaraj, J. Dutel, P. Gelin, C. Naccache, *J. Catal.* 163 (1996) 338.
- ¹⁹ S. Göbolos, J. Margitfalvi, M. Hegedüs, Y. Ryndin, *React. Kinet. Catal. Lett.* 87 (2006) 313.
- ²⁰ F. Marchesini, S. Irusta, C. Querini, E. Miró, *Appl. Catal. A* 348 (2008) 60.
- ²¹ C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1993.
- ²² Y. Díaz, L. Melo, M. Mediavilla, A. Albornoz, J. Brito, *J. Molec. Catal. A* 227 (2005) 7.
- ²³ Y. Sun, S. Chen, S. Peng, *Chin. J. Catal.* 13 (1992) 7.

CAPÍTULO 6

COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES MONO, BI Y TRIMETÁLICOS EN LA DESHIDROGENACIÓN DE *n*-BUTANO

6.1. INTRODUCCIÓN

Un buen catalizador para la reacción de deshidrogenación de n-butano tiene que tener elevada actividad (teniendo en cuenta las limitaciones del equilibrio), alta selectividad a butenos (mínima formación de productos secundarios como alcanos de C₁-C₃), y mínima desactivación por deposición de carbón sobre el catalizador. Como ya se explicó en el capítulo 2 dentro de los metales de los grupos 8,9 y 10 que tienen actividad deshidrogenante, se eligió el Pt, por su elevada capacidad deshidrogenante ^{1, 2, 3} y su menor actividad hidrogenolítica ⁴. A pesar de esto último, para aumentar la selectividad deshidrogenante y la estabilidad catalítica se agregaron promotores metálicos al Pt. Los promotores más ampliamente usados son metales inactivos del grupo 14 (Sn, Ge y menos frecuentemente Pb) y del grupo 13 (In, Ga, y menos usado Tl). El promotor metálico más utilizado es el Sn. La adición de Sn a distintos catalizadores de Pt soportados aumenta la selectividad deshidrogenante y disminuye la desactivación por deposición de coque ^{5, 6, 7, 8, 9, 10, 11}. La mayor parte de los autores encuentran que el Sn produce principalmente modificaciones geométricas en el Pt ^{5, 6, 7, 8}, salvo condiciones especiales de preparación o el uso de soportes como SiO₂ donde pueden hallarse alto porcentaje de formación de aleaciones Pt-Sn ^{9, 10, 12}. El agregado de Sn al Pt modifica la fase metálica, cambiando la fuerza de adsorción Pt-adsorbato ^{9, 13, 14, 15, 16}, en especial, debilita la fuerza de adsorción de los alquenos ^{14, 15, 16}, con lo cual una vez deshidrogenadas las parafinas, las olefinas formadas se desorben fácilmente, aumentando la

selectividad a las mismas, y evitando reacciones de polimerización que conducen a la formación de precursores de coque. La adición de Pb a catalizadores de Pt disminuye las reacciones de hidrogenólisis disminuyendo la desactivación catalítica e incrementando la selectividad a productos de aromatización^{17, 18}. Al igual que la adición de Sn, el Pb cambia las propiedades quimisorptivas de la fase metálica al ser adicionado al Pt^{17, 18}. El agregado de In al Pt soportado en Al₂O₃ disminuye la hidrogenólisis, e incrementa la selectividad a productos de deshidrogenación y aromatización^{19, 20}. Similar efecto produce la adición de In a catalizadores de Pt soportados en sílica y espinela de magnesio^{21, 22}. También se ha estudiado la adsorción de olefinas en catalizadores de PtIn hallándose que el agregado de In a catalizadores de Pt/Al₂O₃ disminuye la adsorción irreversible de etileno. En cuanto al calor de adsorción, la influencia del agregado de In depende de la dispersión del catalizador monometálico, si esta es baja, la adición del promotor disminuye el calor de adsorción del etileno en forma significativa¹⁶. El efecto del Ga en reacciones de deshidrogenación muestra que el agregado de Ga a catalizadores de Pt/Al₂O₃ incrementa la selectividad deshidrogenante y disminuye la desactivación por deposición de carbón²³. En otro tipo de reacciones, como las de reformado, se ha analizado la influencia del Ga en distinto tipo de catalizadores de Pt. Así, se ha hallado que el agregado de Ga a catalizadores Pt/Al₂O₃ en la transformación de n-hexano, incrementa la selectividad a hidrogenólisis y disminuye la selectividad a la ciclización de C₅, y en catalizadores Pt/SiO₂ disminuye la selectividad tanto a hidrogenólisis como a aromatización²⁴. En catalizadores de Pt soportado en una zeolita, la adición de Ga

incrementa la formación de aromáticos a partir de propano y disminuye la desactivación por coqueo²⁵.

Como se ha visto en los párrafos anteriores, la influencia del soporte en el comportamiento de los catalizadores es decisiva, por ello es necesario el uso de soportes adecuados al tipo de reacción que se desea favorecer. En el capítulo 2 se ha explicado la elección del $MgAl_2O_4$ como soporte, basados en sus características de ser inerte, tener gran estabilidad térmica y buena interacción con los metales. Estas propiedades podrían mejorar la performance catalítica de los distintos catalizadores preparados y ensayados en esta tesis.

En este capítulo se analizarán y compararán los comportamientos de distintas formulaciones catalíticas con uno, dos y tres metales en la reacción de deshidrogenación de n-butano, cuya importancia se explicó en el capítulo 1. Asimismo se correlacionará el comportamiento catalítico en esta reacción con las propiedades de los diferentes catalizadores mono, bi y trimetálicos soportados.

6.2. EXPERIMENTAL

6.2.1. Evaluación de los catalizadores en la reacción de deshidrogenación de n-butano

Los catalizadores preparados fueron evaluados en la reacción de deshidrogenación de n-butano utilizando un equipo de flujo continuo y un equipo de pulsos. Las condiciones para la reacción se fijaron teniendo en cuenta el

estudio termodinámico realizado en el capítulo 1 y los resultados obtenidos en ensayos preliminares (que se verán a continuación).

Equipo continuo

La reacción se realizó en el equipo mostrado en la **Figura 6.1** que se compone de un reactor de cuarzo tubular donde se coloca el catalizador. El reactor es calefaccionado por un horno eléctrico. El equipo posee distintas líneas de gases, como hidrógeno, nitrógeno, aire, n-butano. La mezcla reaccionante de n-butano e hidrógeno es preparada "in situ" en la proporción deseada a través del uso de controladores de flujo másico. Además, el equipo está diseñado de modo tal de permitir la alimentación de hidrógeno al reactor para la reducción del catalizador, y la de nitrógeno para purga. Los gases utilizados son de alta pureza (99,95% mínima). El efluente gaseoso del reactor es analizado por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo con un detector FID, utilizándose una columna rellena, 20 % BMEA en Chromosorb P-AW, 60/80, de 6 metros de longitud. La temperatura de trabajo de la columna fue de 50 °C y permite separar metano, etano, propano+propileno, n-butano, 1-buteno, 2-cis-buteno, 2-trans-buteno y 1,3-butadieno.

Un aspecto importante a analizar es lo relativo a la composición de la alimentación al reactor. De acuerdo al análisis termodinámico realizado en el primer capítulo, la presencia de inertes en la alimentación favorecería la reacción de deshidrogenación. Sobre la base de esto se realizaron pruebas incluyendo He en la alimentación. En cuanto al H₂, como se vio en el capítulo 1, si bien al ser un producto de la deshidrogenación no resultaría favorable termodinámicamente

agregarlo en la alimentación, su presencia evita la fuerte desactivación de los catalizadores por formación de carbón. Por ello se buscó una solución de compromiso, y se alimenta junto con el n-butano. Las pruebas realizadas con He, variando la proporción He/H₂ y He/C₄H₁₀, dieron como resultado una muy fuerte desactivación de todos los catalizadores ensayados a lo largo del tiempo de reacción. Teniendo en cuenta estos resultados se decidió usar una mezcla reaccionante compuesta sólo de n-butano e hidrógeno, ajustándose la relación H₂/C₄H₁₀ de modo de atenuar la desactivación y que permitiera realizar un buen seguimiento de la reacción en el tiempo. Por consiguiente, la alimentación al reactor seleccionada estuvo constituida por una mezcla de n-butano e hidrógeno, con la siguiente relación molar:

- $R = H_2/C_4H_{10} = 1,25$ (caudal de n-butano, $Q_b = 8$ ml/min y caudal de hidrógeno, $Q_h = 10$ ml/min)

Las demás condiciones de reacción elegidas son:

- Temperatura $T = 530$ °C (la temperatura de reacción fue elegida teniendo en cuenta los resultados de ensayos preliminares que se presentan en el punto 6.2.2)
- Masa de catalizador $W = 0,2$ g

La conversión de n-butano (X) se calculó sobre la base de los valores de las áreas cromatográficas de los productos de reacción y del n-butano no reaccionado.

Las selectividades (S) a los diferentes productos se definieron de la siguiente manera:

$S_j = \text{moles de producto } j / \Sigma \text{ moles de todos los productos (excepto H}_2\text{)}$

Debido a las altas temperaturas a que se lleva a cabo la reacción podría existir una contribución de la reacción en fase homogénea (sin la presencia de catalizador). Para verificar este posible efecto, se realizó una experiencia usando el reactor relleno con cuarzo, pero sin catalizador, para tener un lecho equivalente de material no catalítico. En las condiciones de reacción elegidas, los valores de conversiones promedios obtenidos fueron inferiores al 1 %.

En los ensayos en el equipo de flujo continuo ($T = 530 \text{ }^\circ\text{C}$) se siguió la reacción durante 120 minutos, analizándose periódicamente los productos de la reacción. Previo a esta experiencia los catalizadores se redujeron "in situ" con corriente de hidrógeno durante 180 minutos a la temperatura de la reacción. Para los catalizadores evaluados se midieron la actividad, la selectividad y la desactivación, ΔX , definida como $(X_0 - X_f) * 100 / X_0$, donde X_0 es la conversión inicial (a los 10 minutos de iniciada la reacción) y X_f la conversión final] en función del tiempo de reacción.

Equipo de Pulsos

Los resultados obtenidos en los ensayos preliminares mencionados anteriormente permitieron inferir que en las etapas iniciales de la reacción se deposita una gran proporción de carbón sobre el catalizador, con lo cual también se produciría una fuerte desactivación del mismo. Por lo tanto para estudiar con más profundidad ciertos tópicos como: comportamiento del catalizador en las etapas iniciales de la reacción, cantidad de carbón depositado en los distintos catalizadores, y su relación con la conversión y la selectividad, se estudió el

comportamiento catalítico en la reacción de deshidrogenación de n-butano en un reactor de pulsos. Las experiencias se realizaron inyectando pulsos de n-butano puro sobre un lecho catalítico contenido en un reactor de cuarzo tubular a la temperatura de reacción elegida, manteniendo el reactor en corriente de He entre las inyecciones sucesivas de los pulsos. El pulso inyectado es analizado a la salida del reactor en un cromatógrafo con un detector FID que tiene una columna rellena con Porapak Q. La temperatura de la columna fue de 303 K. El esquema del equipo utilizado se muestra en la **Figura 6.2**.

Las condiciones de las experiencias fueron:

- Temperatura $T = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Caudal de He = 30 ml/min
- Volumen del Pulso = 0,5 ml STP
- Masa de catalizador $W = 0,1\text{ g}$

Previo a esta experiencia, los catalizadores se redujeron “in situ” con corriente de hidrógeno durante 180 minutos a la temperatura de la reacción.

Para estos ensayos la conversión de n-butano fue calculada sobre la base de las diferencias entre las áreas cromatográficas del n-butano alimentado (determinada a partir de la inyección de un pulso de n-butano directamente al cromatógrafo, sin pasaje a través del reactor) y del n-butano no reaccionado en el pulso inyectado al lecho catalítico. Las selectividades se calcularon de la misma forma que los experimentos efectuados en el equipo continuo. El cálculo de la cantidad de carbón retenido se realizó a través de un balance de masa del carbono entre el n-butano alimentado, el n-butano no transformado y los productos

de reacción. La retención de carbón acumulada se obtuvo sumando las sucesivas retenciones calculadas para cada pulso.

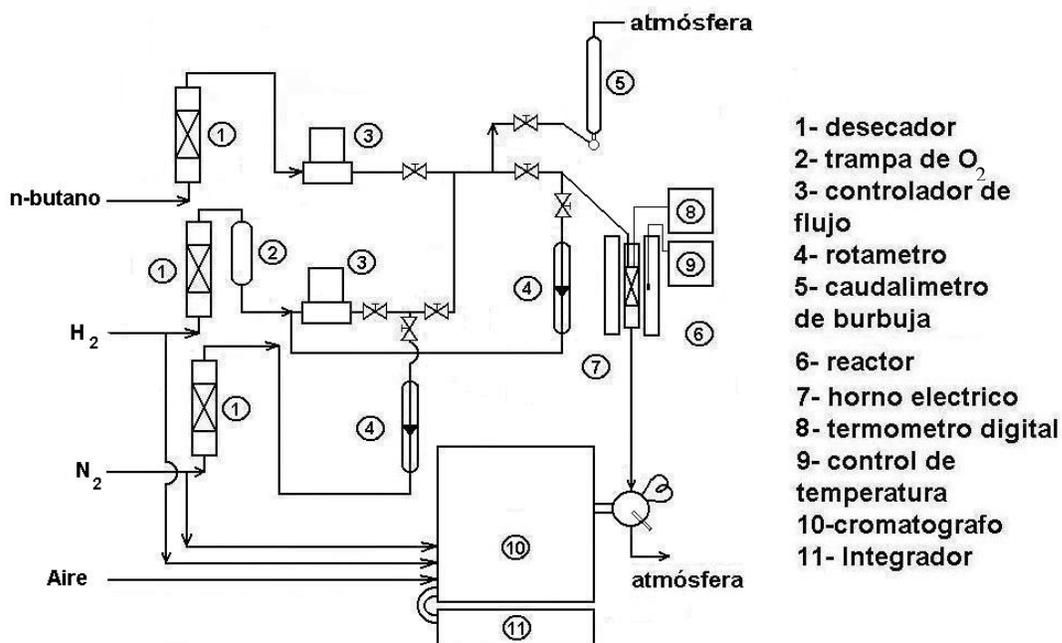


Figura 6.1: Esquema del equipo de flujo continuo.

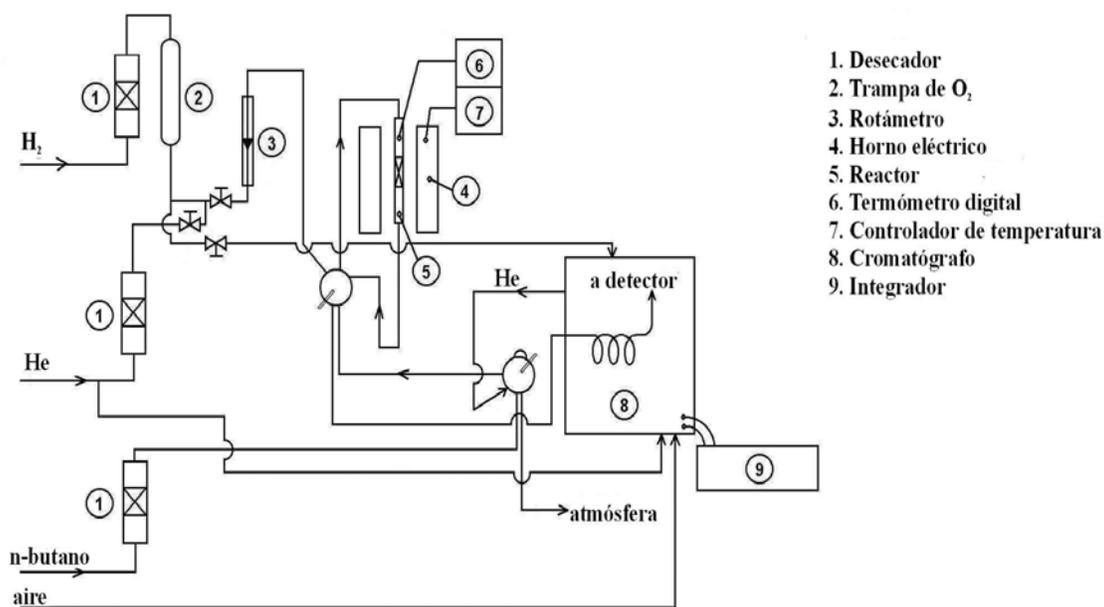


Figura 6.2: Esquema del equipo de pulsos de n-butano.

6.2.2. Ensayos preliminares para seleccionar la temperatura de reacción

Para evaluar el comportamiento de los catalizadores en la reacción de deshidrogenación de n-butano en relación con la temperatura de reacción, se realizaron ensayos en el equipo continuo. Tal como se deduce del análisis termodinámico, al aumentar la temperatura de reacción se favorece la deshidrogenación, pero también aumenta la hidrogenólisis y la deposición de coque que desactiva el catalizador. Las experiencias se llevaron a cabo a tres temperaturas: 500 °C, 530 °C y 550 °C, manteniendo constantes e iguales a las indicadas con anterioridad, las demás condiciones de operación. La reacción se siguió a lo largo de 120 minutos, durante el cual se realizaron análisis periódicos

de los productos. Previo a la reacción, los catalizadores fueron reducidos a la misma temperatura que la que se llevó a cabo la reacción. El estudio del efecto de la temperatura de reacción se realizó utilizando un catalizador de $\text{PtSn/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$.

La conversión inicial se tomó a los 10 min. de iniciada la reacción, por cuestiones operativas de estabilidad de los flujos de entrada y salida del reactor. Los resultados de conversión inicial de n-butano (X_0), de selectividad inicial (S_0) hacia butenos y de desactivación (ΔX) a lo largo de la reacción [definida como $(X_0 - X_f) * 100 / X_0$, donde X_0 es la conversión inicial y X_f la conversión final] en función de la temperatura de reacción se condensan en las **Figuras 6.3, 6.4 y 6.5**.

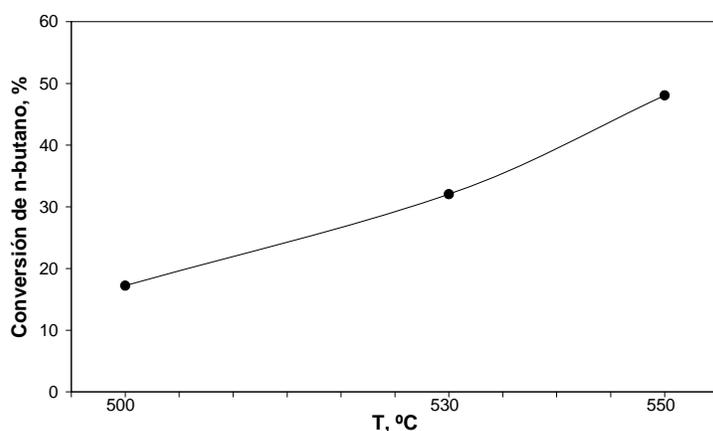


Figura 6.3: Efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión inicial de butano para el catalizador de $\text{PtSn/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$.

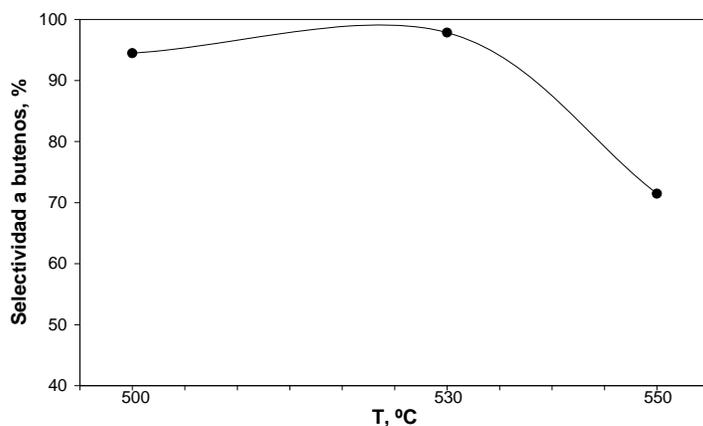


Figura 6.4: Efecto de la temperatura de reacción sobre la selectividad inicial a butenos para el catalizador de $\text{PtSn/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$.

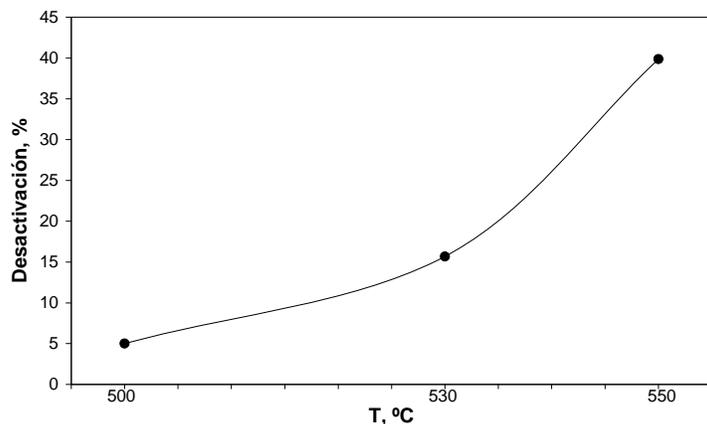


Figura 6.5: Efecto de la temperatura de reacción sobre la desactivación del catalizador de PtSn/MgAl₂O₄^{cer}.

