

**Universidad Nacional del Litoral**  
**Facultad de Ingeniería Química**

---

*Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención de Grado Académico de:*

**Doctor en Ingeniería Química**

*En el campo de:*

**Catálisis Heterogénea**

*Título de la Tesis:*

**HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE DOBLES LIGADURAS  
EXOCÍCLICAS DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS**

*Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – Facultad de Ingeniería Química,  
Universidad Nacional del Litoral (INCAPE, FIQ, UNL) Dependencia: CONICET*

*Autor:*

**Juan Manuel Badano**

Director de Tesis: Ing. Pablo C. L'Argentièrre

Codirector de Tesis: Dra. Mónica E. Quiroga

*Jurados:*

Dr. Luis A. Gambaro

Ing. Graciela T. Baronetti

Dr. Sergio R. de Miguel

***Año 2009***

# AGRADECIMIENTOS

---

Quisiera agradecer a toda la gente que me acompañó durante la realización de esta tesis:

A mi luz Florencia por su constante aporte en la realización de mi vida y por sus comentarios que mejoraron la redacción y estructuración de la versión escrita final.

A la Familia de Florencia por brindarme incondicionalmente su caluroso afecto.

A mis hermanos, padres, abuelos y a las personas que afectuosamente llamo tíos, por ser y haber sido parte importante de la persona que soy, lamentando que algunos de ellos no se encuentren acompañándome corporalmente en este momento de mi vida.

A mi director y codirectora de tesis por su dirección y acompañamiento durante todo el transcurso de la tesis.

Al Dr. Fernando Coloma Pascual, por su valioso aporte realizado en el área de caracterización de los distintos catalizadores.

A mis compañeros de laboratorio, de trabajo y a toda la gente, que siendo mucha, aportó desinteresadamente en la realización y culminación del presente trabajo.

Y por último quiero agradecer a los amigos que fui cosechando en cada etapa de mi vida, que no solo brindaron y brindan gratos momentos si no también todo su apoyo incondicional.

## RESUMEN DE LA TESIS

Un gran número de procesos químicos en la industria (química fina, de especialidades y petroquímica) utilizan catalizadores metálicos soportados en reacciones de hidrogenación selectiva de enlaces vinílicos preservando el anillo aromático, para la obtención de productos de mayor valor agregado o como mecanismos de purificación de corrientes provenientes de los procesos petroquímicos que se utilizan como intermediarios, solventes o combustibles en otros procesos.

El precio final de estos productos y su competitividad en el mercado están íntimamente vinculados a los costos de la materia prima y de los catalizadores empleados en el proceso de transformación. El petróleo se ha convertido en las últimas décadas en la principal fuente de materia prima de compuestos orgánicos utilizados en la síntesis de nuevos productos (polímeros, fertilizantes, insecticidas, etc.) así como también en una apreciada fuente de energía (combustible vehicular, centrales eléctricas y otros).

La naturaleza química del soporte utilizado para la elaboración de los catalizadores metálicos soportados, posee un papel importante en las propiedades catalíticas finales. La textura física y naturaleza química del soporte, desempeñan un rol fundamental en los procesos de preparación de los catalizadores por impregnación y la distribución de la fase activa sobre los mismos (egg-shell, egg-white, egg-yolk y uniforme). De la selección del soporte también dependen las formas y propiedades mecánicas finales que poseerá el catalizador.

En las corrientes industriales donde se utilizan catalizadores metálicos, se encuentran trazas de compuestos que pueden envenenar sus sitios activos afectando la selectividad y vida útil, siendo los compuestos sulfurados uno de los principales componentes envenenantes presentes en estas corrientes.

En la presente tesis, se analizó la hidrogenación selectiva de enlaces vinílicos en presencia de anillos aromáticos, en función de este objetivo se utilizó la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno, reacción test utilizada para estudiar la purificación de diversas corrientes provenientes de los procesos de pirólisis, particularmente de cortes de gasolinas y aromáticos (BTX), de las olefinas y diolefinas, que usualmente presentan elevado contenido de compuestos sulfurados.

En una primera etapa se estudió la hidrogenación de estireno a etilbenceno sobre diversos catalizadores metálicos de Pt, Pd, Rh, Ru y Ni utilizando como soporte  $Al_2O_3$  y carbón activado. En una segunda instancia se midió la sulforresistencia a los compuestos sulfurados tiofeno y tiofano en la misma reacción. En esta serie de experiencias se analizaron la influencia del metal, la naturaleza de la sal precursora utilizada en la preparación de los catalizadores, el efecto de los tratamientos térmicos de calcinación y reducción; sobre las propiedades electrónicas y físicas de los metales y su incidencia en la reacción de hidrogenación y sulforresistencia.

Los mejores resultados tanto en la reacción de hidrogenación como de sulforresistencia se obtuvieron para los catalizadores de Pd. Los catalizadores de Pd fueron preparados a partir de dos diferentes precursores ( $PdCl_2$  y  $Pd(NO_3)_2$ ) observándose que los catalizadores preparados a partir de  $Pd(NO_3)_2$  fueron los más activos por sitio metálico expuesto en la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno mientras que los preparados a partir de  $PdCl_2$  fueron los más sulforresistentes. La diferencia de actividad y sulforresistencia se explica en función de las especies de paladio presentes sobre la superficie del soporte. De tal modo, en los catalizadores preparados a partir de  $Pd(NO_3)_2$  el metal se encuentra completamente reducido como  $Pd^0$  mientras que en el catalizador preparado a partir de  $PdCl_2$  el paladio se encuentra electrodeficiente ( $Pd^{\delta+}$ ) debido a un efecto estabilizador de Cl presente en la vecindad de los átomos de Pd, siendo las especies  $Pd^0$  más activas en la hidrogenación

pero menos sulforresistentes que las  $\text{Pd}^{\delta+}$ . También se observó que los tratamientos térmicos de calcinación y reducción poseen una fuerte influencia no solo en las propiedades electrónicas del metal sino también en las estructuras geométricas de las partículas metálicas donde la sulforresistencia se encuentra fuertemente afectada por ambos factores.

En los procesos de hidrogenación industrial, los catalizadores con estructura de distribución de la fase activa egg-shell son preferentemente utilizados. La confección de estos catalizadores permite disminuir los problemas involucrados a los procesos de transferencia de materia intrapartícula y además permitir un mejor control de la temperatura tanto en la partícula catalítica como en el reactor.

En este trabajo de tesis, se desarrolló un nuevo material compuesto en base a compuestos orgánicos (polímero) e inorgánico (alúmina) denominado Composite, que se puede utilizar como soporte para la obtención de catalizadores egg-shell. Los soportes Composite por su estructura combinada de materiales hidrofóbico (polímero) e hidrofílico ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), resultan ser soportes ideales para obtener de manera sencilla catalizadores egg-shell con espesores de metal sobre la superficie muy pequeños, difíciles de obtener sobre otros soportes tradicionales. Asimismo, estos nuevos soportes poseen mejores propiedades mecánicas que los utilizados tradicionalmente como ser:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , carbones y otros.

Por otra parte, se prepararon catalizadores de Pd soportados sobre Composite, para compararlos con otros catalizadores de Pd preparados en la tesis y comerciales. Estos resultados demuestran que los nuevos soportes pueden ser utilizados en procesos industriales, abriéndose una nueva gama de opciones en el área de la catálisis heterogénea.

Sobre los resultados de actividad catalítica y sulforresistencia obtenidos para los catalizadores de Pd soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se ajustaron los parámetros de modelos cinéticos heterogéneos tipo LHHW los que permitieron obtener mayor información desde el punto de vista físico así como estadístico, acerca de la reacción de hidrogenación y sulforresistencia.