Como puede observarse en estas figuras, la conversión inicial de n-butano aumenta al aumentar la temperatura. La selectividad inicial a butenos muestra un ligero aumento al aumentar la temperatura de 500 a 530 °C (con valores superiores a 90 %), pero luego sufre una caída importante a 550 °C (a valores de alrededor de 70 %). Esto es debido a que a este nivel de temperatura (550 °C), aumentan considerablemente tanto el craqueo como la hidrogenólisis, generándose productos livianos (alcanos de C₁ – C₃ y alquenos de C₂ y C₃). En cuanto a la desactivación, crece en forma continua desde 500 a 550 °C.

El valor de temperatura de trabajo elegido fue de 530 °C, ya que en esas condiciones el catalizador bimetalico muestra niveles de conversión inicial de n-butano interesantes, cercanos al 30 %, y al mismo tiempo la selectividad se mantiene en valores superiores al 90 %, mientras que la desactivación no es muy elevada.

Una vez seleccionadas las condiciones de reacción, sobre la base de los ensayos antes descritos, se realizó la evaluación de los catalizadores preparados mono, bi y trimetalicos soportados en los tres MgAl₂O₄ en la reacción de

deshidrogenación de n-butano tanto en flujo continuo como en el sistema de pulsos.

6.3. EVALUACION DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS EN EQUIPO CONTINUO

Los resultados de conversión de n-butano, selectividad a butenos y desactivación (ΔX , como fue definida en la parte experimental) a lo largo de 2 h de reacción para los catalizadores mono y bimetalicos soportados en los distintos $MgAl_2O_4$ se agrupan en las **Figuras 6.6, 6.7, 6.8, 6.9, 6.10 y 6.11**.

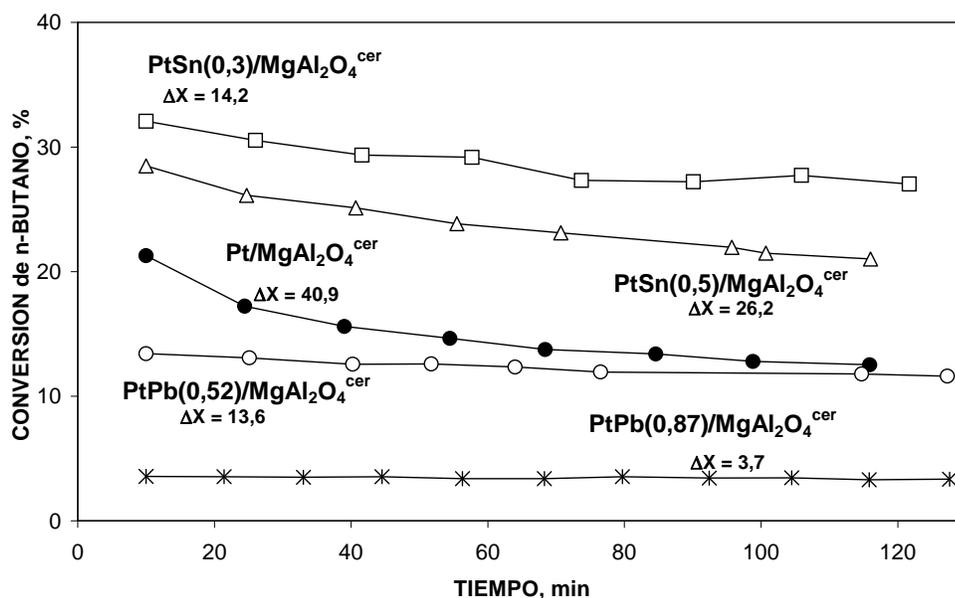


Figura 6.6: Conversión de n-butano y desactivación (ΔX) en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pt, PtSn y PtPb soportados soportados en $MgAl_2O_4$ ^{cer}.

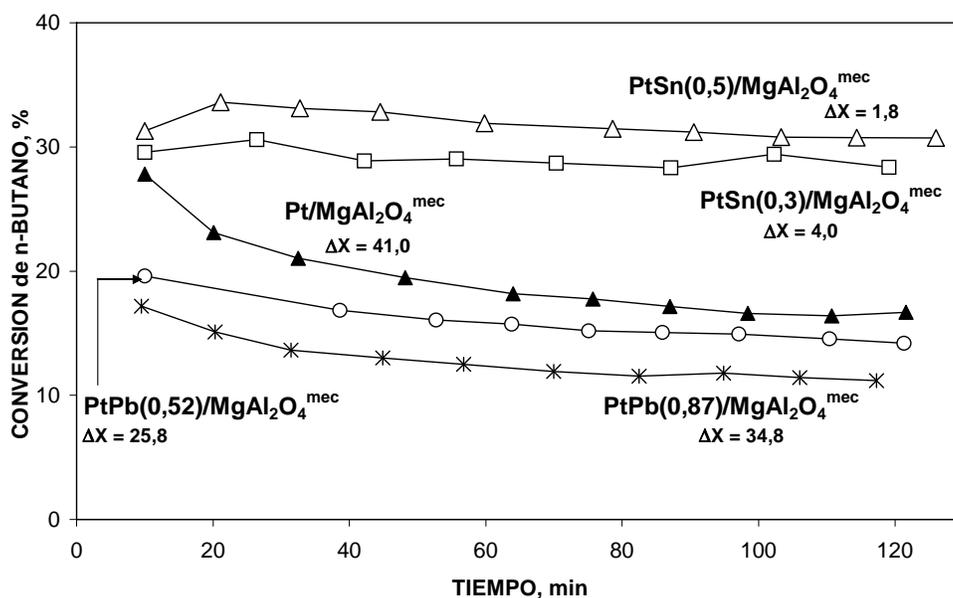


Figura 6.7: Conversión de n-butano y desactivación (ΔX) en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pt, PtSn y PtPb soportados en MgAl₂O₄^{mec}.

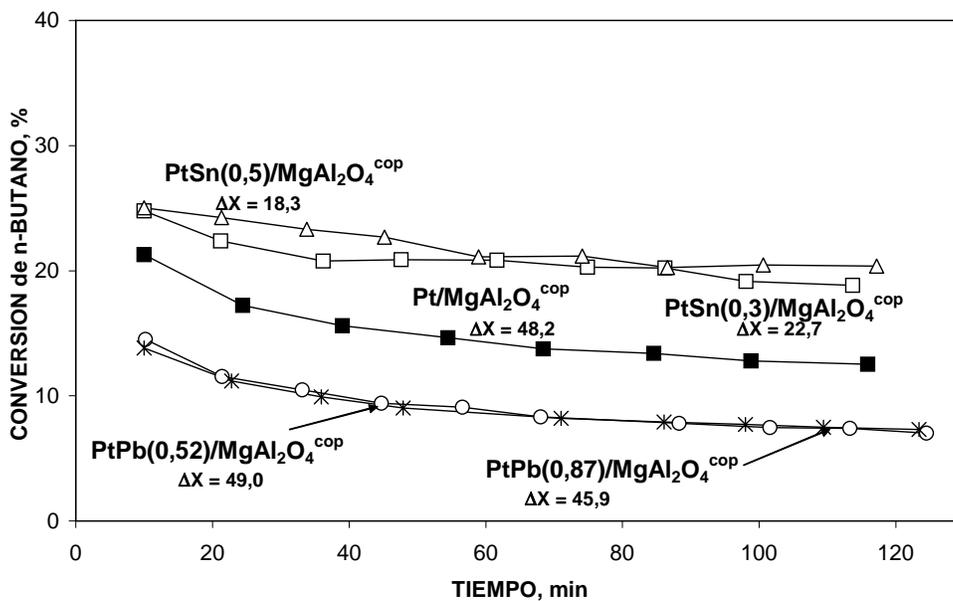


Figura 6.8: Conversión de n-butano y desactivación (ΔX) en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pt, PtSn y PtPb soportados soportados en MgAl₂O₄^{cop}.

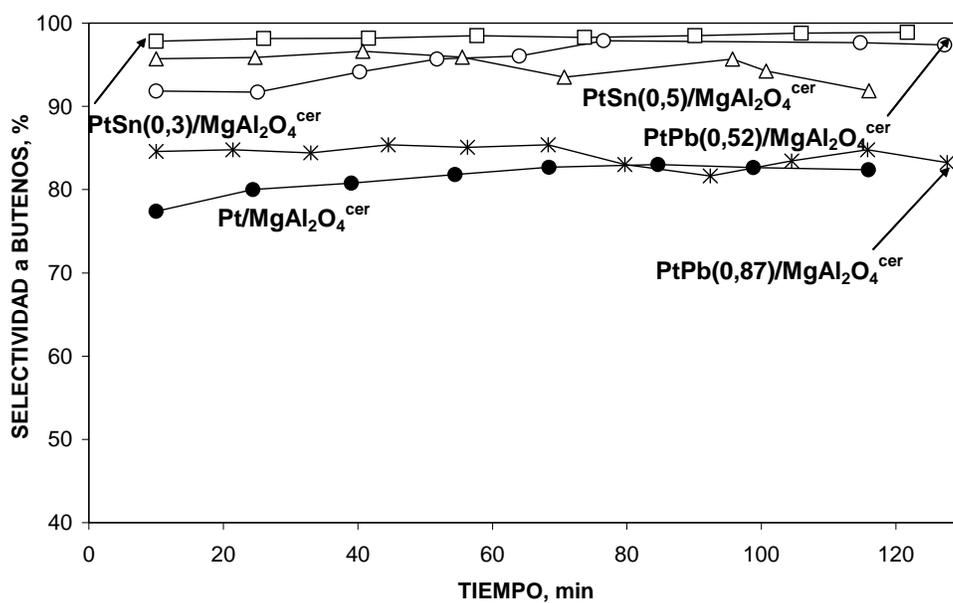


Figura 6.9: Selectividad a butenos en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pt, PtSn y PtPb soportados soportados en MgAl₂O₄^{cer}.

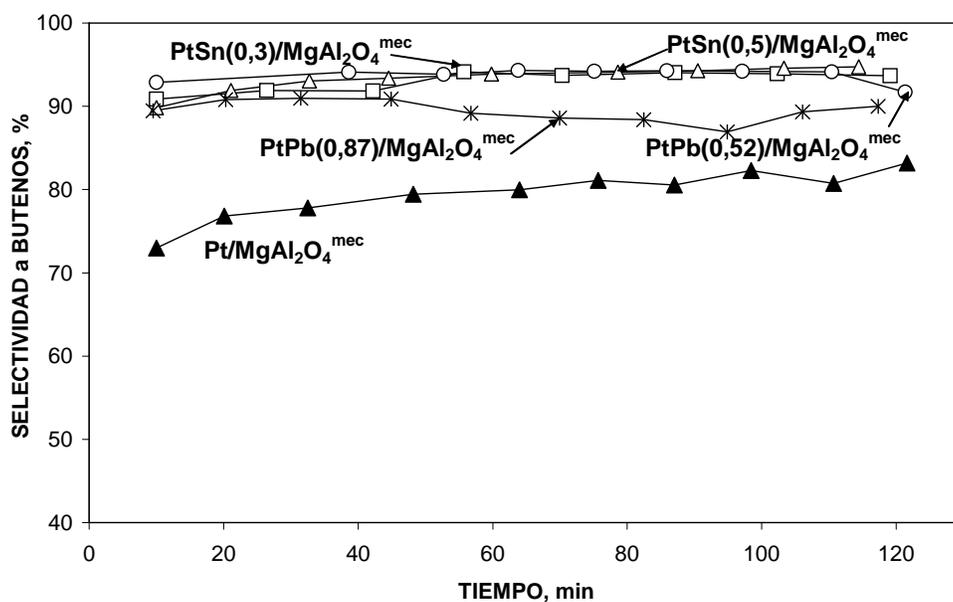


Figura 6.10: Selectividad a butenos en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pt, PtSn y PtPb soportados soportados en MgAl₂O₄^{mec}.

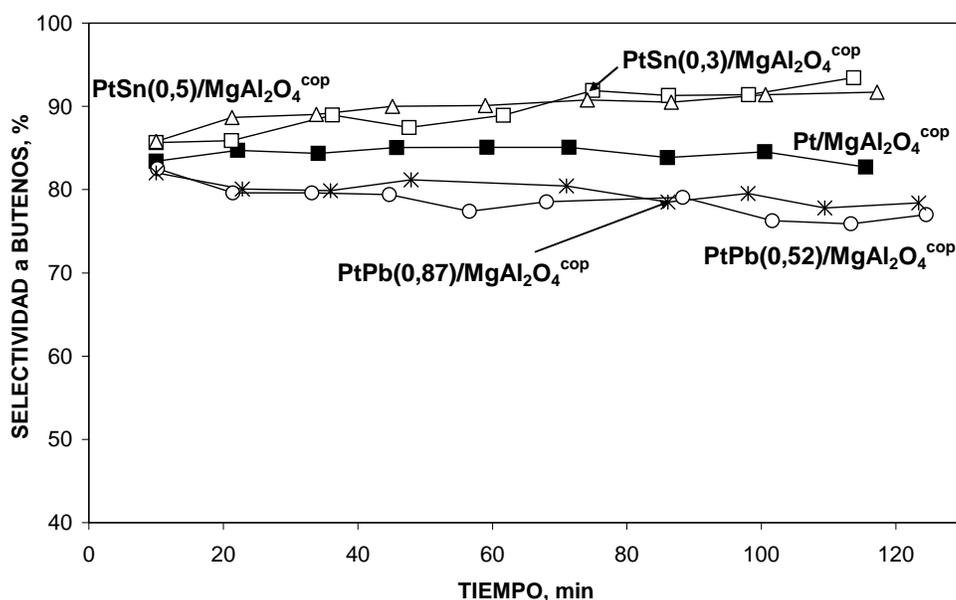


Figura 6.11: Selectividad a butenos en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pt, PtSn y PtPb soportados soportados en MgAl₂O₄^{cop}.

En las **Figuras 6.6, 6.7 y 6.8** se representa la conversión de n-butano de los catalizadores en función del tiempo de reacción. Si se comparan los tres catalizadores de Pt pueden observarse diferencias de comportamiento entre ellos. El catalizador Pt/MgAl₂O₄^{mec} presenta las conversiones inicial y final más altas, 28 % y 17 % respectivamente (Figura 6.7), mientras que el catalizador Pt/MgAl₂O₄^{cop} muestra las conversiones inicial y final más bajas, 17 % y 8 % respectivamente (Figura 6.8), mientras que el Pt/MgAl₂O₄^{cer} tiene conversiones inicial y final intermedias entre estos dos catalizadores (21 % y 13 %) (**Figura 6.6**). También hay que agregar que los parámetros de desactivación de los catalizadores de Pt soportados en MgAl₂O₄^{mec} y MgAl₂O₄^{cer} son similares (41 % y

40,9 % respectivamente), en tanto que el del catalizador $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ es un poco mayor (48 %).

En cuanto a los catalizadores bimetálicos, se puede observar que los catalizadores de PtSn soportados en las distintas espinelas tienen conversiones superiores respecto de los correspondientes catalizadores monometálicos, mientras que los bimetálicos de PtPb tienen conversiones de n-butano inferiores a las de los catalizadores de Pt. Las diferencias relativas de comportamiento de los catalizadores de PtSn según el soporte revelan que los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ tienen conversiones iniciales que van del 29 % al 32 % (**Figuras 6.6 y 6.7**), en tanto los catalizadores $\text{PtSn/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ no superan el 25 % (**Figura 6.8**). En cuanto a los catalizadores de PtPb, aquéllos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ (Figura 6.7) muestran las conversiones iniciales más altas (20% y 17 % para contenidos de Pb de 0,52 % y 0,87 % respectivamente) en comparación con los catalizadores de PtPb soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ (**Figura 6.8**) y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ (**Figura 6.6**). Relativo al contenido de promotor en los catalizadores bimetálicos, en los de PtSn no se ven diferencias significativas entre los catalizadores con contenido de Sn 0,3 % y 0,5 %. En los catalizadores de PtPb tampoco la diferencia entre los catalizadores con contenido de Pb de 0,52 % y los que tienen 0,87 % es importante, salvo en el $\text{PtPb}(0,87)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ que tiene una conversión muy baja a lo largo de toda la reacción, mucho menor que la del catalizador $\text{PtPb}(0,52)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$. En cuanto a la influencia del promotor en la desactivación catalítica, se puede decir que el agregado de Sn o Pb al catalizador de Pt disminuye la desactivación, salvo para los catalizadores PtPb soportados en

$\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, que muestran un nivel de desactivación similar al catalizador monometálico correspondiente.

La selectividad a butenos de los catalizadores a lo largo del tiempo de reacción se muestra en las **Figuras 6.9, 6.10 y 6.11**. Las selectividades iniciales de los catalizadores monometálicos van desde 73 % para el $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ (**Figura 6.10**) al 83 % para el $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ (**Figura 6.11**) siendo del 77 % para el $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ (**Figura 6.9**). Las selectividades a butenos finales son muy similares en los tres catalizadores monometálicos, de alrededor del 83 %. El agregado de Sn a los catalizadores de Pt aumenta significativamente la selectividad a butenos. En los catalizadores $\text{PtSn/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ las selectividades iniciales son de alrededor de 86 %, y las selectividades finales son de 92 - 93 % (**Figura 6.11**). En los catalizadores de PtSn soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ las selectividades iniciales son de 96 - 97 %, y las finales de 92 - 98 % (**Figura 6.9**). Por último para los catalizadores $\text{PtSn/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, las selectividades iniciales a butenos son de 90 - 91 %, y las selectividades finales son de 94 - 95 % (**Figura 6.10**). Como puede apreciarse, en los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ la selectividad a butenos se mantiene por encima del 90 % durante todo el tiempo de reacción. Por otro lado la influencia del Pb en la selectividad de los catalizadores de Pt fue dispar, en los catalizadores bimetálicos PtPb soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, las selectividades a butenos iniciales y finales fueron menores a las del catalizador de Pt (**Figura 6.11**). Por otro lado, en los catalizadores de PtPb soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, se observó que el $\text{PtPb}(0,52)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ mostró alta selectividad, similar a las de los catalizadores $\text{PtSn/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, mientras que el catalizador $\text{PtPb}(0,87)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$

tuvo una selectividad cercana a la del catalizador monometálico (**Figura 6.9**). Finalmente, los catalizadores PtPb soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ presentaron selectividades altas, mayores al del catalizador de Pt y cercanas a las de los catalizadores de PtSn (**Figura 6.10**).

En conclusión, los resultados de la deshidrogenación de n-butano en reactor continuo de los catalizadores bimetálicos, muestran que el agregado de Sn mejora tanto la conversión de n-butano, como la selectividad a butenos de los catalizadores de Pt. En cambio, el desempeño catalítico de los catalizadores de PtPb en esta reacción es mediocre, ya que todos presentan una actividad inferior a la de los correspondientes catalizadores monometálicos y la selectividad no tiene una tendencia definida. En cuanto al efecto del soporte, los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ tienen mejor performance catalítica que aquellos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, aunque las diferencias no son muy marcadas.

Los resultados de la evaluación de los catalizadores bimetálicos en la deshidrogenación de n-butano en flujo continuo, mostraron que los catalizadores de PtSn tienen una buena performance catalítica en esta reacción a diferencia de los catalizadores de PtPb, por esta razón se eligió al Sn como promotor de los catalizadores de Pt, y los catalizadores trimetálicos se prepararon a partir de los catalizadores de PtSn por la adición de In ó Ga. En cuanto al contenido de Sn, se optó por el menor (0,3 %), ya que los catalizadores bimetálicos con 0,3 % y 0,5 % de Sn no mostraron diferencias significativas en conversión y selectividad en la deshidrogenación de n-butano.

6.4. EVALUACION DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS EN EQUIPO DE PULSOS

En los ensayos en el equipo de pulsos se inyectaron 10 pulsos de n-butano, analizándose luego de cada pulso los productos de la reacción. Se estudió la evolución de la actividad, selectividad y retención de carbón con los diferentes pulsos inyectados para los catalizadores de Pt y PtSn evaluados (los catalizadores de PtPb no se evaluaron en esta experiencia por su mediocre comportamiento en el ensayo continuo). Los resultados de conversión de n-butano se muestran en la **Tabla 6.1**, los resultados de selectividad se pueden observar en las **Figuras 6.12**, **6.13** y **6.14**, y los de retención de carbón en las **Figuras 6.15**, **6.16** y **6.17**.

Tabla 6.1: conversión de n-butano para los tres primeros pulsos inyectados a los catalizadores monometÁLicos de Pt y bimetÁLicos de PtSn soportados sobre $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$.

Catalizador	$\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$			$\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$			$\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$		
	Número de Pulso			Número de Pulso			Número de Pulso		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
<i>Pt/MgAl₂O₄</i>	84	84	54	94	77	66	80	58	46
<i>PtSn(0,3)/MgAl₂O₄</i>	71	71	71	80	73	69	96	88	86
<i>PtSn(0,5)/MgAl₂O₄</i>	66	66	60	72	71	68	92	83	80

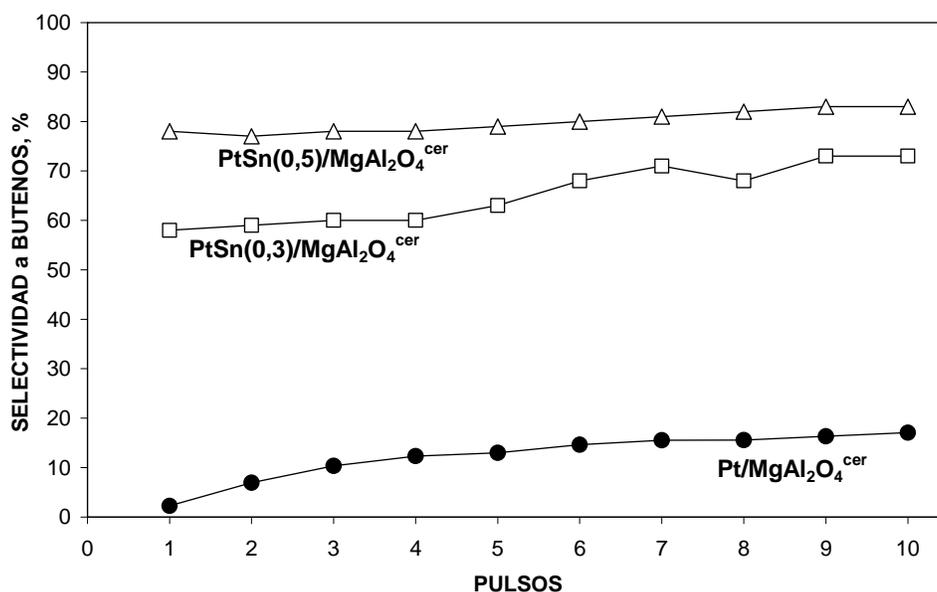


Figura 6.12: Selectividad a butenos en función del número de pulsos inyectados para los catalizadores de Pt y PtSn soportados en MgAl₂O₄^{cer}.

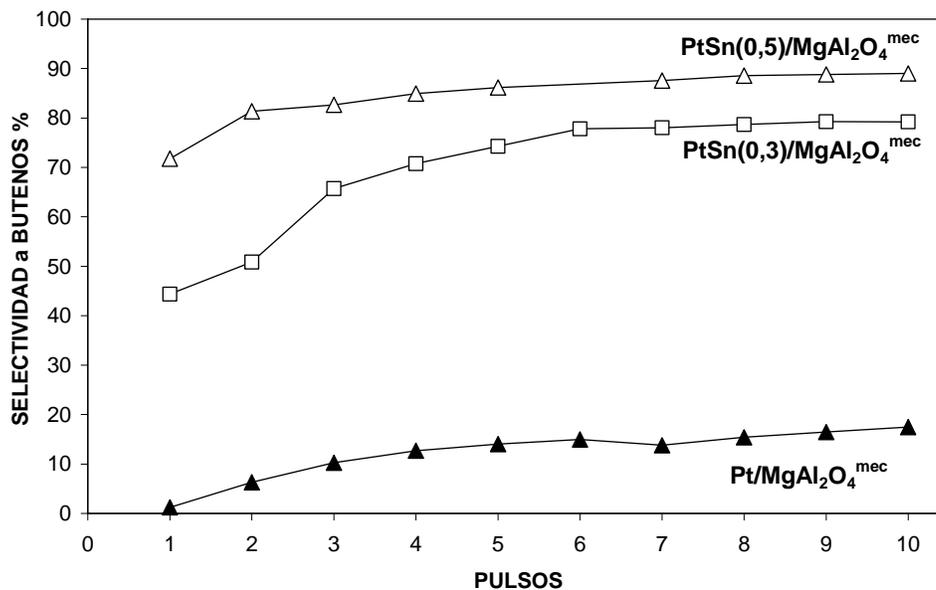


Figura 6.13: Selectividad a butenos en función del número de pulsos inyectados para los catalizadores de Pt y PtSn soportados en MgAl₂O₄^{mec}.

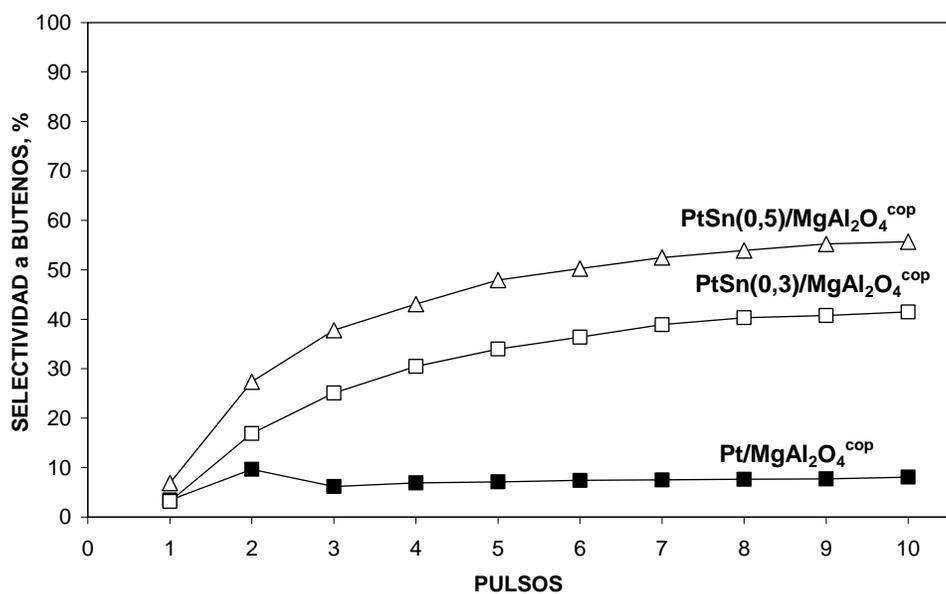


Figura 6.14: Selectividad a butenos en función del número de pulsos inyectados para los catalizadores de Pt y PtSn soportados en MgAl₂O₄^{cop}.

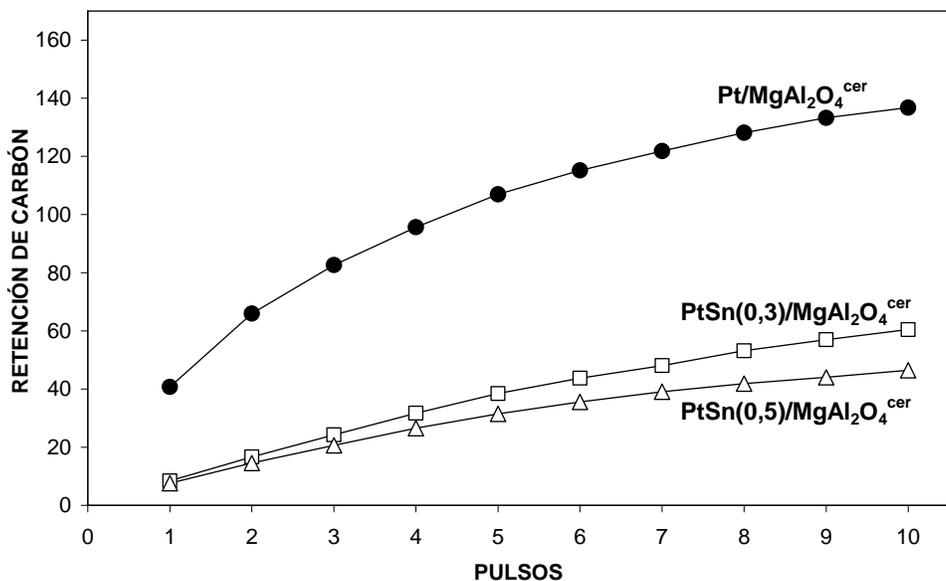


Figura 6.15: Retención de carbón de los diferentes catalizadores de Pt y PtSn soportados en MgAl₂O₄^{cer}.

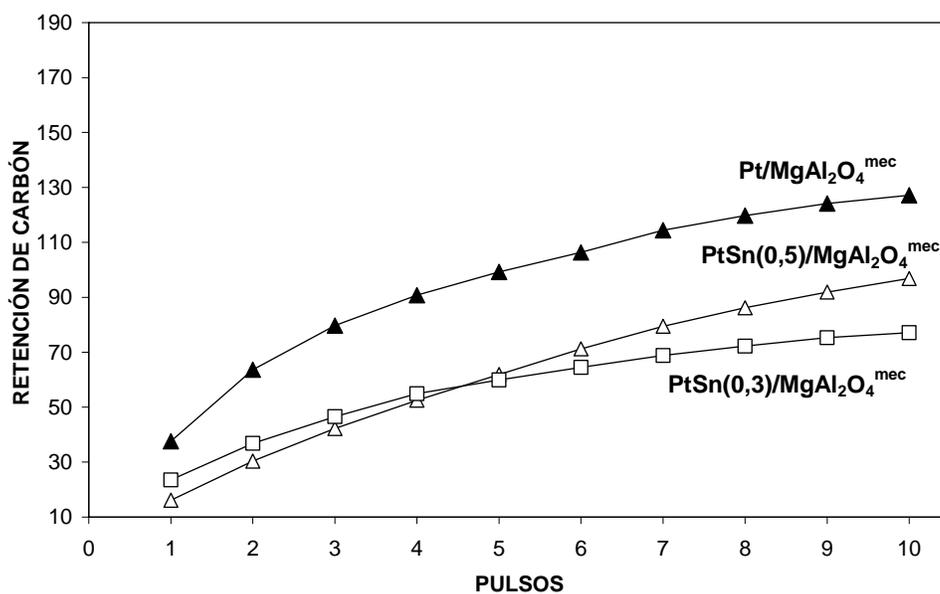


Figura 6.16: Retención de carbón de los diferentes catalizadores de Pt y PtSn soportados en MgAl₂O₄^{mec}.

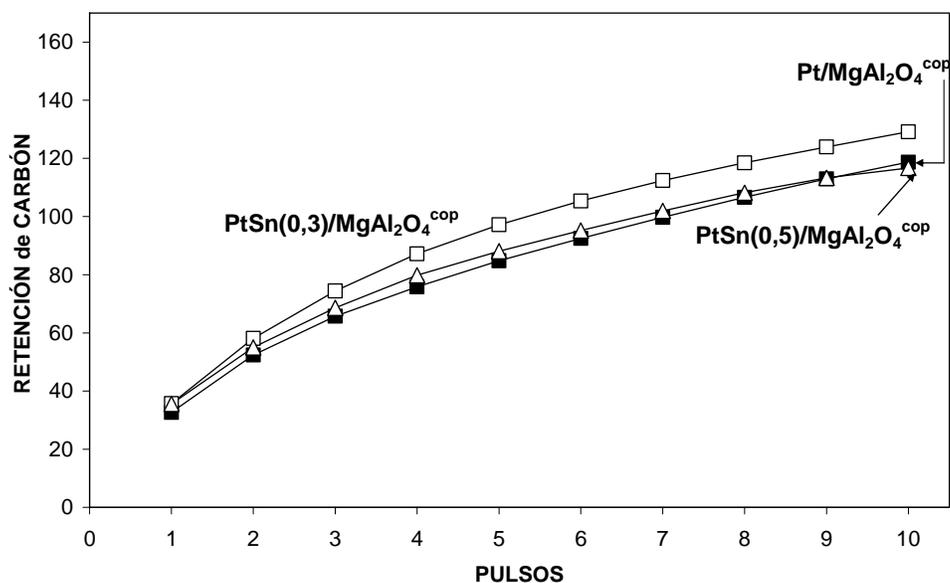


Figura 6.17: Retención de carbón de los diferentes catalizadores de Pt y PtSn soportados en MgAl₂O₄^{cop}.

Como puede observarse en la **Tabla 6.1** los tres catalizadores monometálicos comienzan con elevada conversión, entre 80 % y 94 %, pero la conversión cae alrededor de 30 puntos en los primeros tres pulsos. Esa elevada conversión en los primeros pulsos es el producto de reacciones de hidrogenólisis, es decir producción de livianos de $C_1 - C_3$, ya que como se puede ver en las **Figuras 6.12, 6.13 y 6.14** la selectividad a butenos en los primeros pulsos de los catalizadores de Pt es muy baja. La retención de carbón en los primeros pulsos de los catalizadores monometálicos también es alta, este carbón se forma en los sitios de Pt de estructura similar que la necesaria para las reacciones de hidrogenólisis, es por ello que en las primeras etapas de reacción, esta deposición de coque envenena parcialmente los sitios hidrogenolíticos, y por ello la selectividad deshidrogenante aumenta con el número de pulsos, alcanzando después los valores obtenidos en la reacción en flujo continuo.

En los catalizadores bimetálicos soportados en $MgAl_2O_4^{cer}$ y $MgAl_2O_4^{mec}$ la conversión inicial es más baja que la del monometálico correspondiente, además la disminución de conversión al cabo de los tres pulsos es de pocos puntos (11% como máximo) (ver **Tabla 6.1**), y correspondientemente la selectividad a butenos es más elevada que la de los correspondientes monometálicos, tal como puede observarse en las **Figuras 6.12 y 6.13**. Es decir, que estos catalizadores inicialmente tendrían menos sitios hidrogenolíticos que los monometálicos, y por lo tanto la retención de carbón es menor (**Figuras 6.15 y 6.16**).

En los catalizadores de PtSn soportados en $MgAl_2O_4^{cop}$, la conversión inicial de ambos catalizadores bimetálicos es superior a la del monometálico

correspondiente, pero la caída de conversión (entre 10 y 12 puntos) es mucho menor que en este último (34 puntos) (ver **Tabla 6.1**). La selectividad del primer pulso de estos catalizadores de PtSn es igual a la del catalizador de Pt (**Figura 6.14**), pero luego sube pronunciadamente despegándose de la baja selectividad del monometálico. Por otra parte, la retención de carbón de los catalizadores bimetalicos es similar a la del catalizador monometálico (**Fig. 6.17**). Esto significa que en los catalizadores de PtSn frescos habría abundantes sitios hidrogenolíticos, que se envenenan muy rápidamente con 2 ó 3 pulsos de n-butano, aumentando entonces la selectividad a butenos en detrimento de los productos livianos. Esto muestra una diferencia con el comportamiento de los catalizadores de PtSn soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, que luego se traduce en su comportamiento en la reacción en flujo continuo, donde los catalizadores de PtSn soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ tienen selectividades iniciales a butenos superiores al 90 %, alcanzando valores del 95 – 98 %, mientras que los catalizadores $\text{PtSn/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, muestran selectividades iniciales a butenos de alrededor de 86 %, alcanzando valores finales del 92 - 93 %.

6.5. EVALUACION DE LOS CATALIZADORES TRIMETÁLICOS EN EQUIPO CONTINUO

Los resultados de conversión de n-butano, selectividad a butenos y desactivación (ΔX) a lo largo de 2 h de reacción para los catalizadores trimetalicos

de PtSnIn y PtSnGa soportados en los distintos MgAl_2O_4 , y su comparación con los correspondientes catalizadores de Pt y PtSn se agrupan en las **Figuras 6.18, 6.19, 6.20, 6.21, 6.22 y 6.23.**

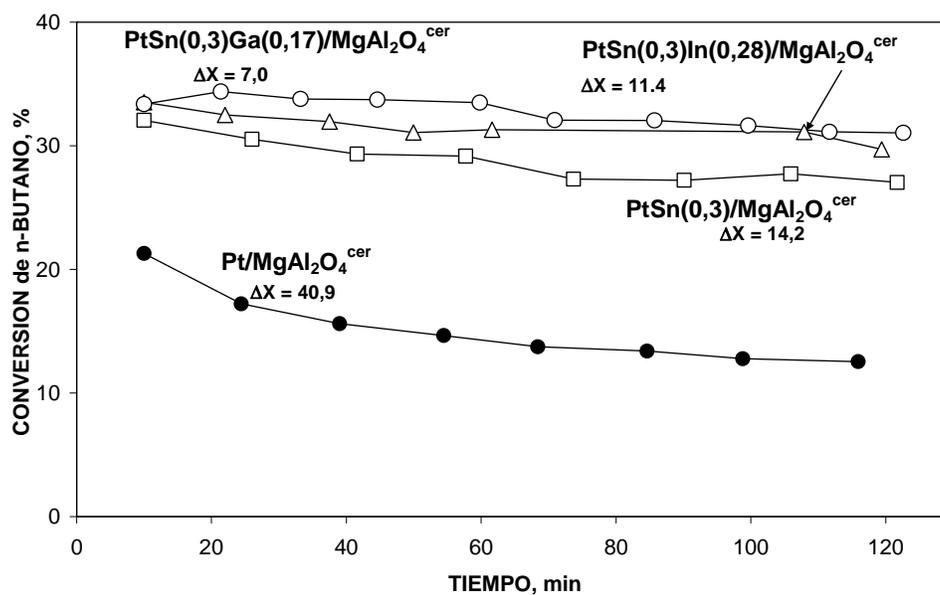


Figura 6.18: Conversión de n-butano y desactivación (ΔX) en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$.

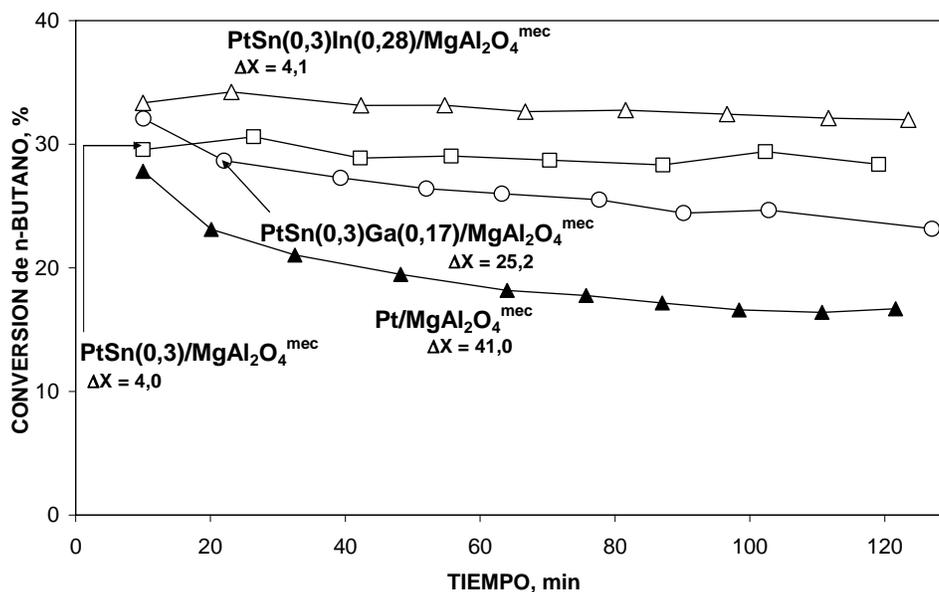


Figura 6.19: Conversión de n-butano y desactivación (ΔX) en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$.

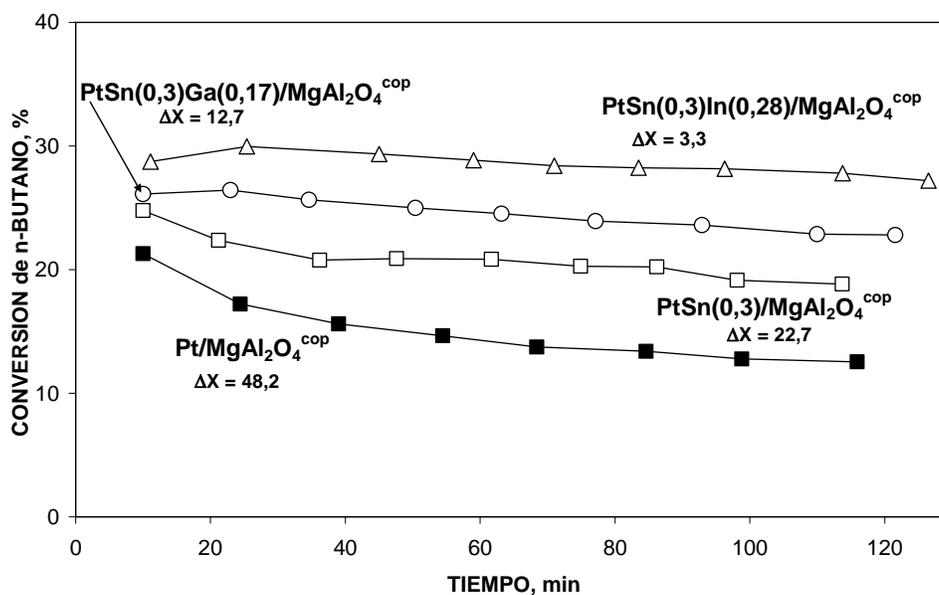


Figura 6.20: Conversión de n-butano y desactivación (ΔX) en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$.