# ÍNDICE GENERAL

---

## INDICE GENERAL

*Página*

### Capítulo I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

<b>I.1.</b> <i>Introducción.....</i>	I-1
<b>I.2.</b> <i>Objetivos de la Tesis.....</i>	I-20
<b>I.3.</b> <i>Citas bibliográficas.....</i>	II-22

### Capítulo II: MATERIALES Y MÉTODOS

<b>II.1.</b> <i>Reactivos solventes y otros insumos utilizados.....</i>	II-1
<b>II.1.1.</b> <i>Gases.....</i>	II-1
<b>II.1.2.</b> <i>Solventes y ácidos utilizados.....</i>	II-1
<b>II.1.3.</b> <i>Precusores metálicos.....</i>	II-2
<b>II.1.4.</b> <i>Reactivos y estándares cromatográficos.....</i>	II-3
<b>II.1.5.</b> <i>Soportes y catalizadores comerciales.....</i>	II-3
<b>II.2.</b> <i>Soportes Composite.....</i>	II-5
<b>II.2.1.</b> <i>Introducción a los soportes Composite.....</i>	II-5
<b>II.2.2.</b> <i>Elaboración de los soportes Composite.....</i>	II-7
<b>II.3.</b> <i>Preparación de los catalizadores.....</i>	II-10
<b>II.3.1.</b> <i>Método de impregnación por humedad incipiente.....</i>	II-10
<b>II.3.1.1.</b> <i>Factores a considerar en la utilización del método de impregnación por humedad incipiente.....</i>	II-10
<b>II.3.1.2.</b> <i>Descripción experimental de la preparación de los catalizadores.....</i>	II-13
<b>II.3.2.</b> <i>Tratamiento térmico de los catalizadores.....</i>	II-15
<b>II.3.2.1.</b> <i>Conceptos e importancia.....</i>	II-15
<b>II.3.2.2.</b> <i>Equipo de tratamiento térmico de los catalizadores.....</i>	II-16
<b>II.3.2.3.</b> <i>Descripción experimental del tratamiento térmico de los catalizadores...</i>	II-18
<b>II.4.</b> <i>Caracterización de los catalizadores y soportes.....</i>	II-20

II.4.1. Composición química.....	II-20
II.4.2. Determinación de superficie específica, textura y distribución de tamaño de poro	II-21
II.4.3. Quimisorción de gases.....	II-23
II.4.3.1. Descripción experimental de la quimisorción dinámica de H <sub>2</sub> .....	II-24
II.4.3.2. Quimisorción método dinámico: titulación de oxígeno adsorbido con hidrógeno.....	II-27
II.4.4. Reducción a temperatura programada (RTP).....	II-29
II.4.4.1. Descripción experimental del método RTP.....	II-31
II.4.5. Difracción de Rayos X (DRX).....	II-32
II.4.6. Espectroscopía infrarroja.....	II-34
II.4.6.1. Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier de CO adsorbido (FTIR-CO).....	II-36
II.4.6.2. Estrategias para la interpretación del espectro obtenido por FTIR-CO...	II-37
II.4.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	II-41
II.4.7.1. Descripción experimental de la técnica XPS.....	II-44
II.4.8. Actividad catalítica. Equipos.....	II-47
II.4.8.1. Introducción a la actividad catalítica.....	II-47
II.4.8.2. Descripción del equipo de reacción utilizado.....	II-48
II.4.8.3. Procedimiento y realización de las experiencias catalíticas.....	II-54
II.4.9. Análisis cromatográfico de las muestras de reacción.....	II-54
II.4.9.1. Equipamiento y condiciones de análisis.....	II-54
II.5. Citas bibliográficas.....	II-57

### **Capítulo III: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

III.1. Análisis de la principal bibliografía relacionada con el tema de tesis.....	III-1
III.1.1. Catalizadores para Hidrogenación de Olefinas.....	III-1
III.1.2. Sulforresistencia de los catalizadores empleados en reacciones de hidrogenación.....	III-8
III.1.3. Información Proveniente de Patentes.....	III-21
II.2. Citas bibliográficas.....	III-24



## **Capítulo IV: EXPERIENCIAS DE CARACTERIZACIÓN**

<b>IV.1.</b> <i>Consideraciones de los catalizadores utilizados.....</i>	IV-1
<b>IV.1.1.</b> <i>Elección de los metales.....</i>	IV-1
<b>IV.1.2.</b> <i>Elección de la carga metálica.....</i>	IV-2
<b>IV.1.3.</b> <i>Elección del soporte.....</i>	IV-3
<b>IV.1.4.</b> <i>Preparación y contenido metálico de los catalizadores.....</i>	IV-6
<b>IV.2.</b> <i>Caracterización de los catalizadores.....</i>	IV-8
<b>IV.2.1.</b> <i>Determinación de superficie específica, textura y tamaño de poro.....</i>	IV-8
<b>IV.2.2.</b> <i>Quimisorción de gases.....</i>	IV-11
<b>IV.2.2.1.</b> <i>Quimisorción de H<sub>2</sub>.....</i>	IV-11
<b>IV.2.2.2.</b> <i>Titulación de O<sub>2</sub> quimisorbido con H<sub>2</sub> (Titulación O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>).....</i>	IV-16
<b>IV.2.2.3.</b> <i>Interpretación resultados de dispersión.....</i>	IV-17
<b>IV.2.2.3.1.</b> <i>Dispersión en catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	IV-17
<b>IV.2.2.3.2.</b> <i>Dispersión en catalizadores soportados sobre carbón RX3.....</i>	IV-19
<b>IV.2.2.3.3.</b> <i>Dispersión en catalizadores soportados sobre Composite.....</i>	IV-19
<b>IV.2.3.</b> <i>Reducción a Temperatura Programada (RTP).....</i>	IV-20
<b>IV.2.3.1.</b> <i>Determinaciones por RTP para los catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	IV-20
<b>IV.2.3.2.</b> <i>Determinaciones por RTP para los catalizadores soportados sobre carbón RX3.....</i>	IV-31
<b>IV.2.3.3.</b> <i>Grado de reducción de los catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	IV-40
<b>IV.2.4.</b> <i>Difracción de rayos X (DRX).....</i>	IV-43
<b>IV.2.5.</b> <i>Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier de CO(FTIR-CO)..</i>	IV-49
<b>IV.2.5.1.</b> <i>Experiencias FTIR-CO en los catalizadores 1,35% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	IV-49
<b>IV.2.6.</b> <i>Espectroscopía de Reflexión Difusa Infrarroja por transformada de Fourier (DRIFTS).....</i>	IV-59
<b>IV.2.6.1.</b> <i>Resultados obtenidos en las experiencias de análisis por DRIFTS.....</i>	IV-60
<b>IV.2.7.</b> <i>Espectroscopía Fotelectrónica de rayos X (XPS).....</i>	IV-62
<b>IV.2.7.1.</b> <i>Resultados de XPS de los catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	IV-62
<b>IV.2.7.2.</b> <i>Resultados de XPS de los catalizadores soportados sobre carbón RX3...</i>	IV-72
<b>IV.2.7.3.</b> <i>Resultados de XPS de los catalizadores de Pd-Composite.....</i>	IV-74
<b>IV.3.</b> <i>Composición química elemental de los catalizadores.....</i>	IV-78
<b>IV.3.1.</b> <i>Determinación de Cl- utilizando la técnica de titulación.....</i>	IV-79

IV.3.2. <i>Determinación elemental de Al, Cl y Pd utilizando la técnica EPMA.....</i>	IV-80
IV.4. <i>Caracterización por imágenes de los catalizadores.....</i>	IV-84
IV.4.1. <i>Caracterización óptica con lupa de los catalizadores en pellets.....</i>	IV-84
IV.4.2. <i>Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....</i>	IV-91
IV.5. <i>Conclusiones de los resultados de caracterización.....</i>	IV-96
IV.6. <i>Citas bibliográficas.....</i>	IV-103

## **Capítulo V: ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ESTIRENO A ETILBENCENO Y SULFORRESISTENCIA**

V.1. <i>Consideraciones y puesta en marcha de las reacciones de hidrogenación.....</i>	V-1
V.1.1. <i>Conceptos de transferencia de materia relacionados a las reacciones catalíticas.....</i>	V-1
V.1.2. <i>Transferencia de materia interfase gas-líquido.....</i>	V-3
V.1.3. <i>Transferencia de materia interfase líquido-sólido.....</i>	V-6
V.1.4. <i>Transferencia de materia interna y reacción química.....</i>	V-8
V.1.5. <i>Expresión cinética del reactor Slurry.....</i>	V-10
V.1.6. <i>Determinación de las variables de operación.....</i>	V-11
V.2. <i>Experiencias de hidrogenación de estireno.....</i>	V-14
V.2.1. <i>Experiencias catalíticas utilizando catalizador 0,06 % M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	V-15
V.2.2. <i>Experiencias catalíticas utilizando catalizador 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	V-17
V.2.3. <i>Resultados de las experiencias catalíticas utilizando catalizador 1,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..</i>	V-20
V.2.4. <i>Experiencias catalíticas utilizando catalizador 1,35% M/RX3.....</i>	V-24
V.2.5. <i>Experiencias catalíticas utilizando catalizador en pellets.....</i>	V-26
V.2.5.1. <i>Experiencias catalíticas utilizando catalizadores en pellets de soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	V-27
V.2.5.2. <i>Experiencias catalíticas utilizando catalizadores en pellets de soporte RX3..</i>	V-30
V.2.6. <i>Discusión de los resultados de obtenidos en la hidrogenación de estireno....</i>	V-32
V.2.6.1. <i>Discusión de la hidrogenación de estireno en catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	V-32
V.2.6.2. <i>Discusión de la hidrogenación de estireno en catalizadores soportados sobre carbón RX3.....</i>	V-40
V.2.6.3. <i>Discusión de la hidrogenación de estireno en catalizadores en pellets...</i>	V-44