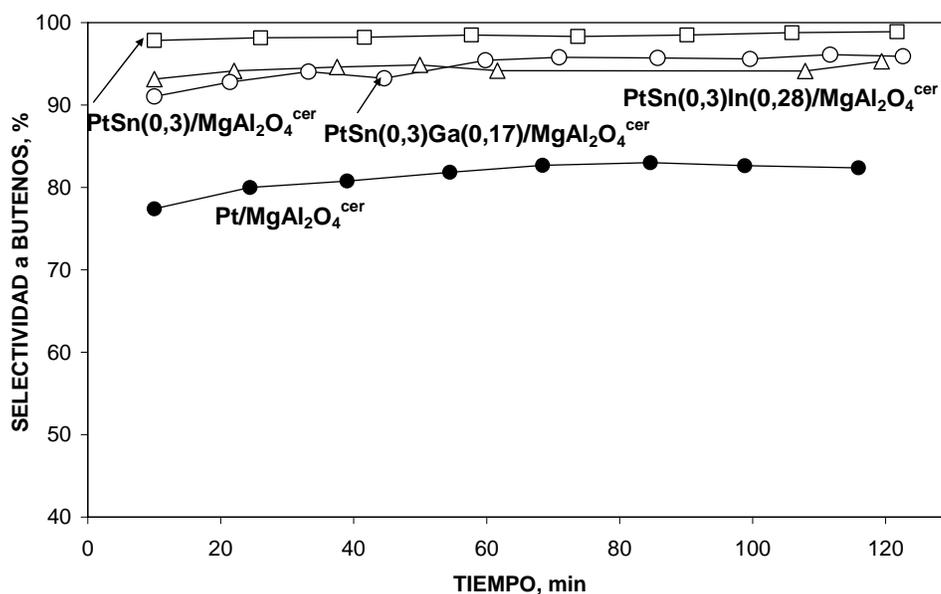


Figura 6.21: Selectividad a butenos en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$.

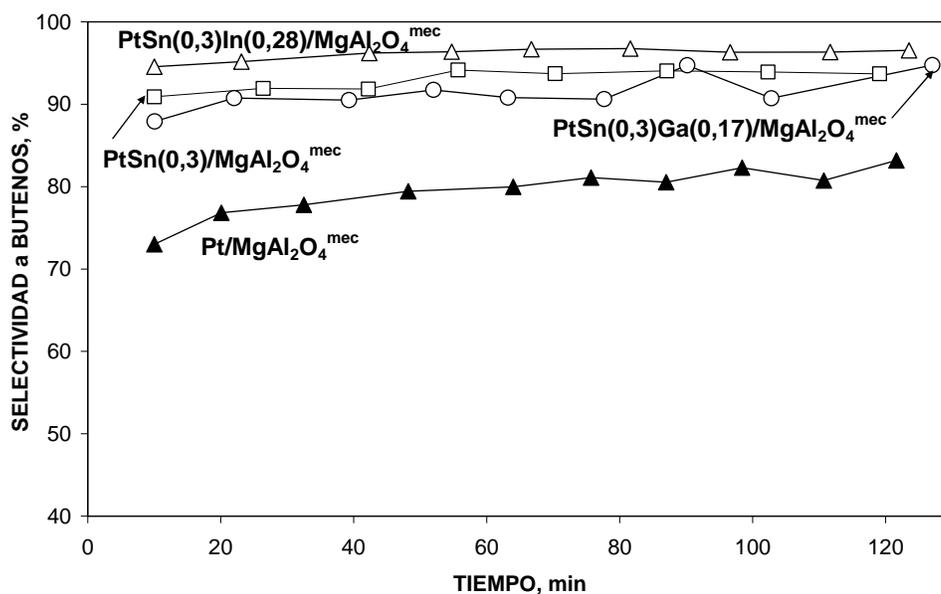


Figura 6.22: Selectividad a butenos en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$.

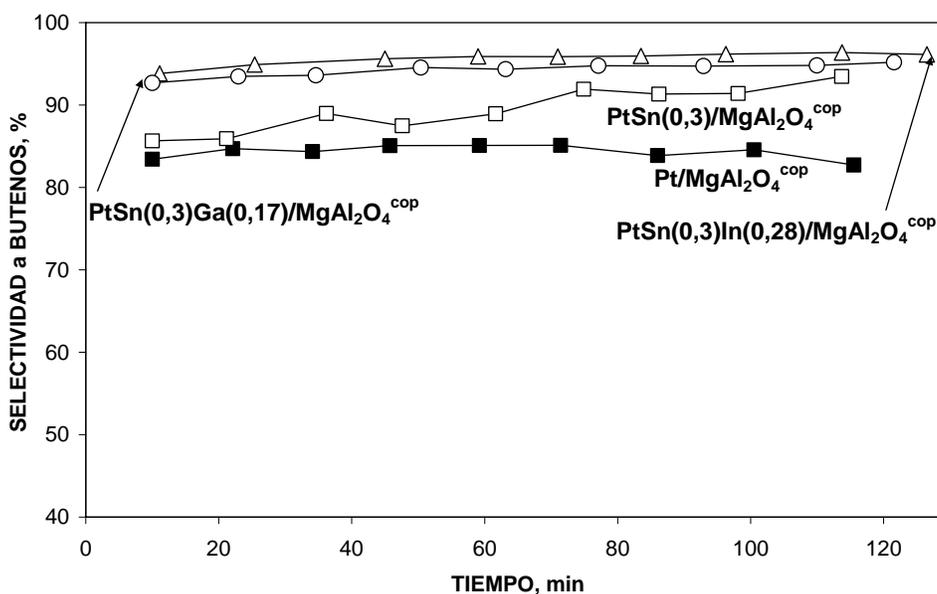


Figura 6.23: Selectividad a butenos en función del tiempo de reacción para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados soportados en MgAl₂O₄^{cop}.

Como se puede observar en las **Figuras 6.18, 6.19 y 6.20** la conversión inicial de n-butano de los catalizadores trimetálicos es un poco mayor que la de los catalizadores bimetálicos y esa diferencia se mantiene a lo largo de las 2 h de reacción, salvo para el catalizador PtSnGa/MgAl₂O₄^{mec} (**Figura 6.19**) que se encuentra un poco por debajo de la conversión del PtSn/MgAl₂O₄^{mec} luego del punto inicial. La mayor diferencia entre el catalizador de PtSn y los catalizadores trimetálicos puede apreciarse en los catalizadores soportados en MgAl₂O₄^{cop} (**Figura 6.20**). La conversión de los catalizadores trimetálicos con Ga es inferior a la de los catalizadores con In, salvo en los catalizadores trimetálicos soportados en MgAl₂O₄^{cer}, donde hay poca diferencia en conversión entre los catalizadores PtSnIn y PtSnGa. En cuanto a la desactivación (ΔX) en los catalizadores trimetálicos, en general es menor que la de los correspondientes catalizadores de

PtSn, a excepción hecha del catalizador PtSn(0,3)/MgAl₂O₄^{mec}, que tiene un ΔX muy bajo (4,0 %) y los correspondientes trimetálicos presentan un ΔX un poco mayor (**Figura 6.19**). El análisis de la influencia de los promotores In y Ga en la desactivación catalítica, arroja como resultado que los catalizadores trimetálicos con Ga soportados en MgAl₂O₄^{mec} y MgAl₂O₄^{cop} tienen un ΔX 4 a 6 veces mayor que los catalizadores respectivos con In, mientras que los catalizadores PSnIn/MgAl₂O₄^{cer} y PSnGa/MgAl₂O₄^{cer} tienen una desactivación similar.

La selectividad a butenos de los diferentes catalizadores se presenta en las **Figuras 6.21, 6.22 y 6.23**. Puede observarse que la selectividad a butenos de los catalizadores bimetálicos y trimetálicos es semejante. En cuanto a la influencia de los promotores In y Ga sobre la selectividad a butenos, hay que destacar que los tres catalizadores de PtSnIn muestran selectividades iniciales (94 – 95 %) ligeramente superiores a la de los catalizadores con Ga (88 - 93 %), mientras que sus selectividad finales son similares (95 - 97 %).

En conclusión puede decirse que los resultados de deshidrogenación de n-butano muestran una ligera mejora de las propiedades catalíticas por el agregado de In ó Ga a los catalizadores de PtSn, la cual es mucho menor que la observada por la adición de Sn a los catalizadores de Pt. Se puede decir que en general todos los catalizadores trimetálicos mostraron muy buena performance catalítica en esta reacción de deshidrogenación, con una ligera superioridad de los catalizadores con In sobre los de Ga.

6.6. EVALUACION DE LOS CATALIZADORES TRIMETÁLICOS EN EQUIPO DE PULSOS

Se estudió la evolución de la actividad, selectividad y retención de carbón con los diferentes pulsos de n-butano inyectados para los catalizadores trimetálicos de PtSnIn y PtSnGa soportados en los distintos $MgAl_2O_4$, comparándolos con los catalizadores de Pt y PtSn correspondientes. Los resultados de conversión de n-butano se muestran en la **Tabla 6.2**, la selectividad a butenos en las **Figuras 6.24, 6.25, 6.26**, y la retención de carbón se puede observar en las **Figuras 6.27, 6.28 y 6.29**.

Tabla 6.2: Conversión de n-butano para los tres primeros pulsos inyectados a los catalizadores de Pt, de PtSn, de PtSnIn y de PtSnGa soportados sobre $MgAl_2O_4^{cer}$, $MgAl_2O_4^{cop}$ y $MgAl_2O_4^{mec}$.

<i>Catalizador</i>	<i>MgAl₂O₄^{cer}</i>			<i>MgAl₂O₄^{mec}</i>			<i>MgAl₂O₄^{cop}</i>		
	<i>Número de Pulso</i>			<i>Número de Pulso</i>			<i>Número de Pulso</i>		
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
<i>Pt/MgAl₂O₄</i>	84	84	54	94	77	66	80	58	46
<i>PtSn(0,3)/MgAl₂O₄</i>	71	71	71	80	73	69	96	88	86
<i>PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄</i>	78	76	74	72	65	59	72	71	70
<i>PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄</i>	76	71	64	61	51	40	70	65	61

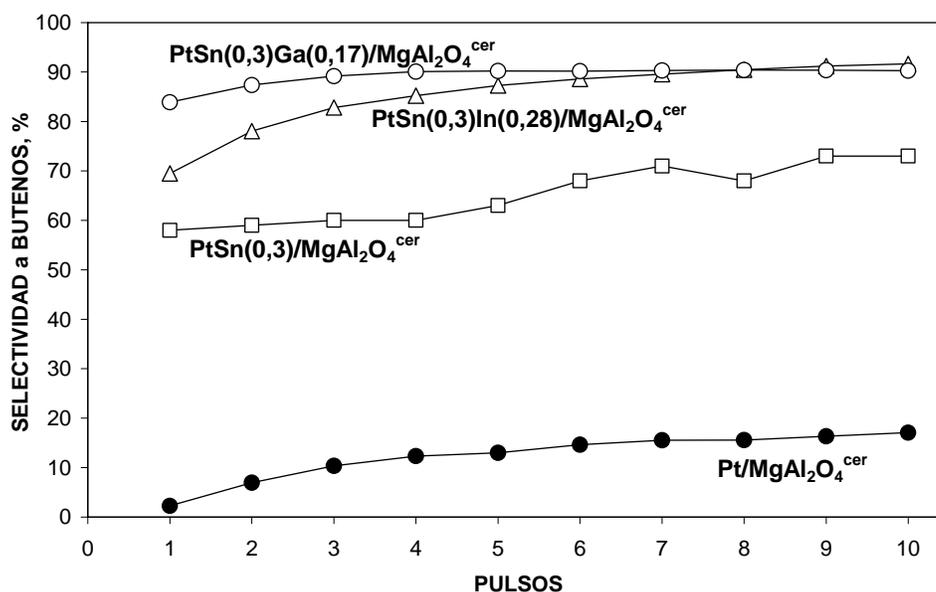


Figura 6.24: Selectividad a butenos en función del número de pulsos inyectados para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados en MgAl₂O₄^{cer}.

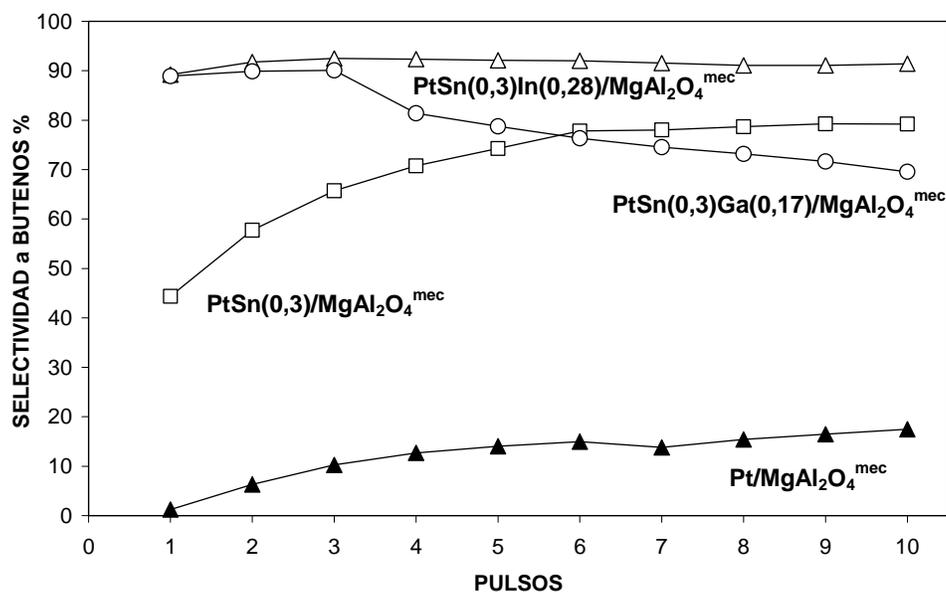


Figura 6.25: Selectividad a butenos en función del número de pulsos inyectados para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados en MgAl₂O₄^{mec}.

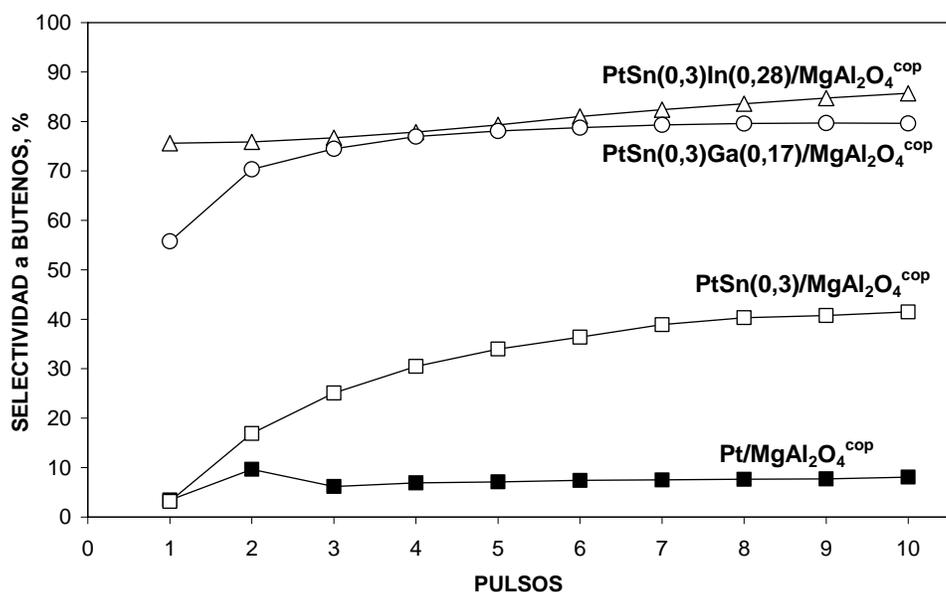


Figura 6.26: Selectividad a butenos en función del número de pulsos inyectados para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados en MgAl₂O₄^{cop}.

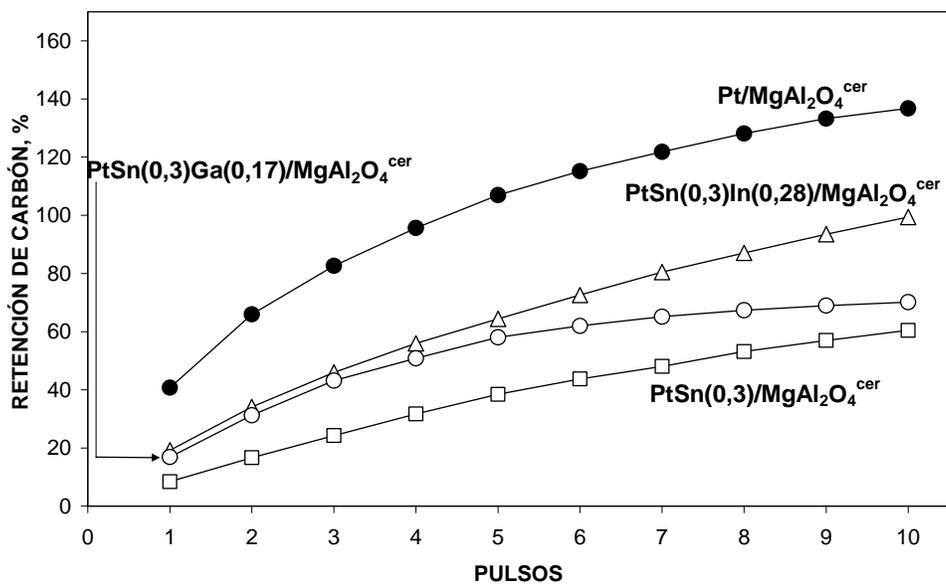


Figura 6.27: Retención de carbón en función del número de pulsos inyectados para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados en MgAl₂O₄^{cer}.

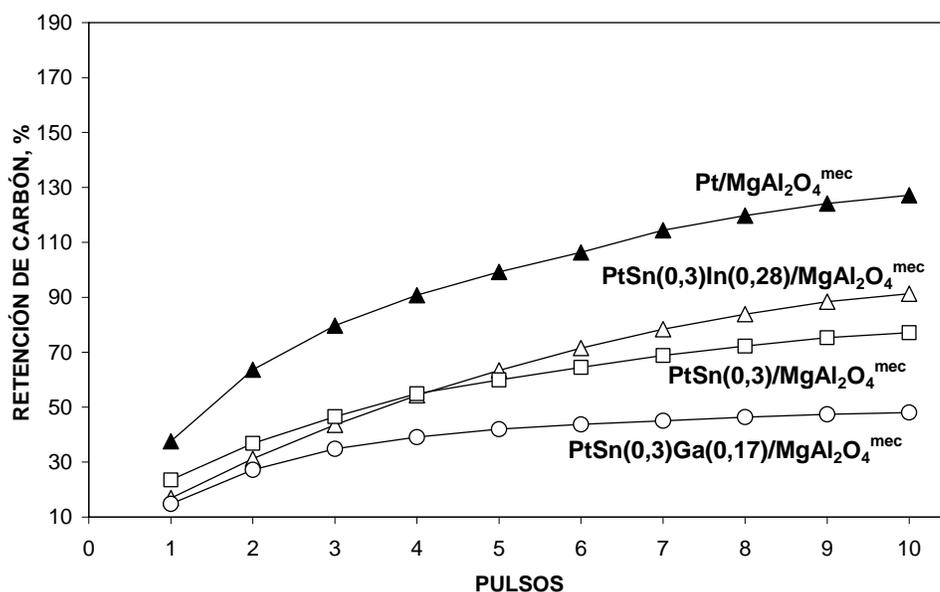


Figura 6.28: Retención de carbón en función del número de pulsos inyectados para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados en MgAl₂O₄^{mec}.

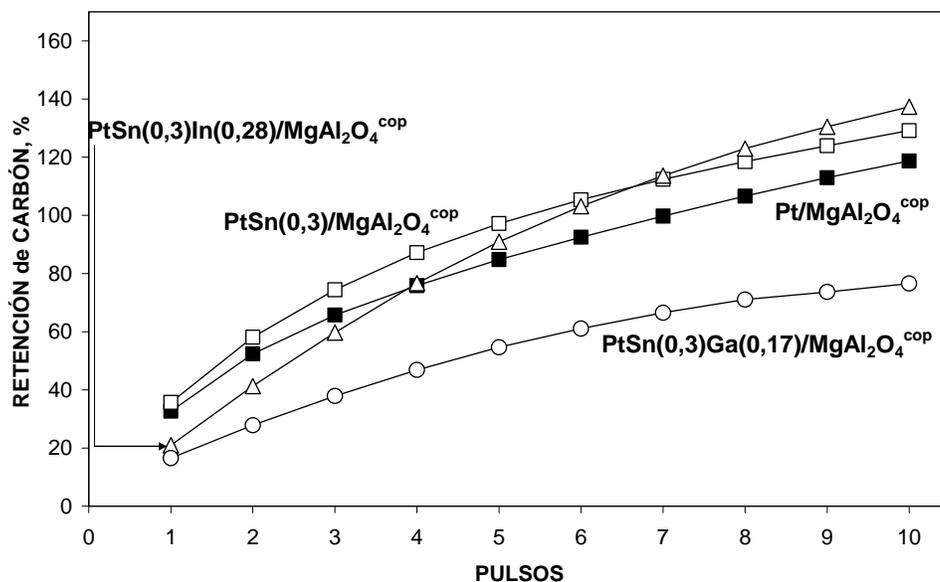


Figura 6.29: Retención de carbón en función del número de pulsos inyectados para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados en MgAl₂O₄^{cop}.

Como puede observarse en la **Tabla 6.2** los catalizadores trimetálicos presentan en general menor conversión de n-butano en el primer pulso que los catalizadores monometálicos y también sufren una menor caída de conversión al tercer pulso que éstos. Si se comparan los catalizadores trimetálicos con los bimetalicos correspondientes, se observa que el descenso de conversión en los tres primeros pulsos es algo mayor en los catalizadores trimetálicos que en el correspondiente bimetalico, salvo para los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, donde ambos trimetálicos presentan caídas de conversión un poco menores que el catalizador de PtSn (ver **Tabla 6.2**).

En cuanto a la selectividad a butenos, los catalizadores trimetálicos son más selectivos que los correspondientes bimetalicos, y mucho más selectivos que los monometálicos respectivos. La alta selectividad de los catalizadores trimetálicos, aún en el primer pulso, indican que la fase metálica fresca en los catalizadores trimetálicos tiene muy pocos sitios hidrogenolíticos.

En relación a la retención de carbón de los catalizadores trimetálicos, es baja para todos ellos, a excepción del $\text{PtSnIn/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, que presenta una retención de carbón similar al catalizador de PtSn y al monometálico correspondientes.

Como conclusión de estos resultados de pulsos de n-butano puede decirse que la introducción en los catalizadores de un tercer promotor metálico (In o Ga) provoca un descenso en la cantidad de sitios hidrogenolíticos de la fase metálica fresca, aumentando la selectividad deshidrogenante aún en los primeros instantes de la reacción.

6.7. EXPERIMENTOS DE OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LOS CATALIZADORES ENSAYADOS EN LA REACCIÓN EN FLUJO CONTINUO

6.7.1. Introducción

Uno de los requisitos más importantes de los catalizadores utilizados industrialmente es la estabilidad de sus propiedades a lo largo de los ciclos catalíticos. Los catalizadores para deshidrogenación tienden a desactivarse por deposición de carbón debido a las altas temperaturas necesarias para esta reacción, por ello es importante hallar formulaciones catalíticas que reduzcan la formación de carbón sobre los catalizadores. Los estudios de oxidación a temperatura programada (OTP) con técnicas gravimétricas de los catalizadores ensayados en la reacción permiten estudiar la cantidad de carbón depositado en los mismos, y las curvas de derivada del contenido de carbón en función de la temperatura posibilitan el análisis de la naturaleza de los depósitos carbonosos formados, como por ejemplo coque depositado sobre el metal o sobre el soporte, o sobre la interfase metal-soporte ^{7, 26, 27}.

6.7.2. Experimental

Se eligieron catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa ensayados durante 2 h en la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo.

Los contenidos de carbón de los catalizadores se determinaron por una técnica termogravimétrica (TGA). Las experiencias se realizaron en un equipo

SDTA Mettler STARE. Las muestras coqueadas y las frescas (usadas como referencia) se estabilizaron en una corriente de N_2 a 250 °C antes de la oxidación, la cual se llevó a cabo con flujo de aire con un caudal de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y con una velocidad de calentamiento $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde 250 °C hasta 600 °C. Para los ensayos se usaron 10 mg de muestra.

6.7.3 Resultados y discusión

En la **Tabla 6.3** se muestran los resultados de contenido de carbón de los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa ensayados en la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo, y en las **Figuras 6.31** y **6.32** se pueden observar las curvas de derivada del contenido de coque para los catalizadores soportados en $MgAl_2O_4^{cop}$ y $MgAl_2O_4^{mec}$.

Tabla 6.3: Resultados de contenido de carbón de los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados en $MgAl_2O_4^{cer}$, $MgAl_2O_4^{mec}$ y $MgAl_2O_4^{cop}$ ensayados en la reacción de deshidrogenación de n-butano.

Catalizador	Contenido de Carbón (%)		
	$MgAl_2O_4^{cer}$	$MgAl_2O_4^{mec}$	$MgAl_2O_4^{cop}$
<i>Pt/MgAl₂O₄</i>	1,1	2,8	4,2
<i>PtSn(0,3)/MgAl₂O₄</i>	0,1	2,3	3,5
<i>PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄</i>	<0,1	2,1	1,8
<i>PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄</i>	<0,1	2,5	2,0

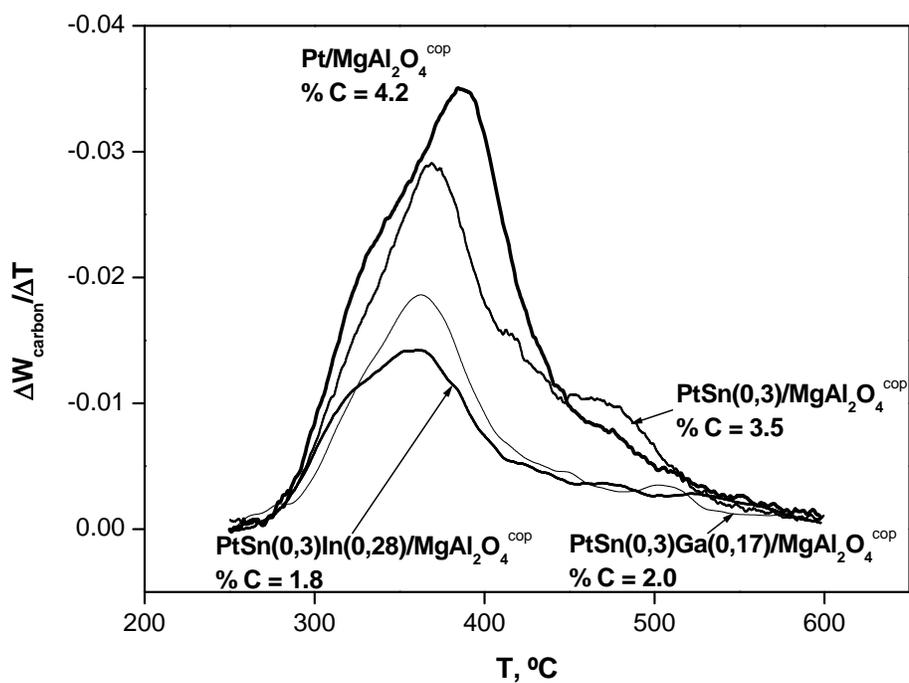


Figura 6.30: Derivada del contenido de carbón en función de la temperatura para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ ensayados en la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo.

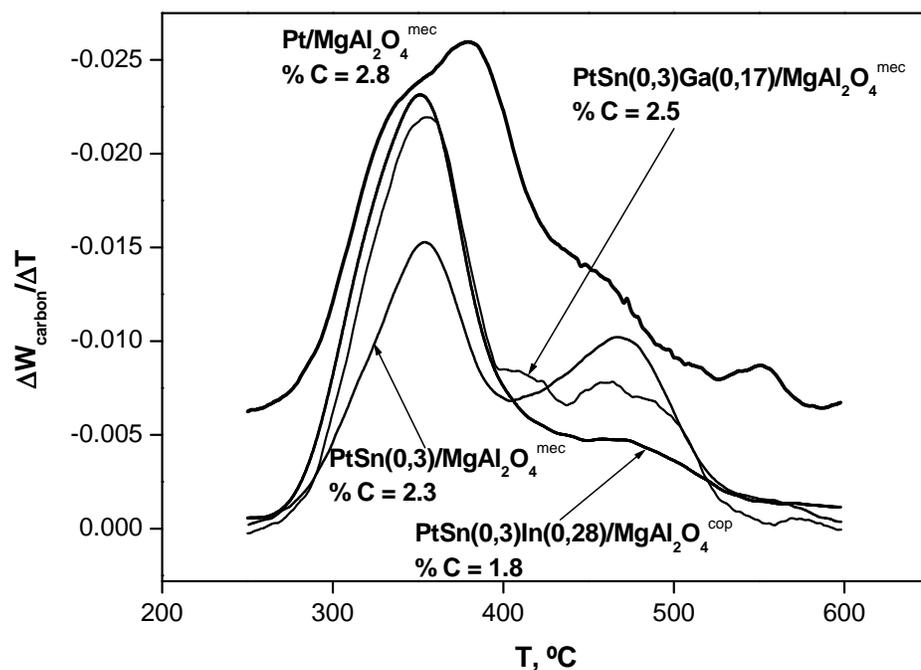


Figura 6.31: Derivada del contenido de carbón en función de la temperatura para los catalizadores de Pt, PtSn, PtSnIn y PtSnGa soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ ensayados en la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo.

Como puede observarse en la **Tabla 6.3** el contenido de carbón de los catalizadores monometálicos es superior al de los bimetálicos y éstos son mayores que los de los correspondientes trimetálicos (salvo para el catalizador $\text{PtSnGa}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$), indicando que a medida que se agregan promotores metálicos al Pt disminuyen los sitios formadores de coque en la fase metálica. Por otro lado, la cantidad de carbón formado depende en cierta forma del soporte, ya que los catalizadores monometálicos y bimetálicos de PtSn soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ retienen más carbón que los catalizadores respectivos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$. Sin embargo, los catalizadores de PtSnIn y PtSnGa soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, retienen cantidades similares de carbón

(**Tabla 6.2**), y hay que destacar que los catalizadores trimetálicos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ tienen una muy baja deposición de coque durante la reacción como se aprecia en la **Tabla 6.2**.

Las **Figuras 6.30** y **6.31** muestran las derivadas del contenido de carbón en función de la temperatura para los catalizadores mono, bi y trimetálicos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$. Como puede observarse en ambas figuras a medida que se agregan promotores metálicos al Pt, el pico principal de quemado del carbón, se desplaza a menores temperaturas (**Figuras 6.30** y **6.31**). En el catalizador $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, el pico de quemado del coque se ubica a 388 °C (**Figura 6.30**), al agregar Sn al catalizador de Pt, el pico principal de quemado se desplaza a 366 °C, apareciendo un pequeño hombro a 450 – 470 °C. El posterior agregado de In o Ga al catalizador bimetalico hace que el pico principal de quemado de carbón se ubique en aproximadamente 359 °C (**Figura 6.30**). En la **Figura 6.31** se puede observar que la curva de quemado del carbón del $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ presenta un pico principal a 382 °C y un hombro que comienza a 441 °C y finaliza a aproximadamente 470 °C, también se observa un pequeño pico ubicado a unos 540 °C. En el catalizador de PtSn el pico principal se desplazó a 350 °C, y el hombro se transformó en un segundo pico centrado a una temperatura de 470 °C, además, el pico a alta temperatura aparece más pequeño y ubicado a 570 °C. El subsiguiente agregado de In o Ga al catalizador bimetalico no desplaza el pico principal de quemado, manteniéndose en 350 °C, y el segundo pico del catalizador de PtSn se transforma en los catalizadores trimetálicos en un hombro (**Figura 6.31**). El pico principal de quemado de los catalizadores estudiados

ubicado a 350 – 388 °C se ha atribuido ^{7, 27} a carbón depositado sobre los sitios metálicos, y el hecho de que el agregado de promotores al Pt desplace el pico a menores temperaturas implicaría un quemado más fácil del coque depositado. El segundo pico, ubicado a temperaturas mayores, revela un depósito de coque distinto del primer pico, y se debería al quemado del carbón depositado sobre el soporte o en la interfaz metal-soporte ^{7, 27, 28}, el cual no influiría sobre la actividad catalítica como sí lo haría el carbón depositado sobre el metal. En los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, a diferencia de aquéllos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, las curvas no presentan este segundo pico (**Figura 6.30**) indicando que en este caso todo el carbón estaría depositado sobre la fase metálica.

Como conclusión de estos estudios de OTP se puede decir que el agregado de promotores al Pt disminuye la deposición de carbón sobre los catalizadores, una de las principales causas de desactivación catalítica. Por otro lado revela la influencia del soporte en la naturaleza del depósito carbonoso, ya que en los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, una parte del carbón depositado parecería encontrarse en el soporte o en la interfaz metal-soporte, siendo menos tóxico para la actividad catalítica que el carbón depositado sobre los sitios metálicos, como se halló en los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$.

6.8. CONCLUSIONES ACERCA DE LA PERFORMANCE CATALÍTICA EN DESHIDROGENACIÓN Y SU RELACIÓN CON LOS RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

En la **Tabla 6.4** se presenta el rendimiento a butenos de catalizadores monometálicos, bimetálicos de PtSn y trimetálicos de PtSnIn y PtSnGa soportados en las distintas espinelas sintetizadas. El rendimiento se calculó como el producto de la conversión de n-butano por la selectividad a butenos totales.

Tabla 6.4: Rendimiento a butenos de catalizadores monometálicos, bimetálicos de PtSn y trimetálicos de PtSnIn y PtSnGa soportados en las distintas espinelas sintetizadas en la reacción de deshidrogenación de n-butano.

Catalizador	MgAl₂O₄^{cer}		MgAl₂O₄^{mec}		MgAl₂O₄^{cop}	
	Rendim. a butenos (%)		Rendim. a butenos (%)		Rendim. a butenos (%)	
	inicial	final	inicial	final	inicial	final
Pt/MgAl₂O₄	21	13	20	14	14	7
PtSn(0,3)/MgAl₂O₄	31	27	27	27	21	18
PtSn(0,3)In(0,28)/MgAl₂O₄	31	28	32	31	27	26
PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄	30	30	28	22	24	22

Para los tres catalizadores monometálicos se observó en la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo una actividad relacionada a la dispersión metálica medida por quimisorción de hidrógeno (y acorde a los resultados de TEM). El catalizador de mayor dispersión (Pt/MgAl₂O₄^{mec}) presentó la mayor actividad, y el de menor dispersión (Pt/MgAl₂O₄^{cop}) presentó la actividad

más baja. La selectividad a butenos fue similar entre los tres catalizadores monometálicos. Como se puede ver en la **Tabla 6.4** los catalizadores monometálicos soportado en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ presentaron los rendimientos más elevados, acorde a lo dicho anteriormente. Estos resultados también están de acuerdo con otros resultados de caracterización, además de la quimisorción de hidrógeno y TEM, como son los de reacciones sondas de la fase metálica, donde se pudo apreciar una elevada actividad deshidrogenante para el $\text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ en la reacción de deshidrogenación de CH, como así también una baja actividad hidrogenolítica en la hidrogenólisis de CP.

En los catalizadores bimetálicos se pudo observar en la reacción en flujo continuo que mientras el Sn es un promotor del Pt que mejora tanto la conversión de n-butano como la selectividad a butenos, por el contrario el Pb empeora la performance catalítica cuando se adiciona a los catalizadores de Pt, disminuyendo la actividad y no produciendo beneficios apreciables en la selectividad a butenos. Los resultados de rendimientos mostrados en la **Tabla 6.4** indicaron que los catalizadores con contenido de Sn de 0,3 % tienen mayor rendimiento a butenos que los correspondientes catalizadores monometálicos. Estos resultados están de acuerdo con los de caracterización que muestran efectos geométricos de dilución y bloqueo parcial del Sn sobre los átomos superficiales de Pt produciendo ruptura de los ensambles metálicos hidrogenolíticos de acuerdo a lo mostrado en la quimisorción de hidrógeno y las reacciones test. Por otro lado el Pb también produce efectos geométricos de dilución y bloqueo conforme al comportamiento de los catalizadores de PtPb en quimisorción de hidrógeno y reacciones test, pero

su efecto bloqueante de gran extensión, especialmente en los catalizadores con la más alta carga de Pb, disminuye mucho la actividad catalítica. Por otra parte su efecto de dilución no es tan efectivo como el del Sn, ya que no aumenta como éste la selectividad a butenos. En conclusión el Pb tendría un efecto envenenante sobre los sitios de Pt y produciría un desmejoramiento del comportamiento catalítico. Este efecto bloqueante del Pb sobre el Pt fue más importante en los catalizadores soportados sobre $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, ya que en los catalizadores $\text{PtPb/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, los resultados de RTP y reacciones sondas mostraron una muy baja interacción intermetálica observándose segregación del Pb.

En cuanto al efecto del soporte en los catalizadores bimetálicos de PtSn, pudo observarse en los resultados de conversión de n-butano y selectividad a butenos y en los de rendimientos (**Tabla 6.4**), que los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ tuvieron mejor comportamiento catalítico que aquéllos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$. Además, los resultados de caracterización por RTP y reacciones sondas mostraron mayor interacción Pt-Sn en los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ que en aquellos catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$.

Los catalizadores trimetálicos exhibieron en general buen rendimiento a butenos (**Tabla 6.4**), pero en los catalizadores trimetálicos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ no hubo una diferencia manifiesta con el catalizador de PtSn. Sin embargo, en el caso de los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ hubo un claro aumento del rendimiento a butenos en los catalizadores trimetálicos

respecto del catalizador bimetalico correspondiente (**Tabla 6.4**), que también pudo apreciarse en los gráficos de conversión de n-butano y selectividad a butenos en la reacción en flujo continuo. También hay que mencionar que los catalizadores de PtSnIn mostraron una ligera superioridad en la performance catalítica respecto de los catalizadores de PtSnGa. Los resultados de caracterización de los catalizadores trimetalicos mostraron que el agregado de In y Ga al catalizador bimetalico de PtSn produjo una disminución tanto de la quimisorción de hidrógeno, como de las velocidades de deshidrogenación de ciclohexano y de hidrogenólisis de ciclopentano. Los principales efectos de estos promotores metalicos sobre los catalizadores de PtSn parecen ser geométricos de intercalación o dilución de los átomos superficiales de Pt, y también de bloqueo parcial por deposición de los promotores en la periferia de partículas de Pt. La diferencia entre estos dos promotores es que el In tendría un mayor efecto de bloqueo o cubrimiento parcial de los sitios activos superficiales de Pt que el Ga, mientras que ambos promotores causarían una efectiva dilución o intercalación de los átomos superficiales de Pt. Asimismo no se puede descartar la presencia de efectos electrónicos en estos catalizadores trimetalicos, en especial en el PtSnGa/MgAl₂O₄^{cop}. Los efectos de los promotores están fuertemente influenciados por el soporte, ya que son más marcados en los catalizadores trimetalicos soportados en MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec} que en aquéllos soportados en MgAl₂O₄^{cop}. Estos resultados están de acuerdo con los de RTP que muestran mayor interacción intermetalica en los catalizadores trimetalicos soportados en MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec}, en especial para los catalizadores de PtSnIn. Los resultados de XPS también están en concordancia

con los anteriores, ya que los catalizadores trimetálicos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ exponen altos porcentajes de promotores metálicos en estado de oxidación cero. Sin embargo, el catalizador $\text{PtSnIn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, a pesar de no presentar aparentemente tanta interacción intermetálica muestra buen comportamiento catalítico en la reacción de deshidrogenación de n-butano, siendo su rendimiento a butenos sólo un poco inferior al de los catalizadores $\text{PtSnIn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{PtSnIn}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ (**Tabla 6.4**).

6.9. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ L. Ali, A. Ali, S. Aboul-Fotouha, A. Aboul-Gheit, *Applied Catalysis A: General* 177 (1999) 99.
- ² M. Tsuda, W. Diño, H. Kasai, *J. Phys. Soc. Jpn.* 73 (2004) 1281.
- ³ D. Kang, A. Anderson, *J. Chem. Am. Soc.* 107 (1985) 7858.
- ⁴ G. Maire, F. G. Marin, "Metal Catalysed Skeletal Reactions of Hydrocarbons", *CATALYSIS – Science and Technology*, Cap. 3, Vol. 6, p. 162(1984).
- ⁵ C. Padró, O. Scelza, A. Castro, *Actas del XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Vol. II, pág. 1001-1006, 1998.
- ⁶ H. Armendáriz, A. Guzmán, J. Toledo, M. Llanos, A. Vazquez, G. Aguilar-Ríos, *Appl. Catal. A: General* 211 (2001) 69.
- ⁷ S. Bocanegra, S. de Miguel, A. Castro, O. Scelza, *Catal. Letter* 96, Nº 3-4, (2004) 129.
- ⁸ S. de Miguel, S. Bocanegra, I. Vilella, A. Guerrero-Ruiz, O. Scelza, *Catal. Lett.* 119 (2007) 5.
- ⁹ S. Stagg, C. Querini, W. Alvarez, and D. Resasco, *J. Catal.* 168 (1997) 75.
- ¹⁰ G. Siri, J. Ramallo-López, M. Casella, J. Fierro, F. Requejo, O. Ferretti, *Appl. Catal.* 278 (2005) 239.
- ¹¹ M. Santhosh Kumara, D.Chen, A. Holmen and J. Walmsley, *Catal. Today* 142 (2009) 17.
- ¹² J. Llorca, N. Homs, J. Fierro, J. Sales, P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.* 166 (1997) 44.

- ¹³ Lamy-Pitara, El Ouazzani-Benhima, Barbier, *Applied Catal. A: General* 81(1992)47.
- ¹⁴ R. Cortright and J. Dumesic, *J. Catal.* 148 (1994) 771.
- ¹⁵ S. Bocanegra, A. Guerrero-Ruiz, S. de Miguel and O. Scelza, *Appl. Catal. A* 277 (2004) 11.
- ¹⁶ F. Passos, M. Schmal and M. Vannice, *J. Catal.* 160 (1996) 118.
- ¹⁷ J. Völter, G. Lietz, M. Ulhemann, M. Hermann, *J. Catal.* 68 (1981) 42.
- ¹⁸ A. Palazov, C. Bonev, G. Kadinov, D. Shopov, G. Lietz, J. Völter, *J. Catal.* 71 (1981) 1.
- ¹⁹ F. Passos, M. Schmal and M. Vannice, *J. Catal.* 160 (1996) 106.
- ²⁰ F. Passos, D. G. Aranda and M. Schmal, *J. Catal.* 178 (1998) 478.
- ²¹ J. Llorca, P. Ramírez de la Piscina, J. León, J. Sales, J. Fierro, N. Homs, *Stud. Surf. Sci Catal.* 130 (2000) 2513.
- ²² S. Bocanegra, A. Castro, O. Scelza, S. de Miguel, *Appl. Catal.* 333 (2007) 49.
- ²³ E. Jablonski, A. Castro, O. Scelza, S. de Miguel, *Appl. Catal.* 183 (1999) 189.
- ²⁴ S. Göbolos, J. Margitfalvi, M. Hegedüs, Y. Ryndin, *React. Kinet. Catal. Lett.* 87 (2006) 313.
- ²⁵ B. Kwak, W. Sachtler and W. Haag, *J. Catal.* (1994) 465.
- ²⁶ A. Sarkany, H. Lieske, T. Szilagyi, L. Toth, in: *Proceedings of Eight ICC*, vol. 2, Berlín, 1984, p. 613.