<b>V.3.Experiencias de envenenamiento.....</b>	<b>V-46</b>
<b>V.3.1.Envenenamiento de catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>V-47</b>
<b>V.3.1.1.Envenenamiento con tiofeno en catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>V-47</b>
<b>V.3.1.2.Envenenamiento con tiofano en catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>V-51</b>
<b>V.3.1.3.Envenenamiento con tetrahidrofurano en catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..</b>	<b>V-53</b>
<b>V.3.2.Experiencias de envenenamiento utilizando catalizadores en pellets.....</b>	<b>V-55</b>
<b>V.3.2.1.Experiencias de envenenamiento con tiofeno utilizando catalizadores calcinados en pellets soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>V-55</b>
<b>V.3.2.2.Experiencias de envenenamiento con tiofeno utilizando catalizadores sin calcinar en pellets soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>V-57</b>
<b>V.3.2.3. Experiencias de envenenamiento con tiofeno utilizando catalizadores sin calcinar en pellets soportados sobre carbón RX3.....</b>	<b>V-59</b>
<b>V.3.3.Estudio del comportamiento de los catalizadores de paladio al envenenamiento con tiofeno y tiofano.....</b>	<b>V-61</b>
<b>V.3.3.1.Efecto del tiofeno en la hidrogenación de estireno sobre catalizadores de Pd..</b>	<b>V-61</b>
<b>V.3.3.2.Efecto del tiofano en la hidrogenación de estireno sobre catalizadores de Pd..</b>	<b>V-64</b>
<b>V.3.4.Discusión de los resultados de envenenamiento de los catalizadores obtenidos en la hidrogenación de estireno.....</b>	<b>V-67</b>
<b>V.3.4.1.Discusión del envenenamiento en catalizadores 0,35 M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>V-67</b>
<b>V.3.4.2.Discusión del envenenamiento en catalizadores 1,35 M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en pellets..</b>	<b>V-68</b>
<b>V.3.4.3.Discusión del envenenamiento en catalizadores 1,35% Pd.....</b>	<b>V-69</b>
<b>V.4.Citas bibliográficas.....</b>	<b>V-75</b>

## **Capítulo VI: MODELADO CINÉTICO**

<b>VI.1.Modelado cinético – Introducción.....</b>	<b>VI-1</b>
<b>VI.1.1.Conceptos y Generalidades.....</b>	<b>VI-1</b>
<b>VI.1.2.Conceptos, magnitudes y parámetros utilizados en el modelado cinético.....</b>	<b>VI-3</b>
<b>VI.1.3.Criterios utilizados para la discriminación de los modelos.....</b>	<b>VI-6</b>
<b>VI.2.Modelado cinético de la hidrogenación de estireno sobre catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Ausencia de veneno.....</b>	<b>VI-8</b>
<b>VI.2.1.Estudio de la influencia de las variables sobre la velocidad de hidrogenación inicial del estireno.....</b>	<b>VI-8</b>

VI.2.1.1. <i>Influencia de la temperatura</i> .....	VI-9
VI.2.1.2. <i>Influencia de la presión de H<sub>2</sub></i> .....	VI-11
VI.2.1.3. <i>Influencia de la concentración inicial de estireno</i> .....	VI-13
VI.2.2. <i>Modelos heterogéneos</i> .....	VI-15
VI.2.2.1. <i>Modelos LHHW utilizados</i> .....	VI-15
VI.2.2.2. <i>Resultados obtenidos</i> .....	VI-17
VI.2.2.3. <i>Modelado cinético de la hidrogenación de estireno en presencia de agentes envenenantes</i> .....	VI-29
VI.3. <i>Conclusiones</i> .....	VI-33
VI.4. <i>Citas bibliográficas</i> .....	VI-35

## **Capítulo VII: EXPERIENCIAS CATALÍTICAS DE LOS CATALIZADORES COMPOSITE**

VII.1. <i>Catalizadores Composite</i> .....	VII-1
VII.1.1. <i>Comparación de los catalizadores de Pd utilizando distintos soportes</i> .....	VII-1
VII.1.2. <i>Comparación de los catalizadores Composite con muestras comerciales</i> ....	VII-4
VII.1.3. <i>Conclusiones de los Soportes Composite BTAl y UTAl</i> .....	VII-13
VII.2. <i>Citas bibliográficas</i> .....	VII-16

## **Capítulo VIII: CONCLUSIONES FINALES**

VIII. <i>Conclusiones finales</i> .....	VIII-1
VIII.1. <i>Conclusiones generales</i> .....	VIII-1
VIII.2. <i>Reacción de hidrogenación de estireno en ausencia de venenos</i> .....	VIII-2
VIII.3. <i>Reacción de hidrogenación de estireno en presencia de venenos sulfurados</i> ...	VIII-4
VIII.4. <i>Modelado cinético</i> .....	VIII-6
VIII.5. <i>Experiencias con los soportes Composite UTAl y BTAl</i> .....	VIII-8

# **ÍNDICE DE TABLAS**

## INDICE DE TABLAS

*Página*

### Capítulo I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

<i>Tabla I.1:</i> Influencia de la alimentación en el rendimiento de los productos de craqueo.	I-5
<i>Tabla I.2:</i> Rendimiento del craqueo térmico por 1000 toneladas de eteno producido, usando diferentes alimentaciones.....	I-6
<i>Tabla I.3:</i> Rendimiento del craqueo de una nafta (%Wt) en función de la severidad del proceso.....	I-6
<i>Tabla I.4:</i> Rendimiento del craqueo de gas oil (%Wt) en función de la severidad del proceso.....	I-6
<i>Tabla I.5:</i> Composición de cortes de gasolina obtenidos del craqueo térmico de naftas.....	I-7
<i>Tabla I.6:</i> Rendimiento de FCC según diferentes alimentaciones.....	I-9
<i>Tabla I.7:</i> Distribución de azufre en productos de FCC.....	I-10
<i>Tabla I.8:</i> Especies sulfuradas presentes en petróleo y sus destilados.....	I-11

### Capítulo II: MATERIALES Y MÉTODOS

<i>Tabla II.1:</i> Propiedades de los compuestos orgánicos utilizados en la elaboración de los Composite.....	II-7
<i>Tabla II.2:</i> Catalizadores preparados utilizando pellets como soporte.....	II-14
<i>Tabla II.3:</i> Catalizadores preparados utilizando partículas 35-80 mesh de alúmina como soporte.....	II-15
<i>Tabla II.4:</i> Espectro de energía en Espectroscopía Vibracional.....	II-35

### Capítulo III: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

No se presentaron tablas en el Capítulo III – Referencias Bibliográficas

## **Capítulo IV: EXPERIENCIAS DE CARACTERIZACIÓN**

<b>Tabla IV.1:</b> Principales soportes usados en catalizadores y sus aplicaciones.....	IV-4
<b>Tabla IV.2:</b> Pautas de selección para la elaboración de catalizadores.....	IV-5
<b>Tabla IV.3:</b> Denominación y contenido metálico teórico y real de los catalizadores elaborados durante el presente trabajo de tesis.....	IV-7
<b>Tabla IV.4:</b> Resultados de superficie BET, diámetro promedio de poro ( $d_{MED}$ ) y volumen promedio de poro ( $V_{MED}$ ) obtenido para los catalizadores soportados sobre $Al_2O_3$ y Composite.....	IV-9
<b>Tabla IV.5:</b> Resultados de superficie BET, superficie de micro poros ( $S_{MI}$ ) y volumen medio de micro poros ( $V_{MI}$ ) obtenido para los catalizadores soportados sobre carbón RX3.....	IV-10
<b>Tabla IV.6:</b> Valores de densidad y concentración superficial de átomos ( $\sigma$ ).....	IV-14
<b>Tabla IV.7:</b> Resultados de dispersión (D) determinada por los métodos de quimisorción de $H_2$ y titulación de $O_2-H_2$ , superficie específica de metal (S) y tamaño de partícula (d) determinados por quimisorción de $H_2$ .	IV-15
<b>Tabla IV.8:</b> Resultados de los perfiles de reducción de los catalizadores conteniendo 0,35% Metal sobre $\gamma-Al_2O_3$ .....	IV-31
<b>Tabla IV.9:</b> Resultados de los perfiles de reducción de los catalizadores conteniendo 1,35% Metal sobre $\gamma-Al_2O_3$ .....	IV-31
<b>Tabla IV.10:</b> Porcentaje de reducción de los catalizadores 0,35% Metal soportados sobre $Al_2O_3$ .....	IV-42
<b>Tabla IV.11:</b> Porcentaje de reducción de los catalizadores 1,35% Metal soportados sobre $Al_2O_3$ .....	IV-42
<b>Tabla IV.12:</b> Tamaño de partícula (d) estimado mediante la ecuación de Debye-Scherrer	IV-48
<b>Tabla IV.13:</b> Relación de área entre adsorción puente y lineal (P/L) obtenida de los espectros de FTIR en los distintos catalizadores de Pd/ $Al_2O_3$ .....	IV-58
<b>Tabla IV.14:</b> Resultados de XPS de las muestras soportadas sobre $Al_2O_3$ .....	IV-71
<b>Tabla IV.15:</b> Resultados de XPS de las muestras soportadas sobre carbón NORIT RX3.	IV-74
<b>Tabla IV.16:</b> Resultados de XPS de las muestras soportadas sobre Composite.....	IV-77
<b>Tabla IV.17:</b> Resultado químico del contenido promedio de cloro presente en los catalizadores 1,35 % Pd/ $Al_2O_3$ preparados a partir de precursor $PdCl_2$ , calcinado y sin calcinar y reducidos a diferentes temperaturas.....	IV-79
<b>Tabla IV.18:</b> Composición química elemental de Al, Cl y Pd obtenidos por EPMA, para los catalizadores en pellet.....	IV-82

## **Capítulo V: ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ESTIRENO A ETILBENCENO Y SULFORRESISTENCIA**

<b>Tabla V.1:</b> Velocidades de reacción inicial $r^{\circ}_{ES}$ obtenida en los catalizadores 0,06% w M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-16
<b>Tabla V.2:</b> Resultados de velocidades de reacción inicial $r^{\circ}_{ES}$ , $r^{o*}_{ES}$ y TOF obtenidos en los catalizadores 0,35% w M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-18
<b>Tabla V.3:</b> Resultados de velocidades de reacción inicial $r^{\circ}_{ES}$ , $r^{o*}_{ES}$ y TOF obtenidos para los catalizadores 1,35% Pd calcinados y sin calcinar soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-23
<b>Tabla V.4:</b> Resultados de velocidades de reacción inicial $r^{\circ}_{ES}$ , $r^{o*}_{ES}$ y TOF obtenidos para los catalizadores 1,35% Pt y Ru calcinados y sin calcinar soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	V-24
<b>Tabla V.5:</b> Resultados de velocidades de reacción inicial $r^{\circ}_{ES}$ , $r^{o*}_{ES}$ y TOF obtenidos para los catalizadores 1,35% Pd, Pt y Ru soportados sobre carbón RX3.....	V-25
<b>Tabla V.6:</b> Resultados de velocidades de reacción inicial $r^{\circ}_{ES}$ obtenidos para los catalizadores calcinados en pellets soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-27
<b>Tabla V.7:</b> Resultados de velocidades de reacción inicial $r^{\circ}_{ES}$ obtenidos para los catalizadores sin calcinar en pellets soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-29
<b>Tabla V.8:</b> Resultados de velocidades de reacción inicial $r^{\circ}_{ES}$ obtenidos para los catalizadores sin calcinar en pellets soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-31
<b>Tabla V.9:</b> Resultados de velocidades de reacción iniciales $r^{\circ}_{ES-TE}$ , $r^{o*}_{ES-TE}$ y TOF <sub>TE</sub> y DES <sub>TE</sub> obtenidos para los catalizadores 0,35% M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> reducidos a 673 K.....	V-49
<b>Tabla V.10:</b> Resultados de velocidades de reacción iniciales $r^{\circ}_{ES-TE}$ , $r^{o*}_{ES-TE}$ y TOF <sub>TE</sub> y DES <sub>TE</sub> obtenidos de las experiencias con 300 y 600 ppm en tiofeno para los catalizadores 0,35% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> reducidos a 673y 358 K.....	V-51
<b>Tabla V.11:</b> Resultados de velocidades de reacción iniciales $r^{\circ}_{ES-TA}$ , $r^{o*}_{ES-TA}$ y TOF <sub>TA</sub> y DES <sub>TA</sub> obtenidos para los catalizadores 0,35% M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-53
<b>Tabla V.12:</b> Resultados de velocidades de reacción iniciales $r^{\circ}_{ES-THF}$ , $r^{o*}_{ES-THF}$ y TOF <sub>THF</sub> y DES <sub>THF</sub> obtenidos para los catalizadores 0,35% M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-54
<b>Tabla V.13:</b> Resultados de velocidades de reacción iniciales $r^{\circ}_{ES-TE}$ , $r^{o*}_{ES-TE}$ y TOF <sub>TE</sub> y DES <sub>TE</sub> obtenidos de las experiencias con 300 en tiofeno para los catalizadores calcinados en pellets de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-57
<b>Tabla V.14:</b> Resultados de velocidades de reacción iniciales $r^{\circ}_{ES-TE}$ , y DES <sub>TE</sub> obtenidos de las experiencias con 300 en tiofeno para los catalizadores sin calcinar en pellets de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-58
<b>Tabla V.15:</b> Resultados de velocidades de reacción iniciales $r^{\circ}_{ES-TE}$ , $r^{o*}_{ES-TE}$ y TOF <sub>TE</sub> y DES <sub>TE</sub> obtenidos de las experiencias con 300 en tiofeno para los catalizadores en pellets de carbón RX3.....	V-60
<b>Tabla V.16:</b> Resultados de velocidades de reacción iniciales $r^{\circ}_{ES-TE}$ , $r^{o*}_{ES-TE}$ y TOF <sub>TE</sub> y DES <sub>TE</sub> obtenidos de las experiencias con 100 ppm en tiofeno, para los catalizadores en polvo de Pd.....	V-63



<b>Tabla V.17:</b> Resultados de velocidades de reacción inicial $r_{ES-TA}^o$ , $r_{ES-TA}^{o*}$ y $TOF_{TA}$ y $DES_{TA}$ obtenidos de las experiencias con 50 ppm en tiofano, para los catalizadores molidos de Pd.....	V-65
--	------

## **Capítulo VI: MODELADO CINÉTICO**

<b>Tabla VI.1:</b> Efecto de la temperatura sobre el comportamiento del catalizador PdClAl <sub>1,3</sub> -673 en la hidrogenación de estireno [ $P_{H_2}$ : 20 bar, $C_{ES}^o$ : 0,4467 M, Masa cat: 10 mg].....	VI-10
<b>Tabla VI.2:</b> Efecto de la presión de H <sub>2</sub> sobre el comportamiento del catalizador PdClAl <sub>1,3</sub> -673 en la hidrogenación de estireno [Temp: 353 K, $C_{ES}^o$ : 0,4467 M, Masa cat: 10 mg].....	VI-5
<b>Tabla VI.3:</b> Efecto de la concentración inicial de estireno sobre el comportamiento del catalizador PdClAl <sub>1,3</sub> -673 en la hidrogenación de estireno [Temp: 353 K, $P_{H_2}$ : 20 bar, Masa cat: 10 mg].....	VI-14
<b>Tabla VI.4:</b> Distintos modelos cinéticos heterogéneos LHHW ensayados en la hidrogenación de estireno con el catalizador PdClAl <sub>1,3</sub> -673.....	VI-16
<b>Tabla VI.5:</b> Expresiones cinéticas de los distintos modelos heterogéneos LHHW presentados en la Tabla VI.4.....	VI-17
<b>Tabla VI.6:</b> Resultados obtenidos al ajustar los datos experimentales con los modelos de la Tabla VI.5.....	VI-18
<b>Tabla VI.7:</b> Resultados obtenidos de los ajustes cinéticos empleando el modelo 6-A.....	VI-22
<b>Tabla VI.8:</b> Resultados obtenidos de los ajustes cinéticos para el modelo 6-A con tiofeno (100ppm) y tiofano (50ppm).....	VI-31