²⁷ S. Bocanegra, S. de Miguel, I. Borbath, J. Margitfalvi and O. Scelza, J. Molec. Catal. A 301 (2009) 52.

²⁸ N. Martín, M. Viniegra, R. Zárate, G. Espinosa, N. Batina, Catal. Today 107-108 (2005) 719.

CAPÍTULO 7

ENSAYOS DE ESTABILIDAD

CATALITICA

7.1 INTRODUCCION

Los catalizadores para la deshidrogenación de parafinas ligeras a sus respectivas olefinas deben reunir además de condiciones de alta actividad y selectividad, estabilidad a lo largo de los ciclos operativos y resistencia a los tratamientos regenerativos, ya que debido a las altas temperaturas necesarias para la deshidrogenación, se forman depósitos de carbón que desactivan los catalizadores, y es necesario regenerar periódicamente los mismos por quemado del coque. Por lo dicho anteriormente, la estabilidad catalítica y la resistencia a los proceso de regeneración, pueden ser propiedades decisivas en cuanto a la selección de una dada formulación catalítica por lo que resulta importante realizar estudios más amplios sobre estabilidad.

Tomando como base el rendimiento a butenos y la desactivación en las experiencias de reacción de 2 h en flujo continuo, se seleccionaron entre los catalizadores bimetálicos para ser sometidos a los ensayos de estabilidad a los catalizadores $\text{PtSn}(0.3\%)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{PtSn}(0.3\%)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, los cuales presentaron los rendimientos a butenos más altos y los valores de desactivación (ΔX) más bajos. También se eligió un catalizador monometálico, $\text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, para estos ensayos de estabilidad, de manera de compararlo con los catalizadores bimetálicos. Una vez realizados los experimentos de ciclos sucesivos de reacción-regeneración para estos catalizadores, se analizarán los resultados y se someterán a ensayos de estabilidad los catalizadores trimetálicos de PtSnIn y PtSnGa basados en el catalizador bimetálico que mejor estabilidad catalítica presente.

Estos ensayos se realizaron para seguir la evolución del comportamiento catalítico a lo largo de sucesivos ciclos operativos en la reacción de deshidrogenación de butano en flujo continuo, intercalando entre los ciclos operativos etapas de regeneración para efectuar la combustión del depósito carbonoso con una mezcla de O_2-N_2 , y una posterior reducción antes del inicio del nuevo ciclo operativo. Este tipo de ensayos tiende a asemejarse en buena medida a las condiciones de uso de los catalizadores a escala industrial. Debe puntualizarse que tanto la combustión del depósito carbonoso como la posterior etapa de reducción son procesos que involucran reacciones caracterizadas por una fuerte exotermia. Considerando estas características y el hecho de que las reacciones de combustión del depósito carbonoso y la subsiguiente reducción de la fase metálica se producirían sobre la superficie del catalizador y la fase soportada, las mismas pueden conducir a efectos térmicos altamente localizados, lo que a su vez puede traer aparejado cambios estructurales importantes, en especial sobre el/los metales soportados. En tal sentido, fenómenos tales como la sinterización de las partículas metálicas, cambios en la composición superficial, variación de la interacción entre metales, entre otros, deben ser tenidos en cuenta.

Los resultados de los ensayos de estabilidad son de gran importancia en cuanto pueden ser decisivos en el momento de la selección de una determinada formulación catalítica, de allí la necesidad de incluir estos experimentos para ver la potencialidad a nivel industrial de estos catalizadores desarrollados y presentados en esta tesis. En este sentido debe destacarse que son muy escasos los trabajos publicados sobre el particular en la literatura

científica abierta ^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}, por lo que los estudios efectuados sobre este tema pueden contribuir a un mejor conocimiento sobre el comportamiento de este tipo de catalizadores en condiciones más cercanas a las industriales. Además, resulta importante remarcar que el objetivo previsto en la tesis ha sido determinar los comportamientos de las distintas formulaciones catalíticas en ensayos prolongados de estabilidad, quedando fuera de los objetivos inicialmente propuestos en la tesis estudiar las modificaciones estructurales y superficiales que puedan sufrir las distintas formulaciones a lo largo de estos experimentos, cuestión que a la luz de los resultados obtenidos puede considerarse un tema de gran relevancia y que merecería una atención especial en el futuro.

7.2 EXPERIMENTAL

Ensayos de estabilidad en ciclos operativos sucesivos

Los ensayos de estabilidad constaron de cinco etapas de reacción (a temperatura constante e igual a 530°C). Cada etapa de reacción tuvo una duración de 6 (seis) horas, a lo largo de la cual se realizaron análisis intermitentes de los productos de reacción principalmente al inicio y al final de cada etapa a los fines de definir con mayor precisión la evolución de los diversos parámetros de la reacción (actividad y selectividad). Entre dos etapas de reacción sucesivas se intercaló una etapa de regeneración con una mezcla diluida de O₂ en N₂, verificándose que luego de la oxidación, el lecho catalítico no presentara la coloración negruzca propia del depósito carbonoso, después se realizó una etapa de purga con un gas inerte, y a continuación una etapa de

reducción con H₂, previa a la nueva etapa de reacción. Las condiciones operativas de las etapas sucesivas se describen a continuación:

1. *Reducción*

Gas utilizado: hidrógeno

Caudal de gas: 60 ml/min.

Temperatura: 530 °C

Tiempo: 3 h

2. *Reacción*

Gases utilizados: hidrógeno y n-butano

Caudal de gases: 10 ml/min. de hidrógeno

8 ml/min de n-butano

Temperatura: 530 °C

Tiempo: 6 h

3. *Purga con inerte*

Gas utilizado: nitrógeno

Caudal de gas: 100 ml/min.

Temperatura: 400 °C

Tiempo: 20 min

4. *Oxidación*

Gas utilizado: mezcla oxígeno (5 %) y nitrógeno (95 %)

Caudal de gas: 80 ml/min.

Temperatura: 500 °C

Tiempo: 6 h

5. *Purga con inerte*

Gas utilizado: nitrógeno

Caudal: 100 ml/min.

Tiempo: 20 min.

Debe remarcarse que en estos ensayos se utilizó una masa de catalizador sustancialmente mayor que en los experimentos de reacción anteriores (que se presentaron en el capítulo precedente). Esta elección estuvo basada en la idea de magnificar los efectos térmicos en todas las etapas. A raíz de este cambio de escala pudieron observarse algunas variaciones de temperatura las que a su vez podían traer aparejado algunas modificaciones sobre los parámetros catalíticos, efectos que fueron despreciables en el caso de los ensayos reportados en los capítulos anteriores. Como consecuencia de lo mencionado anteriormente pueden encontrarse algunas pequeñas diferencias en valores de actividad y selectividad con respecto a los obtenidos en capítulos anteriores, principalmente al inicio de cada etapa de reacción, donde debido a los efectos mencionados se tendría además una mayor dificultad en la medición precisa de los parámetros catalíticos. En virtud de ello, ambos tipos de experimentos en cuanto a los resultados obtenidos, no deben ser considerados como totalmente comparables.

7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ensayos de estabilidad en ciclos operativos sucesivos.

Las **Figuras 7.1, 7.2 y 7.3** muestran la variación de la conversión de butano, de la selectividad a butenos y del rendimiento a butenos totales (determinado por el producto entre conversión y selectividad deshidrogenante) en función del tiempo de reacción para las cinco sucesivas etapas de reacción correspondientes a los catalizadores $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, $\text{PtSn}(0.3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{PtSn}(0.3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$. Además en la **Figura 7.4** se muestran los rendimientos iniciales y finales de cada ciclo para los catalizadores anteriormente mencionados.

Del análisis global de todas las Figuras puede observarse que el catalizador monometálico de $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ es el que presenta la menor estabilidad catalítica a lo largo de los cinco ciclos de reacción- regeneración, observándose una importante caída de conversión y de rendimiento a butenos totales a lo largo de los ciclos. Por su parte los catalizadores bimetalicos de PtSn muestran una mejor estabilidad catalítica que el catalizador de Pt. A partir del estudio de las **Figuras 7.2, 7.3 y 7.4** surge que el catalizador bimetalico soportado sobre la espinela preparada por la síntesis mecanoquímica ($\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$) tiene un mejor comportamiento que el soportado sobre la espinela preparada por el método cerámico ($\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$). En la **Figura 7.4** puede observarse que el catalizador $\text{PtSn}(0.3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ tiene un rendimiento inicial y final en cada ciclo superior al del $\text{PtSn}(0.3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$.

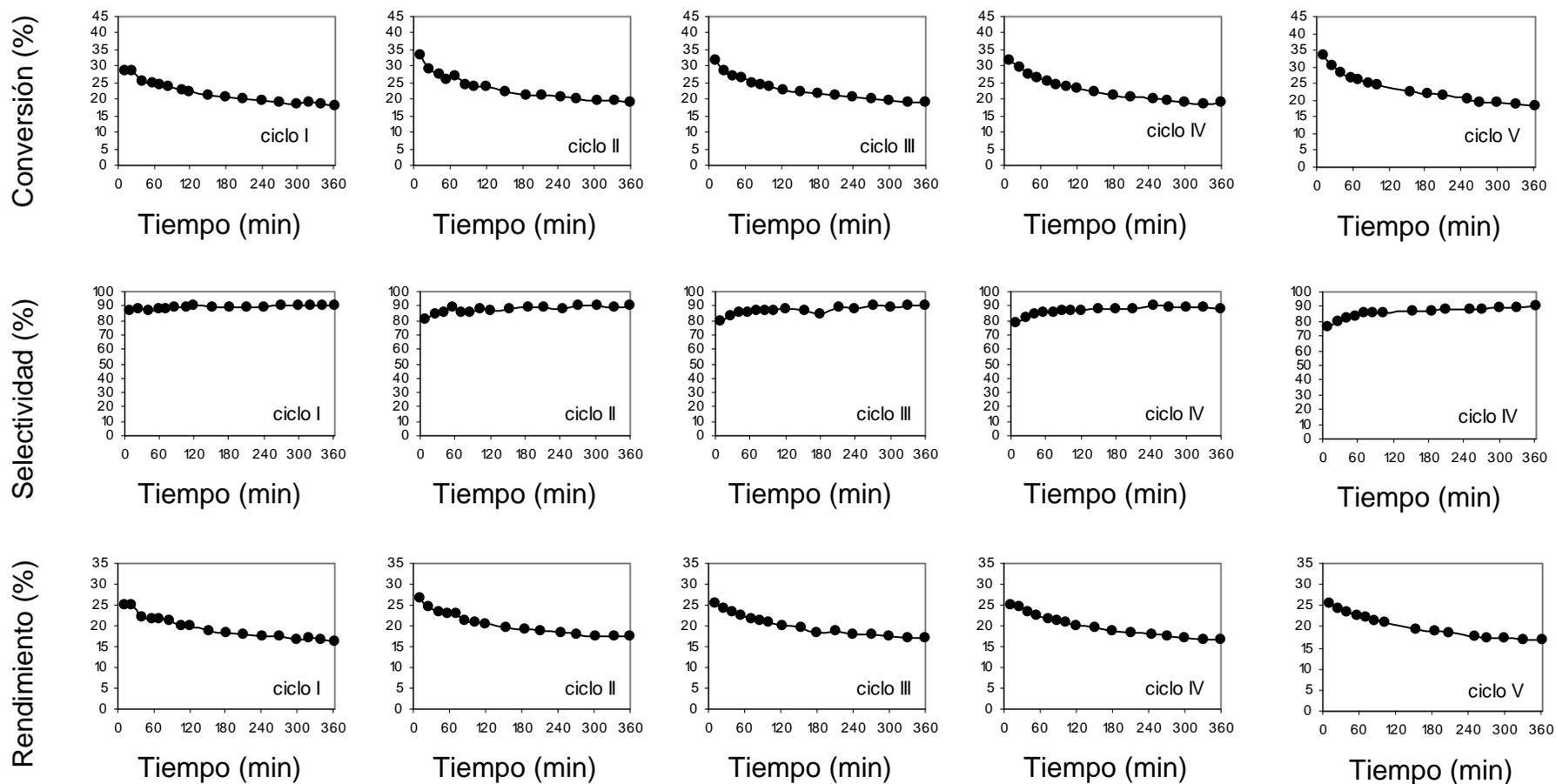


Figura 7.1: Conversión de butano, selectividad deshidrogenante, y rendimiento a butenos en los cinco ciclos de reacción (I-V) para el catalizador $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$.

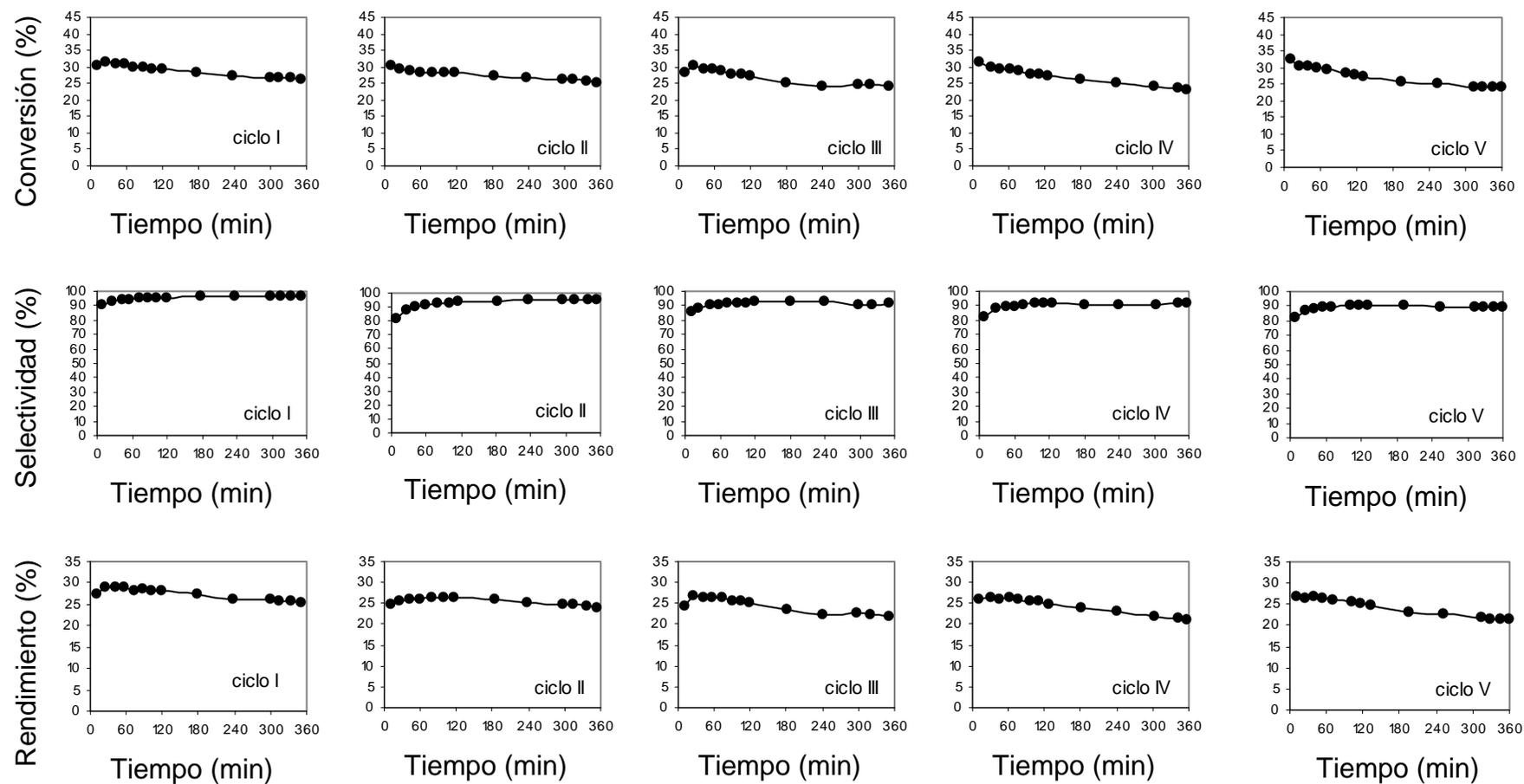


Figura 7.2: Conversión de butano, selectividad deshidrogenante, y rendimiento a butenos en los cinco ciclos de reacción (I-V) para el catalizador $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$

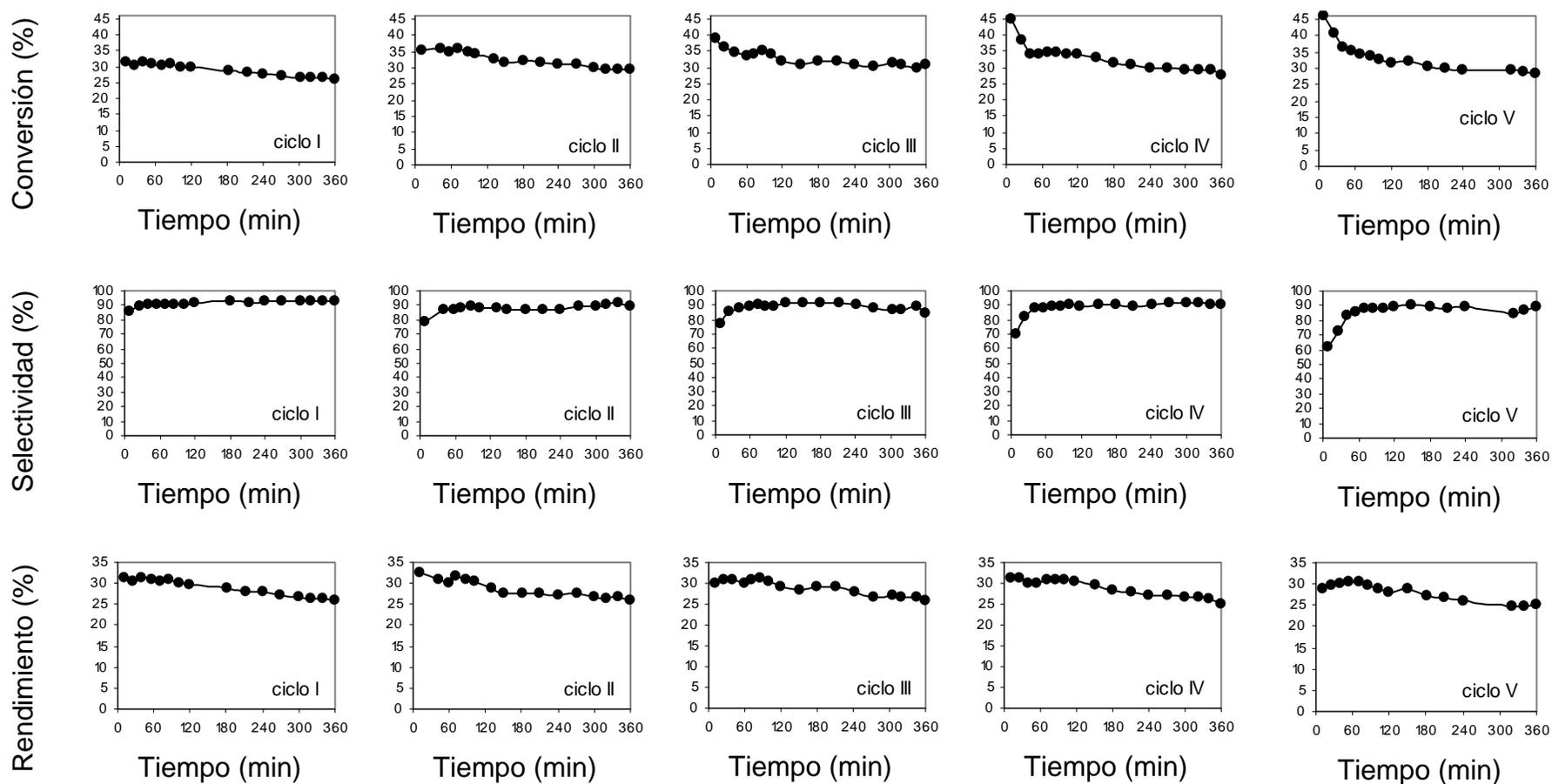


Figura 7.3: Conversión de butano, selectividad deshidrogenante, y rendimiento a butenos en los cinco ciclos de reacción (I-V) para el catalizador $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$.