## **Capítulo VII: EXPERIENCIAS CATALÍTICAS DE LOS CATALIZADORES COMPOSITE**

<b>Tabla VII.1:</b> Resultados de velocidades de reacción inicial $r_{ES}^o$ , $r_{ES}^{o*}$ y TOF obtenidos para los catalizadores en pellets molidos con 1,35% Pd soportados sobre: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , carbón RX3, Composite UTAI y BTAI.....	VII-2
<b>Tabla VII.2:</b> Resultados de velocidades de reacción inicial $r_{ES}^o$ y factor de efectividad ( $\eta$ ) obtenidos para los catalizadores en pellets con 1,35% w Pd soportados sobre: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , carbón RX3, Composite UTAI y BTAI.....	VII-4
<b>Tabla VII.3:</b> Pendiente al origen de la primera y tercer experiencia y cociente entre las mismas obtenida para los catalizadores en pellets PdUTA10,3, PdBTA10,3, LD265 y ENGELHARD.....	VII-9

**Tabla VII.4:**Resultados de los ensayos de compresión diametral y longitudinal de los soportes Composite UTAI y BTAI,  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  Gilder, carbón NORIT RX3 y catalizador comercial de 0,5% Pd ENGELHARD..... VII-12

## **Capítulo VIII: CONCLUSIONES FINALES**

**Tabla VIII.1:**Resultados obtenidos para el Modelo 6-A en el estudio de la reacción de hidrogenación de estireno..... VIII-31

## **ÍNDICE DE FIGURAS**

## INDICE DE FIGURAS

Página

### Capítulo I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

<b>Figura I.1:</b> Evolución del precio promedio del barril de crudo en función del tiempo durante el periodo 1960-2008.....	I-1
<b>Figura I.2:</b> Precio del barril de crudo durante el periodo 2008-2009.....	I-1
<b>Figura I.3:</b> Producción de gasolina natural y de craqueo en Argentina durante el periodo 2001-2006.....	I-2
<b>Figura I.4:</b> Procesos que sigue el petróleo crudo en una refinería.....	I-3
<b>Figura I.5:</b> Rendimientos de un nafta de pirólisis dependiendo de KSF.....	I-5
<b>Figura I.6:</b> Craqueo de Lecho Fluidizado. Proceso UOP.....	I-8
<b>Figura I.7:</b> Proceso convencional de purificación utilizado en las naftas de pirólisis.....	I-13
<b>Figura I.8:</b> Evolución del precio internacional del Paladio y Platino.....	I-17
<b>Figura I.9:</b> Evolución del precio internacional del Rodio.....	I-17
<b>Figura I.10:</b> Evolución del precio internacional del Rutenio.....	I-18
<b>Figura I.11:</b> Formas físicas que pueden adquirir los catalizadores según su aplicación.....	I-19

### Capítulo II: MATERIALES Y MÉTODOS

<b>Figura II.1:</b> Bis-fenol-A bis(glicidil de metacrilato) [BisGMA].....	II-5
<b>Figura II.2:</b> Dimetacrilato de uretano [UDMA].....	II-6
<b>Figura II.3:</b> Trietilenglicol dimetacrilato [TEGDMA].....	II-6
<b>Figura II.4:</b> Peróxido de benzoilo [BPO].....	II-6
<b>Figura II.5-a:</b> Imagen del extrusor utilizado para la elaboración de los soportes Composite desmontado.....	II-9
<b>Figura II.5-b:</b> Imagen del extrusor utilizado para la elaboración de los soportes Composite ensamblado.....	II-9
<b>Figura II.6:</b> Equipo de tratamiento térmico empleado para las etapas de descomposición térmica de los precursores, calcinación y activación de los catalizadores.....	II-17

<b>Figura II.7:</b> Equipo utilizado para las experiencias de quimisorción y reducción a temperatura programada.....	II-25
<b>Figura II.8-a:</b> Difracción de rayos X. Interferencia constructiva.....	II-33
<b>Figura II.8-b:</b> Difracción de rayos X. Interferencia destructiva.....	II-33
<b>Figura II.9:</b> Formación del enlace metal ← CO o enlace del orbital <i>s</i> , <i>p</i> o <i>d</i> con el orbital $\sigma$ utilizando un par desocupado de electrones del átomo de carbón. Los orbitales oscuros representan orbitales completos y los blancos orbitales vacíos de electrones.....	II-37
<b>Figura II.10:</b> Formación del enlace metal → CO o enlace del orbital <i>d</i> del metal con el orbital $\pi$ del átomo de carbón. Los orbitales oscuros representan orbitales completos y los blancos orbitales vacíos de electrones.....	II-37
<b>Figura II.11:</b> Figura izquierda: formas normales de vibración del CO adsorbido linealmente; Figura derecha: formas normales de vibración del CO adsorbido a manera de puente.....	II-38
<b>Figura II.12:</b> Figura izquierda: Adquisición del background; Figura derecha: Medición de CO adsorbido sobre la superficie del catalizador.....	II-40
<b>Figura II.13:</b> Comportamiento de un átomo cuando es irradiado con una fuente de energía $h\nu$ .....	II-42
<b>Figura II.14:</b> Figura izquierda: Proceso Fotoelectrónico; Figura derecha: Proceso Auger....	II-43
<b>Figura II.15:</b> Esquema simplificado del equipo para realizar XPS.....	II-45
<b>Figura II.16:</b> Reactor utilizado en las experiencias catalíticas. Vista en corte.....	II-50
<b>Figura II.17-a:</b> Sistema de sujeción empleado para los catalizadores en forma de pellets. Vista frontal en corte.....	II-52
<b>Figura II.17-b:</b> Sistema de sujeción empleado para los catalizadores en forma de pellets. Vista superior.....	II-52
<b>Figura II.17-c:</b> Sistema de sujeción empleado para los catalizadores en forma de pellets. Visualización del funcionamiento del sistema de sujeción de los catalizadores en pellets.....	II-52
<b>Figura II.18:</b> Esquema de funcionamiento del reactor utilizado en las experiencias de hidrogenación y envenenamiento.....	II-53
<b>Figura II.19:</b> Programa de temperatura utilizado en cromatografía para el análisis de las muestras provenientes de las experiencias catalíticas.....	II-55
<b>Figura II.20:</b> Cromatograma de los compuestos empleados en las experiencias catalíticas durante el trabajo de tesis.....	II-56

### **Capítulo III: REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

No se presentaron figuras en el Capítulo III – Referencias Bibliográficas

## **Capítulo IV: EXPERIENCIAS DE CARACTERIZACIÓN**

<b>Figura IV.1:</b> Isoterma de adsorción-desorción obtenida en el soporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CK300.....	IV-8
<b>Figura IV.2:</b> Perfiles de RTP obtenido para la Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , utilizada como soporte en los catalizadores.....	IV-21
<b>Figura IV.3:</b> Perfiles de RTP de los catalizadores 0,35% Pd; PdNA10,35 y PdClAl0,35....	IV-22
<b>Figura IV.4:</b> Perfiles de RTP de los catalizadores 1,35% Pd; PdClAl1,3 y SC-PdClAl1,3..	IV-24
<b>Figura IV.5:</b> Perfil de RTP del catalizador 1,35% Pd; PdNA11,3.....	IV-25
<b>Figura IV.6:</b> Perfiles de RTP de los catalizadores 0,35% Metal: Catalizador PtClAl0,35 y RhClAl0,35.....	IV-27
<b>Figura IV.7:</b> Perfil de RTP del catalizador 1,35% Pt Catalizador PtClAl1,3.....	IV-27
<b>Figura IV.8:</b> Perfil de RTP del catalizadores 0,35% Ru: Catalizador RuClAl0,35.....	IV-29
<b>Figura IV.9:</b> Perfil de RTP del catalizadores 1,35% Ru: Catalizador RuClAl1,35.....	IV-29
<b>Figura IV.10:</b> Perfil de RTP de los catalizadores elaborados con carbón NORIT RX3. Catalizador: PdNRX, PdCIRX, PtCIRX, RuCIRX.....	IV-32
<b>Figura IV.11:</b> Perfil de RTP de los catalizadores RX3 tratados en Argón. Catalizador: PdNRX, PdCIRX, PtCIRX, RuCIRX y soporte NORIT RX3.....	IV-37
<b>Figura IV.12:</b> Perfil de RTP del soporte RX3.....	IV-39
<b>Figura IV.13:</b> Temperatura de descomposición de los grupos orgánicos presentes en la superficie de los carbones utilizados como soportes.....	IV-39
<b>Figura IV.14:</b> Difractograma de rayos X obtenido para la alúmina CK300.....	IV-44
<b>Figura IV.15:</b> Difractograma de rayos X obtenido para los catalizadores M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	IV-45
<b>Figura IV.16:</b> Difractograma de rayos X del catalizadores RuClAl1,35 calcinado y sin reducir.....	IV-46
<b>Figura IV.17:</b> Difractograma de rayos X de los catalizadores RX3.....	IV-47
<b>Figura IV.18:</b> Espectro FTIR-CO de distintas especies de CO adsorbidas.....	IV-50
<b>Figura IV.19:</b> Espectro FTIR-CO del catalizador calcinado PdClAl1,3 reducido a diferentes temperaturas.....	IV-51
<b>Figura IV.20:</b> Espectro limpio FTIR-CO del catalizador PdClAl1,3 calcinado.....	IV-53
<b>Figura IV.21:</b> Espectro limpio FTIR-CO del catalizador PdClAl1,3 calcinado.....	IV-53
<b>Figura IV.22:</b> Espectro FTIR-CO del catalizador sin calcinar SC-PdClAl1,3 reducido a diferentes temperaturas.....	IV-54
<b>Figura IV.23:</b> Espectro limpio FTIR-CO del catalizador sin calcinar SC-PdClAl1,3.....	IV-55
<b>Figura IV.24:</b> Espectro limpio FTIR-CO del catalizador sin calcinar PdNA11,3.....	IV-57

<b>Figura IV.25:</b> Espectro obtenido mediante DRIFTS de los catalizadores metálicos: PdCIRX, PdNRX, RuCIRX y el soporte NORIT RX3 .....	IV-60
<b>Figura IV.26-a:</b> Resultados de XPS de los catalizadores sin reducir de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : catalizador calcinado PdNA11,3-SR.....	IV-63
<b>Figura IV.26-b:</b> Resultados de XPS de los catalizadores sin reducir de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : catalizador sin calcinar SC-PdNA11,3-SR.....	IV-63
<b>Figura IV.27-a:</b> Resultados de XPS de los catalizadores sin reducir de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de PdCl <sub>2</sub> : catalizador calcinado PdCIA11,3-SR.....	IV-64
<b>Figura IV.27-b:</b> Resultados de XPS de los catalizadores sin reducir de Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de PdCl <sub>2</sub> : catalizador sin calcinar SC-PdCIA11,3-SR .....	IV-64
<b>Figura IV.28-a:</b> Resultados de XPS de los catalizadores Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , reducidos a 673 K: catalizador calcinado PdNA11,3-673.....	IV-65
<b>Figura IV.28-b:</b> Resultados de XPS de los catalizadores Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , reducidos a 673 K: catalizador sin calcinar SC-PdNA11,3-673.....	IV-65
<b>Figura IV.29-a:</b> Resultados de XPS de los catalizadores calcinados Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de PdCl <sub>2</sub> , reducidos a distintas temperaturas: catalizador PdCIA11,3-358.....	IV-66
<b>Figura IV.29-b:</b> Resultados de XPS de los catalizadores calcinados Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de PdCl <sub>2</sub> , reducidos a distintas temperaturas: catalizador PdCIA11,3-473.....	IV-66
<b>Figura IV.29-c:</b> Resultados de XPS de los catalizadores calcinados Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de PdCl <sub>2</sub> , reducidos a distintas temperaturas: catalizador PdCIA11,3-673.....	IV-66
<b>Figura IV.30-a:</b> Resultados de XPS de los catalizadores sin calcinar Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de PdCl <sub>2</sub> , reducidos a distintas temperaturas: catalizador SC-PdCIA11,3-358.....	IV-67
<b>Figura IV.30-b:</b> Resultados de XPS de los catalizadores sin calcinar Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de PdCl <sub>2</sub> , reducidos a distintas temperaturas: catalizador SC-PdCIA11,3-473.....	IV-67
<b>Figura IV.30-c:</b> Resultados de XPS de los catalizadores sin calcinar Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de PdCl <sub>2</sub> , reducidos a distintas temperaturas: catalizador SC-PdCIA11,3-673.....	IV-67
<b>Figura IV.31-a:</b> Resultados de XPS de los catalizadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> : catalizador calcinado sin reducir PtCIA11,3-SR.....	IV-68
<b>Figura IV.31-b:</b> Resultados de XPS de los catalizadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> : catalizador calcinado y reducido PtCIA11,3-673.....	IV-68
<b>Figura IV.31-c:</b> Resultados de XPS de los catalizadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> : catalizador sin calcinar y reducido SC-PtCIA11,3-673.....	IV-68
<b>Figura IV.32-a:</b> Resultados de XPS de los catalizadores Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de RuCl <sub>3</sub> : catalizador calcinado y reducido RuCIA11,3-673.....	IV-69
<b>Figura IV.32-b:</b> Resultados de XPS de los catalizadores Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> preparados a partir de RuCl <sub>3</sub> : catalizador sin calcinar y reducido SC-RuCIA11,3-673.....	IV-69
<b>Figura IV.33:</b> Espectro de XPS obtenido para el catalizador calcinado y reducido Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (RhCIA11,3-673).....	IV-69

<b>Figura IV.34-a:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinados y reducidos: NiCIA11,3-673.....	IV-70
<b>Figura IV.34-b:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinados y reducidos: NiNA11,3-673.....	IV-70
<b>Figura IV.35-a:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores preparados con carbón NORIT RX3 y reducidos a 673 K: PdCIRX.....	IV-73
<b>Figura IV.35-b:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores preparados con carbón NORIT RX3 y reducidos a 673 K: PdNRX.....	IV-73
<b>Figura IV.35-c:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores preparados con carbón NORIT RX3 y reducidos a 673 K: PtCIRX.....	IV-73
<b>Figura IV.35-d:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores preparados con carbón NORIT RX3 y reducidos a 673 K: RuCIRX.....	IV-73
<b>Figura IV.35-e:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores preparados con carbón NORIT RX3 y reducidos a 673 K: NiCIRX.....	IV-73
<b>Figura IV.35-f:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores preparados con carbón NORIT RX3 y reducidos a 673 K: NiNRX.....	IV-73
<b>Figura IV.36-a:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Composite Pd/BTAI previo al tratamiento de reducción: PdBTAI0,3-SR.....	IV-75
<b>Figura IV.36-b:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Composite Pd/BTAI previo al tratamiento de reducción: PdBTAI0,3-SR.....	IV-75
<b>Figura IV.37-a:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Composite Pd/UTAI previo al tratamiento de reducción: PdUTAI0,3-SR.....	IV-75
<b>Figura IV.37-b:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Composite Pd/BTAI previo al tratamiento de reducción: PdUTAI1,2-SR.....	IV-75
<b>Figura IV.38-a:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Composite Pd/BTAI reducidos en H <sub>2</sub> a 473 K: PdBTAI0,3-473.....	IV-76
<b>Figura IV.38-b:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Composite Pd/BTAI reducidos en H <sub>2</sub> a 473 K: PdBTAI1,2-473.....	IV-76
<b>Figura IV.39-a:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Composite Pd/UTAI reducidos en H <sub>2</sub> a 473 K: PdUTAI0,3-473.....	IV-77
<b>Figura IV.39-b:</b> Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Composite Pd/UTAI reducidos en H <sub>2</sub> a 473 K: PdUTAI1,2-473.....	IV-77
<b>Figura IV.40-a:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdBTAI1,2: corte transversal del pellet .....	IV-87
<b>Figura IV.40-b:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdBTAI1,2: corte transversal del pellet .....	IV-87
<b>Figura IV.40-c:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdBTAI1,2: corte transversal del pellet: ampliación de la zona de Pd .....	IV-87