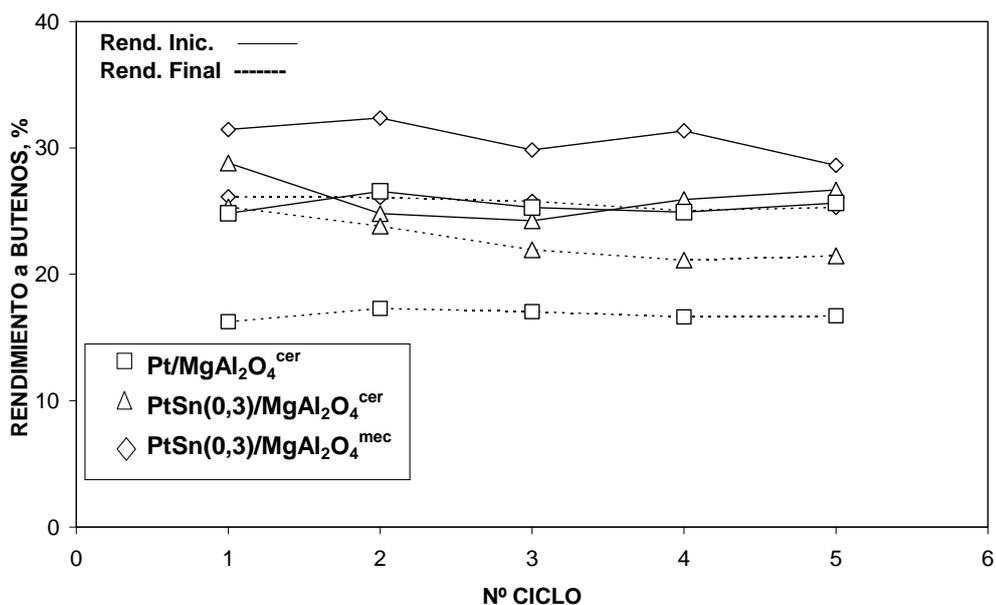


Figura 7.4: Rendimientos a butenos totales iniciales y finales de cada ciclo de reacción para los catalizadores $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$.

Debido a la mejor estabilidad catalítica del catalizador $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ de acuerdo a los resultados analizados anteriormente, se decidió someter a ensayos de estabilidad a los catalizadores trimetálicos de PtSnIn y PtSnGa soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$. Los resultados de conversión de butano, de la selectividad a butenos y del rendimiento a butenos totales en función del tiempo de reacción para las cinco sucesivas etapas de reacción se muestran en las **Figuras 7.5 y 7.6**. Además en la **Figura 7.7** se pueden observar los rendimientos iniciales y finales de cada ciclo para los catalizadores trimetálicos mencionados, junto con los del catalizador $\text{PtSn}(0,3)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, tomado como comparación.

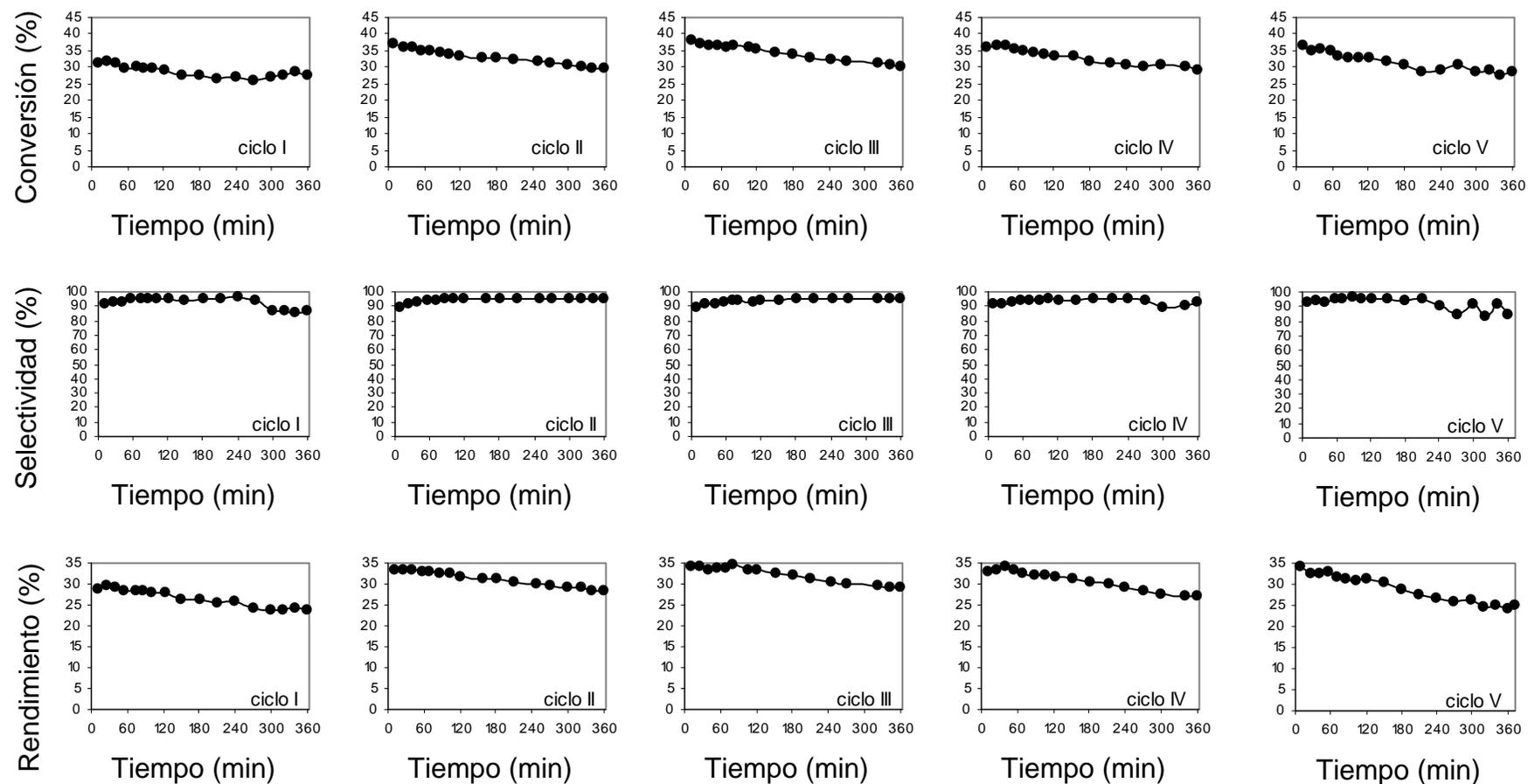


Figura 7.5: Conversión de butano, selectividad deshidrogenante, y rendimiento a butenos en los cinco ciclos de reacción (I-V) para el catalizador PtSn(0,3)Ga(0,17)/MgAl₂O₄^{mec}.

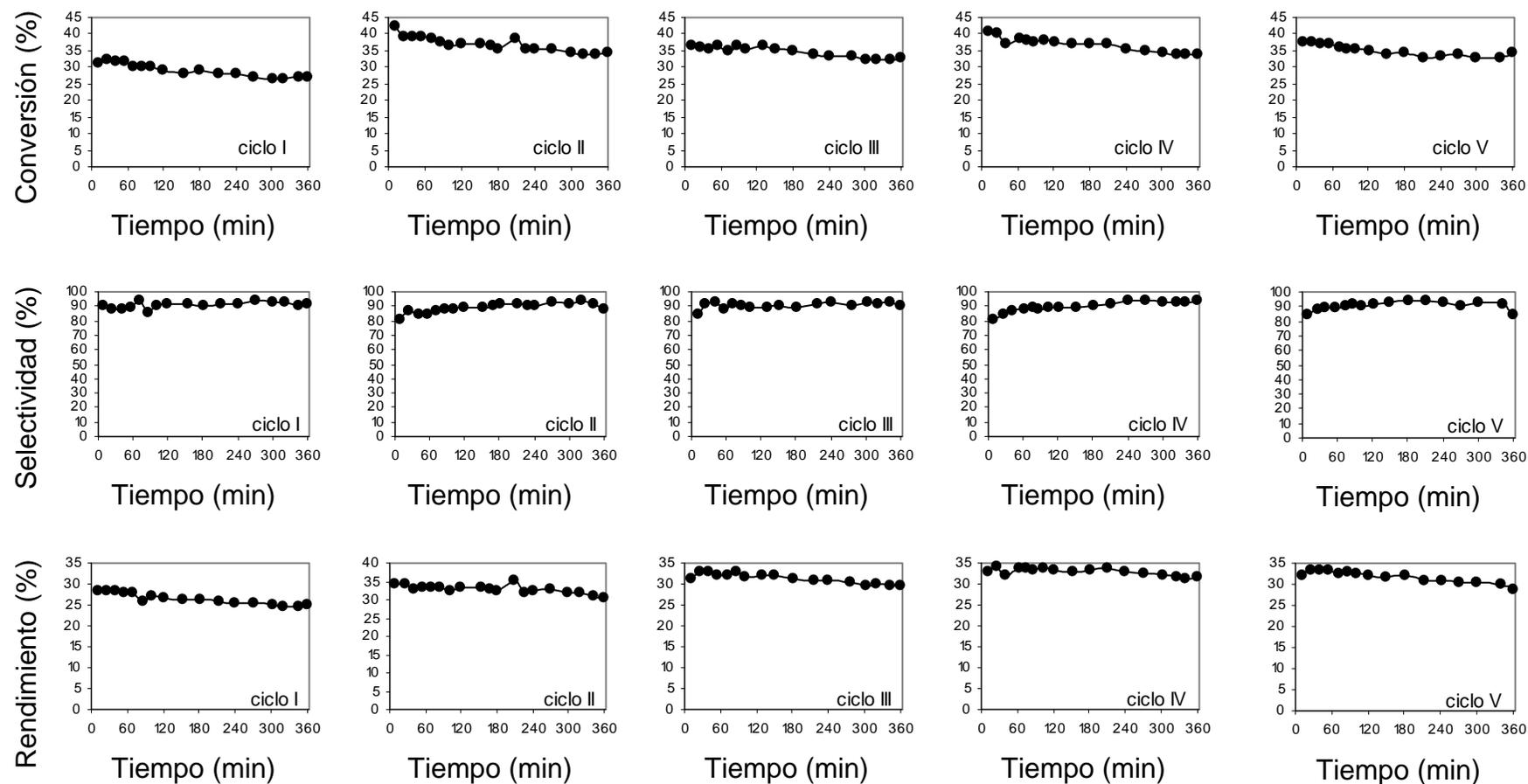


Figura 7.6: Conversión de butano, selectividad deshidrogenante, y rendimiento a butenos en los cinco ciclos de reacción (I-V) para el catalizador $\text{PtSn}(0.3)\text{In}(0.28)/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$.

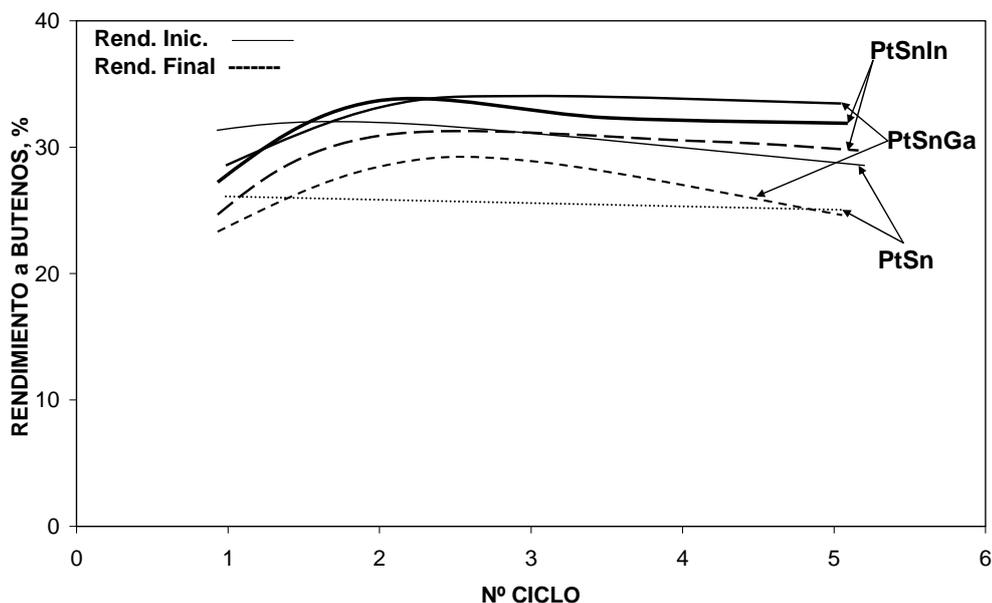


Figura 7.7: Rendimientos a butenos totales iniciales y finales de cada ciclo de reacción para los catalizadores PtSn(0,3)/MgAl₂O₄^{mec}, PtSn(0.3%)In(0,28)/MgAl₂O₄^{mec} y PtSn(0.3%)Ga(0,17)/MgAl₂O₄^{mec}.

Como se puede observar en las **Figuras 7.5** y **7.6** ambos catalizadores trimetálicos presentan buenos resultados de conversión, selectividad a butenos y rendimientos a lo largo de los cinco ciclos de reacción. Para establecer una mejor comparación de estos catalizadores trimetálicos entre sí y con el bimetálico respectivo se analizaron los rendimientos iniciales y finales de cada ciclo de reacción (**Figura 7.7**) observándose que el rendimiento inicial del primer ciclo del catalizador de PtSn es alto, un poco mayor que el de los catalizadores trimetálicos, pero luego es superado por los de los trimetálicos en los siguientes ciclos, y su rendimiento final es el menor de los tres, indicando cierta pérdida de propiedades catalíticas a lo largo de cada ciclo. En cuanto a los dos catalizadores trimetálicos, el de PtSnIn es el que presenta los mejores

resultados de estabilidad, ya que su rendimiento inicial es similar al del PtSnGa, pero su rendimiento final es claramente superior al del catalizador de PtSnGa, con lo cual tiene la menor diferencia entre rendimiento inicial y final en cada ciclo y a lo largo de los cinco ciclos de todos los catalizadores estudiados. Por otro lado, el contraste entre rendimiento inicial y final de cada ciclo para el catalizador PtSnGa muestra una cierta inestabilidad catalítica.

Los excelentes resultados del catalizador trimetálico de PtSnIn/MgAl₂O₄^{mec} y los muy buenos resultados presentados por el catalizador bimetalico de PtSn/MgAl₂O₄^{mec} y del trimetálico de PtSnGa/MgAl₂O₄^{mec}, indicarían que cuentan con una fase metálica estabilizada sobre un soporte neutro, con una mínima capacidad hidrogenolítica y por ende formadora de coque, y que preservan adecuadamente su estructura frente a los severos tratamientos oxidantes entre reacción y reacción.

Finalmente, si se grafica la evolución del rendimiento a butenos totales (obtenido como el producto de la conversión de n-butano por la selectividad deshidrogenante total) del último ciclo de reacción-regeneración para los cuatro catalizadores seleccionados y el de referencia, se podrá tener una comparación del comportamiento catalítico de los mismos luego de cuatro períodos de reacción de 360 minutos cada uno y cinco tratamientos de regeneración muy severos.

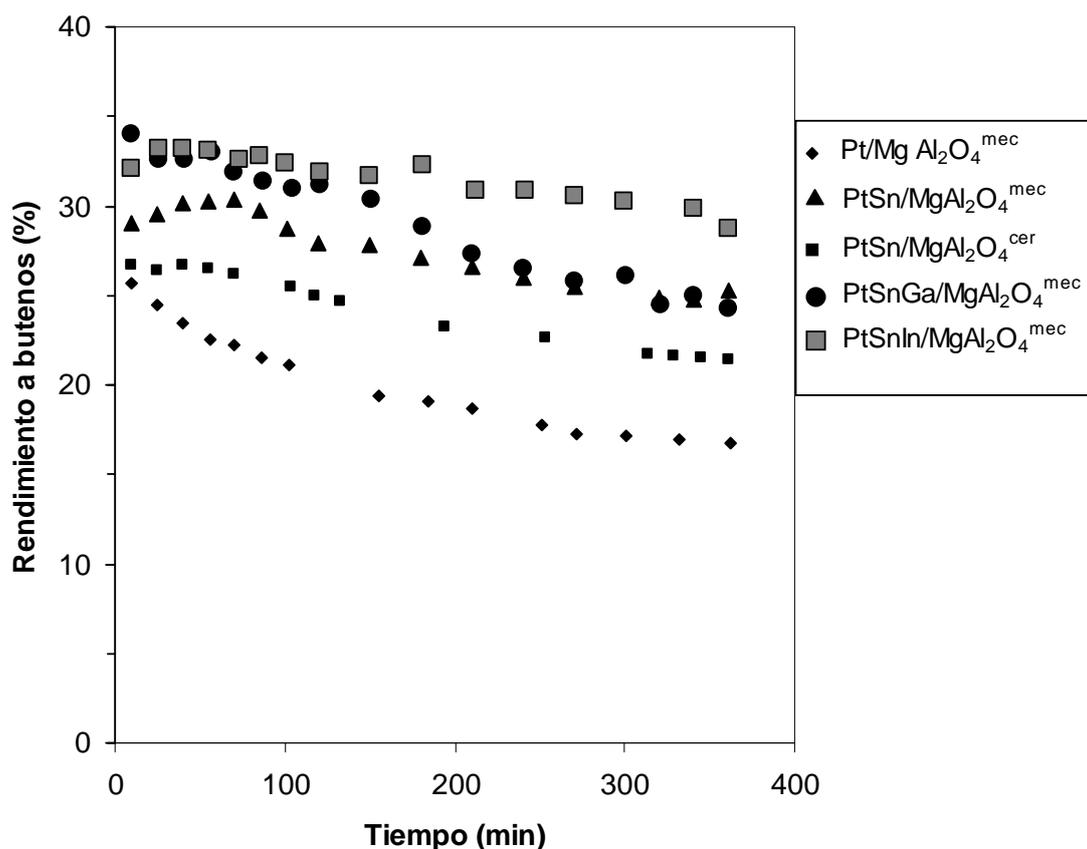


Figura 7.8. Comparación del rendimiento a butenos obtenido por los mejores catalizadores preseleccionados.

Puede observarse en la **Figura 7.8** claramente la excelente estabilidad del catalizador trimetálico de PtSnIn/MgAl₂O₄^{mec}. Con respecto al catalizador trimetálico de PtSnGa, éste tiene un rendimiento inicial similar al PtSnIn, pero pierde algo de rendimiento a lo largo de la reacción, finalizando con un valor similar al bimetálico de PtSn/MgAl₂O₄^{mec}. Igualmente merece destacarse el muy buen comportamiento de estos dos últimos catalizadores (PtSnGa/MgAl₂O₄^{mec} y PtSn/MgAl₂O₄^{mec}). Sin embargo, los rendimientos a butenos presentados tanto por el catalizador bimetálico de PtSn/MgAl₂O₄^{cer} como por el monometálico de Pt/MgAl₂O₄^{cer} resultaron ser menos satisfactorios.

Cabe destacar que tanto la presencia de promotores en las cercanías del Pt como el empleo de un soporte de alta área como el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ son factores decisivos para lograr una buena estabilidad catalítica.

Por su parte los catalizadores bimetálicos de PtSn y trimetálicos de PtSnGa y PtSnIn soportados sobre soportes neutros y de alta área como son las espinelas de $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, muestran a lo largo de los ciclos operativos no sólo altas selectividades deshidrogenantes, sino también una fase metálica fuertemente estabilizada como consecuencia del agregado de los diferentes promotores al Pt, y de las características inertes del soporte.

A fin de tener datos del estado de la fase metálica de los catalizadores al final de los ciclos de reacción-regeneración, se sometieron dichas muestras a experiencias de reducción a temperatura programada (RTP) y se compararon con los ensayos de RTP de los catalizadores frescos. Estas experiencias pueden observarse en las **Figuras 7.9, 7.10, 7.11 y 7.12** para los catalizadores de PtSn, PtSnGa y PtSnIn soportados sobre $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, y para el Pt/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$, respectivamente. Los resultados muestran que en general los perfiles de reducción de la fase metálica de los catalizadores bi y trimetálicos después de los ciclos (**Figuras 7.9, 7.10 y 7.11**) son similares a los de los correspondientes catalizadores frescos, pero tienen una menor magnitud. Esto se debería a que fracciones de especies de Pt en interacción con los otros metales (Sn, In y Ga) se encontrarían muy estabilizadas luego de la reducción y la reacción, siendo difíciles de oxidar durante el tratamiento de calcinación en aire previo a los experimentos de RTP. En este sentido, la estabilización del Pt por la adición de Sn ha sido reportada por varios autores⁵⁻¹⁵. Asimismo no se

han encontrado en dichos perfiles de RTP de los catalizadores bi y trimetálicos zonas de reducción a bajas temperaturas (entre 100 y 160 °C), características de especies segregadas de PtO_2 ¹⁶. Sin embargo, se observa nítidamente dicho efecto de segregación de la fase metálica en el catalizador de $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ luego de los ciclos de reacción-regeneración (ver **Figura 7.12**), ya que aparecen claramente zonas de reducción a muy bajas temperaturas debidas a la aparición de especies segregadas de PtO_2 .

Debe tenerse en cuenta que cada ciclo incluye la etapa de reacción, el quemado del coque depositado (reacción exotérmica) y la reducción del catalizador (proceso exotérmico). Los resultados de ciclos de reacción-regeneración permitieron determinar que algunos catalizadores como el monometálico de $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y el bimetalico de $\text{PtSn/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ presentaron modificaciones en la fase metálica a través de los ciclos, mientras que los de PtSn , PtSnGa y PtSnIn soportados sobre $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ mostraron fases metálicas estabilizadas a lo largo de los ciclos y sin efectos de segregación, y por ende presentaron mejores comportamientos catalíticos (actividad, selectividad y estabilidad) durante los severos ciclos de reacción-regeneración.

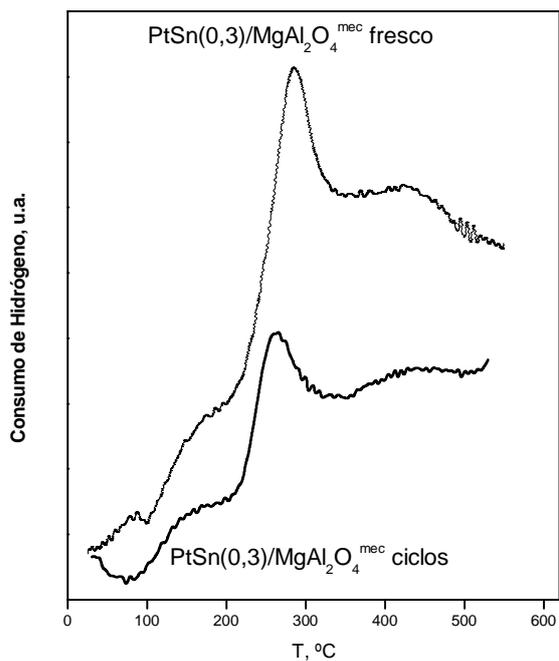


Figura 7.9: Perfiles de RTP de los catalizadores de PtSn/MgAl₂O₄^{mec} antes y después de los ciclos de reacción-regeneración

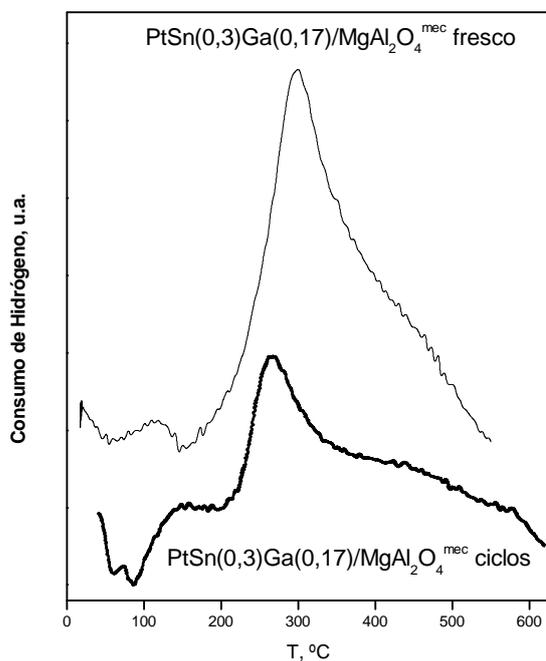


Figura 7.10: Perfiles de RTP de los catalizadores de PtSnGa/MgAl₂O₄^{mec} antes y después de los ciclos de reacción-regeneración

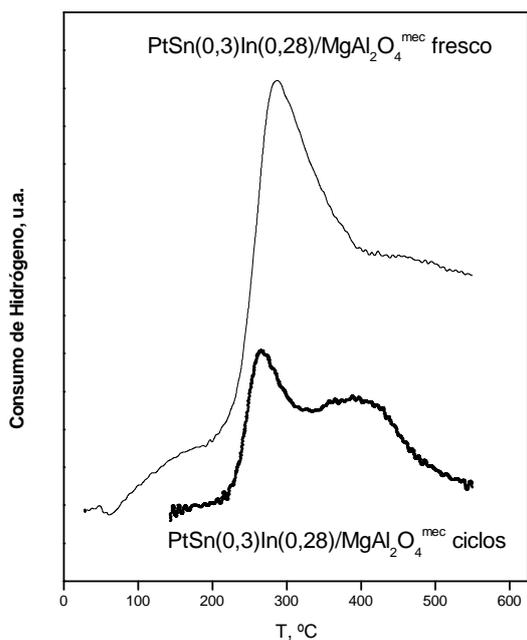


Figura 7.11: Perfiles de RTP de los catalizadores de PtSnIn/MgAl₂O₄^{mec} antes y después de los ciclos de reacción-regeneración

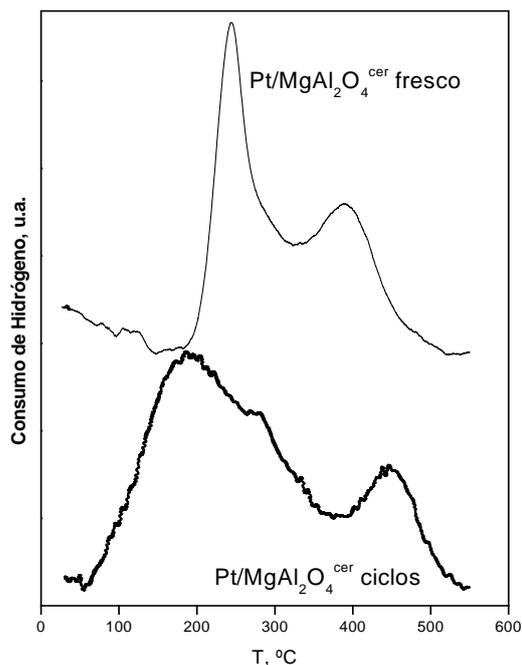


Figura 7.12: Perfiles de RTP de los catalizadores de Pt/MgAl₂O₄^{cer} antes y después de los ciclos de reacción-regeneración

Tal como pudo observarse en capítulos anteriores en experimentos de pulsos, estos catalizadores bimetálicos y trimetálicos soportados sobre MgAl₂O₄, retienen poca cantidad de carbón con respecto a los

correspondientes catalizadores monometálicos, siendo ese carbón formado más fácil de eliminar durante los tratamientos de oxidación en aire. Esto coincidiría con lo hallado por Barias et al.¹⁰ quienes atribuyeron al Sn el efecto de incrementar la movilidad de las especies adsorbidas facilitando el transporte de los precursores de coque hacia el soporte lo cual mantendría más limpio al metal. Asimismo es de notar que las posibles modificaciones de la fase metálica en estos catalizadores bimetalicos durante los procesos regenerativos parecen ser reversibles, lo cual sería compatible con la elevada estabilidad observada en los experimentos de sucesivos ciclos operativos.

En conclusión, en esta tesis se han desarrollado catalizadores bimetalicos de PtSn y trimetalicos de PtSnGa y PtSnIn soportados sobre la espinela preparada por la síntesis mecanoquímica, que presentan muy buenos comportamientos catalíticos, no sólo en actividad y selectividad, sino también en estabilidad. La excelente performance de estos catalizadores a través de los cinco ciclos severos de reacción-regeneración, son debidas a la presencia de fases metálicas capaces de preservar la fuerte interacción intermetálica, evitando procesos de segregación de la fase activa.

7.4. BIBLIOGRAFÍA

1. R.J. Rennard and J. Freel, *J. Catal.*, 98 (1986) 235.
2. S.R. de Miguel, G.T. Baronetti, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Applied Catalysis*, 45 (1988) 61.
3. Y. Fan, L. Lin, J. Zang and Z. Xu, *Proc.10th International Congress on Catalysis*, Budapest, Hungría, 1992, Elsevier Science B.V., vol. C, p. 2507.
4. P.J. C. Anstice, S.M: Becker and C.H. Rochester, *Catalysis Letters*, 74 (2001) 9.
5. L.Wang, L.Lin, T.Zang and H.Kai, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 52 (1) 107(1994).
6. S. Bocanegra, S. de Miguel, A. Castro and O. Scelza, *Catal. Lett.* 96 (2004) 129.
7. S. Bocanegra, A. Ballarini, P. Zgolicz, O. Scelza, S. de Miguel, *Catal. Today*, 143 (3-4) (2009) 334.
8. L.C Loc, N.A. Gaidai and S.L. Kiperman, *Proc. 9th International Congress on Catalysis*, Calgary, Canadá, 1988, p.1261.
9. L.C. Loc, N.A. Gaidai, B.S. Gudkov, S.L. Kiperman and S.B. Kogan, *Kinet. I Katal.* 27(6)1365(1986).
10. O.A. Bariãs, A. Holmen and E.A. Blekkan in B. Delmon and G.F. Froment (eds.) "Catalysis Deactivation 1994", *Studies in Surface Science and Catalysis* 88 (1994) 519, Elsevier Science B.V..

11. M. Larsson, B. Anderson, O.A. Bariãs and A. Holmen in B. Delmon and G.F. Froment (eds.) "Catalysis Deactivation 1994", Studies in Surface Science and Catalysis 88 (1994)233, Elsevier Science B.V..
12. N.A. Pakhomov, R.A. Buyanov, E.N. Yurchenko, A.P. Chernyshev, G.R. Kotelnikov, E.M. Moroz, N.A. Zaitseva and V.A. Patanov, Kinet. I Kataliz. 22 (2) 488 (1984).
13. L. Lin, T. Zhang, J. Zang and Z. Xu, Appl. Catal. 67 (1990) 11.
14. P. Bosch, M.A. Valenzuela, B. Zapata, D. Acosta, G. Aguilar-Ríos, C. Maldonado and I. Schifter, J. Molec. Catal. 93 (1994) 67.
15. I.B. Yarusov, E.V. Zatolokina, N.V. Shitova, A.S. Belyi and N.M. Ostrovskii, Catalysis Today 13 (1992) 655.
16. A. Borgna, T. Garetto, C. Apesteguía, F. Le Normand, B. Moraweck, J. Catal. 186 (1999) 43.

CAPÍTULO 8
CONCLUSIONES FINALES

Del desarrollo de la presente tesis doctoral en su parte experimental, del análisis de las experiencias realizadas y de su discusión comparada con la bibliografía pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. En esta tesis se ha realizado una caracterización exhaustiva de los materiales involucrados en los tres diferentes métodos de síntesis de la espinela $MgAl_2O_4$, la cual se usó como soporte de los catalizadores para deshidrogenación. Respecto a los procesos de síntesis cabe destacar como novedoso la obtención de una hidrotalcita por la molienda húmeda de los reactivos en la síntesis mecanoquímica. También se puede concluir en base a los resultados de caracterización de los materiales, que tanto el método de coprecipitación como el de síntesis mecanoquímica, proveen materiales de mayor área superficial específica que el método cerámico, lo cual podría ser conveniente para la posterior deposición de los metales. Por otro lado el método de coprecipitación permite obtener un material que no necesita tratamientos posteriores de purificación y que requiere una menor temperatura de calcinación que los otros dos procesos de obtención. También se ha comprobado que los tres materiales finales obtenidos tienen una muy baja acidez, lo cual representa una condición indispensable para que puedan utilizarse como soportes de catalizadores para deshidrogenación de parafinas.

2. Con respecto a las características de la fase metálica de los catalizadores monometálicos soportados sobre las tres espinelas, se encontró que el $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y el $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ mostraron las mayores dispersiones metálicas y los menores tamaños de partículas metálicas, a diferencia del $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ que presentó una menor dispersión metálica con predominio de partículas de Pt más grandes. Estos resultados están de acuerdo con los de reacciones sondas de la fase metálica, que mostraron la más alta actividad deshidrogenante y la más baja actividad hidrogenolítica para el $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, en comparación con los otros catalizadores monometálicos, destacándose que en el caso del catalizador $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ éste mostró la mayor actividad hidrogenolítica de los tres. Además, estos resultados se correlacionaron con los de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo, donde los rendimientos a butenos de los catalizadores $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ y $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ fueron superiores al del $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$. Entonces teniendo en cuenta el ítem 1 se puede decir que si bien el método de coprecipitación conduce a un soporte de alta pureza y superficie específica ($\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$), la deposición del Pt en el mismo no ocurrió de la misma forma que en los otros MgAl_2O_4 sintetizados, conduciendo a la formación de partículas de Pt soportadas de mayor tamaño.
3. Los resultados de caracterización mostraron la diferente influencia del agregado de Sn y Pb como promotores metálicos al Pt. En general el efecto del Pb es más marcado que el del Sn. Los efectos electrónicos no parecen

ser importantes en estos catalizadores bimetálicos, pero sí hay importantes efectos geométricos. Ambos promotores metálicos producen dilución de los átomos de Pt por intercalación de los átomos del metal inactivo y también existe un efecto de bloqueo de los sitios activos por el promotor. Un efecto importante del Sn parece ser una efectiva dilución de los átomos de Pt, mientras que el Pb produce un mayor efecto de bloqueo o cubrimiento de los sitios activos de Pt. Los efectos de los promotores están influenciados por el método de síntesis del soporte, son más marcados en los soportes $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ que en el $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$. Por ello, los catalizadores bimetálicos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ son los que presentan menores efectos geométricos por el agregado de promotores al Pt, tal como se observó en los resultados tanto de quimisorción, como de deshidrogenación de CH e hidrogenólisis de CP. Por otro lado, los resultados de RTP indicaron en general buena interacción en todos los catalizadores de PtSn y en los catalizadores de PtPb soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, mientras que los catalizadores de PtPb soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, mostraron escasa interacción intermetálica con segregación del Pb. Los resultados de XPS indicaron en todos los catalizadores bimetálicos reducidos la presencia de Sn(0), y también de Pb(0), en los catalizadores bimetálicos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$. La mayor concentración de Sn(0) en los catalizadores de PtSn soportados sobre $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ sería concordante con la presencia de una mayor interacción entre ambos metales. En los catalizadores de PtPb soportados

en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, la presencia de $\text{Pb}(0)$ sería coherente con la mayor interacción entre Pt y Pb observada por RTP, quimisorción de H_2 , y reacciones sondas, en cambio en los $\text{PtPb}/\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ no se detectó $\text{Pb}(0)$, en concordancia con los resultados de RTP y las otras caracterizaciones. Los resultados de la deshidrogenación de n-butano en reactor continuo de los catalizadores bimetálicos, mostraron que el agregado de Sn mejoró tanto la conversión de n-butano, como la selectividad a butenos de los catalizadores de Pt. En cambio, el desempeño catalítico de los catalizadores de PtPb en esta reacción fue mediocre, ya que todos presentaron una actividad inferior a la de los correspondientes catalizadores monometálicos y la selectividad no tuvo una tendencia definida. Estos resultados están en acuerdo con los de caracterización que se analizaron anteriormente, donde el Sn como promotor, realizó una efectiva dilución de los átomos de Pt, disminuyendo las reacciones de hidrogenólisis y aumentando la selectividad deshidrogenante de los catalizadores de PtSn, además los estudios realizados indicaron buena interacción intermetálica en estos catalizadores. Por el contrario, los resultados de caracterización de los catalizadores PtPb exhibieron un efecto bloqueante de gran extensión del Pb sobre el Pt, con fuerte disminución de la actividad catalítica, que fue más evidente en los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, donde pudo observarse buena interacción Pt-Pb, a diferencia de los catalizadores soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ donde se apreció escasa interacción Pt-Pb, y los catalizadores bimetálicos se comportaron de

manera similar al catalizador monometálico. En cuanto al efecto del soporte en la reacción de deshidrogenación de n-butano, los catalizadores de PtSn soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ mostraron mayores rendimientos a butenos que aquéllos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, aunque las diferencias no fueron muy marcadas. Asimismo los resultados de pulsos de n-butano mostraron, que la fase metálica fresca de los catalizadores de PtSn soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ tiene menos sitios hidrogenolíticos que los respectivos catalizadores monometálicos, mostrando selectividades a butenos altas aún en el primer pulso, en cambio los catalizadores PtSn/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$ presentaron igual selectividad a butenos en el primer pulso que el catalizador de Pt, indicando que la fase metálica fresca de estos catalizadores es distinta de la de aquéllos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$.

4. Como conclusión respecto de los catalizadores bimetálicos preparados se puede decir que el Sn es un buen promotor del Pt, mejorando sus propiedades catalíticas en la deshidrogenación, no así el Pb, el cual tiene una influencia negativa sobre la actividad del Pt en la deshidrogenación, y no produce mejoras ostensibles en la selectividad deshidrogenante. En cuanto al efecto del soporte, se manifiesta que la fase metálica soportada en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ es distinta de aquélla soportada en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, siendo la interacción del Pt con los promotores más marcada en los primeros que en el último.

5. Con respecto a los catalizadores trimetálicos, los resultados de caracterización mostraron que el agregado de In y Ga al catalizador bimetalico de PtSn produjo una disminución tanto de la quimisorción de hidrógeno, como de las velocidades de deshidrogenación de ciclohexano y de hidrogenólisis de ciclopentano. Los principales efectos de estos promotores metálicos sobre los catalizadores de PtSn parecen ser geométricos de intercalación o dilución de los átomos superficiales de Pt, y también de bloqueo parcial por deposición de los promotores en la periferia de partículas de Pt. Así el In tendría un efecto ligeramente mayor de bloqueo de los átomos superficiales de Pt, que el Ga. En cuanto al efecto de dilución del metal activo, ambos promotores producirían una efectiva intercalación entre los átomos de Pt superficiales. Por otra parte, no hay que descartar los efectos electrónicos que también podrían estar presentes en los catalizadores trimetálicos, especialmente en el catalizador PtSnGa/MgAl₂O₄^{cop}. Los efectos de los promotores están fuertemente influenciados por el soporte, ya que son más marcados en los catalizadores trimetálicos soportados en MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec} que en aquellos soportados en MgAl₂O₄^{cop}. Estos resultados están de acuerdo con los de RTP que mostraron mayor interacción en los catalizadores trimetálicos soportados en MgAl₂O₄^{cer} y MgAl₂O₄^{mec}, en especial para los catalizadores de PtSnIn. Los resultados de XPS también están en concordancia con los anteriores, ya que los catalizadores trimetálicos PtSnIn soportados en

$\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ exponen mayores porcentajes de promotores metálicos en estado de oxidación cero, que los soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$. En cuanto al comportamiento en la deshidrogenación de n-butano, los catalizadores trimetálicos exhibieron en general buen rendimiento a butenos, especialmente los soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$. También hay que mencionar que los catalizadores de PtSnIn mostraron una ligera superioridad en la performance catalítica respecto de los catalizadores de PtSnGa. Estos resultados reflejan los obtenidos en los diferentes estudios de caracterización, donde se destacó la buena interacción intermetálica de los catalizadores trimetálicos soportados en $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, especialmente para los catalizadores de PtSnIn. Sin embargo, el catalizador PtSnIn/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, a pesar de no presentar aparentemente tanta interacción intermetálica, como fue analizado en los resultados de caracterización, mostró un buen comportamiento catalítico en la reacción de deshidrogenación de n-butano, siendo su rendimiento a butenos sólo un poco inferior al de los catalizadores PtSnIn/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y PtSnIn/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$. Los resultados de pulsos de n-butano, en concordancia con los estudios anteriores, mostraron que en todos los catalizadores trimetálicos la fase metálica tendría muy pocos sitios hidrogenolíticos, exhibiendo alta selectividad a butenos aún en el primer pulso.

6. Como conclusión acerca del desempeño de los catalizadores trimetálicos se puede decir que el agregado de In y Ga a los catalizadores de PtSn

produjo mejoras en la performance catalítica en deshidrogenación, aunque éstas son menos notables que las observadas al adicionar Sn a los catalizadores de Pt. Por otro lado, se halló una leve superioridad en el comportamiento catalítico de los catalizadores de PtSnIn respecto de los de PtSnGa en la reacción estudiada.

7. Los estudios de estabilidad catalítica mostraron que el agregado de promotores al Pt aumenta la estabilidad de la fase metálica, dando como resultado el mantenimiento de las propiedades de los catalizadores (actividad y selectividad) a lo largo de los cinco ciclos de reacción, como pudo observarse en los catalizadores bimetalicos de PtSn y trimetalicos de PtSnGa y PtSnIn soportados sobre $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, los cuales presentaron muy buenos comportamientos catalíticos, no sólo en actividad y selectividad, sino también en estabilidad. Los excelentes comportamientos de estos catalizadores, principalmente el PtSnIn/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, a través de cinco ciclos severos de reacción-regeneración (que tratan de simular el comportamiento del catalizador en condiciones industriales), serían debidos a la presencia de fases metálicas capaces de preservar una fuerte interacción, evitando procesos de segregación de la fase activa. Además en la fase metálica de estos catalizadores se han eliminado la mayor parte de los sitios hidrogenolíticos y se han reducido en forma importante los sitios formadores de carbón, con lo cual aumenta la selectividad deshidrogenante y disminuye fuertemente la desactivación por deposición de coque.

TEMAS DE LA TESIS QUE SERÁN OBJETO DE ESTUDIOS POSTERIORES

1. Un estudio más detallado acerca de las diferencias entre los soportes $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$ respecto del $\text{MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cop}}$, que condujeron a una deposición diferente del Pt en este último soporte, dando lugar a la formación de partículas de Pt de mayor tamaño y posiblemente de diferente estructura que en los catalizadores $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{cer}}$ y $\text{Pt/MgAl}_2\text{O}_4^{\text{mec}}$, fenómeno que también afectó la estructura y el comportamiento de los catalizadores bi y trimetálicos soportados en la espinela obtenida por coprecipitación.
2. Una caracterización más completa de los catalizadores sometidos a los ciclos de reacción-regeneración, usando además de RTP, otras técnicas como TEM y XPS.