<b>Figura IV.40-d:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdBTAl1,2: corte transversal del pellet: oclusiones formadas por el uso de elevadas temperaturas de polimerización.....	IV-87
<b>Figura IV.41-a:</b> Fotos obtenidas por lupa de l catalizador en pellets PdBTAl0,3: corte transversal del pellet .....	IV-87
<b>Figura IV.41-b:</b> Fotos obtenidas por lupa de l catalizador en pellets PdBTAl0,3: corte transversal del pellet .....	IV-87
<b>Figura IV.42-a:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdBTAl1,2: corte transversal del pellet .....	IV-88
<b>Figura IV.42-b:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdBTAl1,2: corte transversal del pellet .....	IV-88
<b>Figura IV.42-c:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdBTAl1,2: corte transversal del pellet: ampliación de la zona de Pd .....	IV-88
<b>Figura IV.42-d:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdBTAl1,2: corte transversal del pellet: oclusiones formadas por el uso de elevadas temperaturas de polimerización.....	IV-88
<b>Figura IV.43-a:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdBTAl1,2: corte transversal del pellet .....	IV-88
<b>Figura IV.43-b:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdBTAl1,2: corte transversal del pellet .....	IV-88
<b>Figura IV.44:</b> Fotos obtenidas por lupa de l catalizador en pellet PdAlCl1,35, corte trasversal.....	IV-89
<b>Figura IV.45-a:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdNA11,3, corte transversal.....	IV-89
<b>Figura IV.45-b:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdNA11,3, corte transversal.....	IV-89
<b>Figura IV.46-a:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador comercial de Pd en pellet LD265, corte transversal .....	IV-90
<b>Figura IV.46-b:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador comercial de Pd en pellet LD265, corte transversal .....	IV-90
<b>Figura IV.47-a:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador comercial de Pd en pellet ENGELHARD, corte transversal .....	IV-90
<b>Figura IV.47-b:</b> Fotos obtenidas por lupa del catalizador comercial de Pd en pellet ENGELHARD, corte transversal .....	IV-90
<b>Figura IV.48:</b> Imagen obtenida del borde del catalizador en pellet PdUTAl1,2 (sin reducir) por SEM (x720) utilizando analizador Back Scatering.....	IV-93
<b>Figura IV.49:</b> Imagen obtenida del borde del catalizador en pellet PdUTAl0,3 (sin reducir) por SEM (x540) utilizando analizador Back Scatering.....	IV-93

<b>Figura IV.50:</b> Imagen obtenida del centro del catalizador en pellet PdUTAl <sub>1,2</sub> (sin reducir) por SEM (x720) utilizando analizador Back Scatering.....	IV-94
<b>Figura IV.51:</b> Imagen obtenida del borde del catalizador en pellet PdBTAl <sub>1,2</sub> (sin reducir) por SEM (x540) utilizando analizador Back Scatering.....	IV-94
<b>Figura IV.52:</b> Imagen obtenida del borde del catalizador en pellet PdBTAl <sub>0,3</sub> (sin reducir) por SEM (x720) utilizando analizador Back Scatering.....	IV-95
<b>Figura IV.53:</b> Imagen obtenida del borde del catalizador en pellet SC-PdClAl <sub>1,35-673</sub> por SEM (x720) utilizando analizador Back Scatering.....	IV-95

## **Capítulo V: ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE ESTIRENO A ETILBENCENO Y SULFORRESISTENCIA**

<b>Figura V.1:</b> Representación de los fenómenos de transferencia involucrados en las reacciones de catalíticas heterogéneas (gas-líquido-sólido).....	V-2
<b>Figura V.2:</b> Experiencias de variación de la velocidad de agitación para verificar la ausencia de limitaciones de transferencia de H <sub>2</sub> de la fase gas a la líquida. Catalizador 1,35% w Pd molido (izquierda), catalizador comercial en pellets LD265 (derecha).....	V-12
<b>Figura V.3-a:</b> Experiencias para la determinación de control químico variando el tamaño de partícula: variación del tamaño de los pellets.....	V-13
<b>Figura V.3-b:</b> Experiencias para la determinación de control químico variando el tamaño de partícula: variación del tamaño de partícula de los catalizador molido.....	V-13
<b>Figura V.4:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno, catalizadores 0,06% w M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-16
<b>Figura V.5:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno, catalizadores 0,35% w M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-18
<b>Figura V.6:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno. Efecto de la temperatura de reducción y el precursor metálico sobre los catalizadores de 0,35% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-19
<b>Figura V.7:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores 1,35% M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-21
<b>Figura V.8:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores 1,35% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	V-23
<b>Figura V.9:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores 1,35 % Pd/RX3.....	V-25
<b>Figura V.10:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores calcinados en forma de pellets de Pd, Pt, Ru y Ni soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ....	V-28
<b>Figura V.11:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores sin calcinar en forma de pellets de Pd, Pt, Ru y Ni soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V-30

<b>Figura V.12:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores sin calcinar en forma de pellets de Pd, Pt, Ru y Ni soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V-31
<b>Figura V.13:</b> Ilustración esquemática de las interacciones entre los orbitales atómicos de la molécula adsorbida y los orbitales de valencia del metal.....	V-33
<b>Figura V.14:</b> Interacción entre los metales y los enlaces vinílicos: (izquierda) interacción di-σ (derecha) interacción π.....	V-34
<b>Figura V.15:</b> Esquema de la repulsión entre los orbitales ocupados d <sub>z</sub> <sup>2</sup> del metal y π del etileno	V-34
<b>Figura V.16-a:</b> Posibles formas de adsorción del tipo di-σ del estireno en los metales de transición, adsorción más probable.....	V-35
<b>Figura V.16-b:</b> Posibles formas de adsorción del tipo di-σ del estireno en los metales de transición, adsorción planar de la molécula.....	V-35
<b>Figura V.17:</b> Adsorción del anillo aromático de estireno sobre los sitios metálicos con deficiencia electrónica.....	V-37
<b>Figura V.18-a:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores 1,35 % M/RX <sub>3</sub> , catalizador PdNRX.....	V-41
<b>Figura V.18-b:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores 1,35 % M/RX <sub>3</sub> , catalizador PdCIRX.....	V-41
<b>Figura V.18-c:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores 1,35 % M/RX <sub>3</sub> , catalizador RuCIRX.....	V-41
<b>Figura V.18-d:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores 1,35 % M/RX <sub>3</sub> , catalizador PtCIRX.....	V-41
<b>Figura V.19:</b> Selectividad y conversión para catalizador molido 1,35 Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> utilizando estándar interno.....	V-42
<b>Figura V.20:</b> Estructura molecular de los compuestos utilizados como agentes envenenantes en las reacciones de hidrogenación.....	V-46
<b>Figura V.21:</b> Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenidos para los catalizadores 0,35% M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , reducidos a 673 K, en presencia de 300 ppm de tiofeno.....	V-48
<b>Figura V.22:</b> Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno para los catalizadores 0,35% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> reducidos a diferentes temperaturas y conteniendo 300 y 600 ppm de tiofeno.....	V-50
<b>Figura V.23:</b> Velocidad de reacción inicial en función de la concentración de tiofeno en el reactor.....	V-51
<b>Figura V.24:</b> Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenido para los catalizadores 0,35% M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , reducidos a 673 K, conteniendo 50 ppm de tiofano.....	V-52
<b>Figura V.25:</b> Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenido para los catalizadores 0,35% M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , reducidos a 673 K, conteniendo 50 ppm de THF...	V-54
<b>Figura V.26:</b> Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenidos para los catalizadores calcinados en pellets Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , conteniendo 300 ppm de tiofeno.....	V-56
<b>Figura V.27:</b> Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenidos para los catalizadores sin calcinar en pellets Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , conteniendo 300 ppm de tiofeno.....	V-58

<b>Figura V.28:</b> Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenidos para los catalizadores en pellets de carbón RX3 conteniendo 300 ppm de tiofeno.....	V-59
<b>Figura V.29:</b> Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenidos para los catalizadores de Pd molidos, conteniendo 100 ppm de tiofeno.....	V-62
<b>Figura V.30:</b> Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenidos para los catalizadores de Pd molidos, conteniendo 50 ppm de tiofano.....	V-64
<b>Figura V.31:</b> Velocidad de reacción inicial en función de la concentración de tiofano en el reactor.....	V-66
<b>Figura V.32:</b> Modos de adsorción del tiofeno observado en metales de transición.....	V-69
<b>Figura V.33:</b> Adsorción planar del TE sobre la superficie metálica de Pd.....	V-70
<b>Figura V.34:</b> Interacción de los orbitales d del Pd con la nube $\pi$ del TE.....	V-71
<b>Figura V.35:</b> Adsorción on-top entre los átomos de Pd y el azufre del TA.....	V-73

## **Capítulo VI: MODELADO CINÉTICO**

<b>Figura VI.1:</b> Influencia de la temperatura sobre el comportamiento del catalizador PdClAl <sub>1,3</sub> -673 en la hidrogenación de estireno [ $P_{H_2}$ : 20 bar, $C_{ES}^0$ : 0,4467 M, Masa cat: 10 mg].	VI-9
<b>Figura VI.2:</b> Determinación de la energía de activación aparente sobre PdClAl <sub>1,3</sub> -673 en la hidrogenación de estireno [ $P_{H_2}$ : 20 bar, $C_{ES}^0$ : 0,4467 M, Masa cat: 10 mg]......	VI-10
<b>Figura VI.3:</b> Influencia de la presión de H <sub>2</sub> sobre el comportamiento del catalizador PdClAl <sub>1,3</sub> -673 en la hidrogenación de estireno [Temp:353 K, $C_{ES}^0$ : 0,4467 M, Masa cat: 10 mg]...	VI-11
<b>Figura VI.4:</b> Determinación del orden de reacción para el H <sub>2</sub> sobre PdClAl <sub>1,3</sub> -673 en la hidrogenación de estireno [Temp: 353 K, $C_{ES}^0$ : 0,4467 M, Masa cat: 10 mg]......	VI-12
<b>Figura VI.5:</b> Influencia de la presión de la concentración inicial de estireno sobre el comportamiento del catalizador PdClAl <sub>1,3</sub> -673 en la hidrogenación de estireno [Temp:353 K, $P_{H_2}$ : 20 bar, Masa cat: 10 mg]......	VI-13
<b>Figura VI.6:</b> Determinación del orden de reacción para la concentración de estireno sobre PdClAl <sub>1,3</sub> -673 en la hidrogenación de estireno [Temp: 353 K, $P_{H_2}$ : 20 bar, Masa cat: 10 mg]......	VI-14
<b>Figura VI.7-a:</b> Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A a diferentes concentraciones iniciales de estireno [0,2224 M]. Temp= 353 K, $P_{H_2}$ = 20 bar, vel. agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl <sub>1,3</sub> -673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL.....	VI-23
<b>Figura VI.7-b:</b> Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A a diferentes concentraciones iniciales de estireno [0,4467 M]. Temp= 353 K, $P_{H_2}$ = 20 bar, vel. agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl <sub>1,3</sub> -673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL.....	VI-23
<b>Figura VI.7-c:</b> Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A a diferentes concentraciones iniciales de estireno [0,6668 M]. Temp= 353 K, $P_{H_2}$ = 20 bar, vel. agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl <sub>1,3</sub> -673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL.....	VI-23

<b>Figura VI.8-a:</b> Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A a diferentes temperaturas [338 K]. $P_{H_2}$ = 20 bar, $C_{ES}^0$ = 0,4467 M, agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl <sub>1,3</sub> -673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL.....	VI-24
<b>Figura VI.8-b:</b> Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A a diferentes temperaturas [353 K]. $P_{H_2}$ = 20 bar, $C_{ES}^0$ = 0,4467 M, agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl <sub>1,3</sub> -673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL.....	VI-24
<b>Figura VI.8-c:</b> Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A a diferentes temperaturas [368 K]. $P_{H_2}$ = 20 bar, $C_{ES}^0$ = 0,4467 M, agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl <sub>1,3</sub> -673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL.....	VI-24
<b>Figura VI.9-a:</b> Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A a diferentes presiones de H <sub>2</sub> [11 bar]. Temp= 353 K, $C_{ES}^0$ = 0,4467, vel. agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl <sub>1,3</sub> -673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL.....	VI-25
<b>Figura VI.9-c:</b> Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A a diferentes presiones de H <sub>2</sub> [30 bar]. Temp= 353 K, $C_{ES}^0$ = 0,4467, vel. agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl <sub>1,3</sub> -673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL.....	VI-25
<b>Figura VI.9-d:</b> Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A a diferentes presiones de H <sub>2</sub> [40 bar]. Temp= 353 K, $C_{ES}^0$ = 0,4467, vel. agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl <sub>1,3</sub> -673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL.....	VI-25
<b>Figura VI.10:</b> Determinación de la energía de activación aparente ( $E_a^M$ ) determinada con el modelo 6-A para la reacción de hidrogenación de estireno a etilbenceno [ $P_{H_2}$ : 20 bar, $C_{ES}^0$ : 0,4467 M, Masa cat: 10 mg].....	VI-29
<b>Figura VI.11-a:</b> Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A con diferentes agentes sulfurados envenenantes [Tiofeno (100 ppm)]. Temp= 353 K, $P_{H_2}$ = 20 bar, $C_{ES}^0$ = 0,4467, vel. agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl <sub>1,3</sub> -673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL. ....	VI-32
<b>Figura VI.11-b:</b> Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A con diferentes agentes sulfurados envenenantes [Tiofano (50 ppm)]. Temp= 353 K, $P_{H_2}$ = 20 bar, $C_{ES}^0$ = 0,4467, vel. agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl <sub>1,3</sub> -673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL. ....	VI-32

## **Capítulo VII: EXPERIENCIAS CATALÍTICAS DE LOS CATALIZADORES COMPOSITE**

<b>Figura VII.1:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores en pellets molidos con 1,35% w Pd soportados sobre: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , carbón RX3, Composite UTAl y BTAl.....	VII-2
<b>Figura VII.2:</b> Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores en pellets con 1,35% Pd soportados sobre: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , carbón RX3, Composite UTAl y BTAl.....	VII-3
<b>Figura VII.3:</b> Experiencias de estabilidad del catalizador PdUTAl <sub>0,3</sub> en la reacción de hidrogenación de estireno.....	VII-6
<b>Figura VII.4:</b> Experiencias de estabilidad del catalizador PdBTAl <sub>0,3</sub> en la reacción de hidrogenación de estireno.....	VII-6

<b>Figura VII.5:</b> Experiencias de estabilidad del catalizador LD265 en la reacción de hidrogenación de estireno.....	VII-7
<b>Figura VII.6:</b> Experiencias de estabilidad del catalizador ENGELHARD en la reacción de hidrogenación de estireno.....	VII-7
<b>Figura VII.7:</b> Pendiente inicial de la primera experiencia obtenida para los catalizadores: PdUTA10,3, PdBTA10,3, LD265 y ENGELHARD.....	VII-8
<b>Figura VII.8:</b> Pendiente inicial de la tercera experiencia obtenida para los catalizadores: PdUTA10,3, PdBTA10,3, LD265 y ENGELHARD.....	VII-8
<b>Figura VII.9:</b> Resultados de conversión en función del tiempo de las experiencias de deshidratación de 1,4-butanodiol.....	VII-11
<b>Figura VII.10-a:</b> Ensayos de resistencia de distintos soportes utilizados como para la preparación de catalizadores: Compresión diametral.....	VII-12
<b>Figura VII.10-b:</b> Ensayos de resistencia de distintos soportes utilizados como para la preparación de catalizadores: Compresión longitudinal.....	VII-12

### **Capítulo VIII: CONCLUSIONES FINALES**

<b>Figura VIII.1-a:</b> Representación de la preparación de los catalizadores egg-shell utilizando soportes Composite: Contacto de la solución impregnante con el soporte....	VIII-9
<b>Figura VIII.1-b:</b> Representación de la preparación de los catalizadores egg-shell utilizando soportes Composite: Obtención de la fase activa depositada sobre una delgada capa en la superficie del catalizado.....	VIII-9

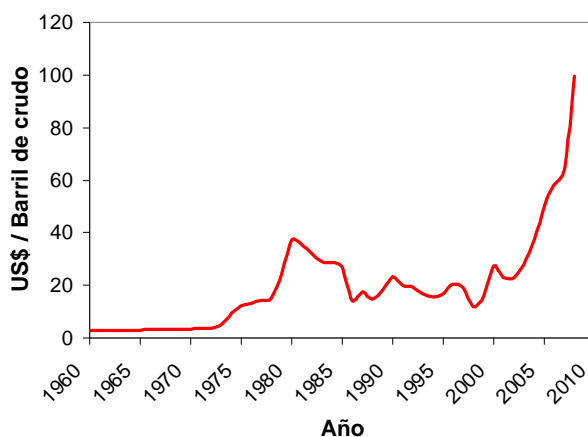
# *Capítulo I*

## **INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

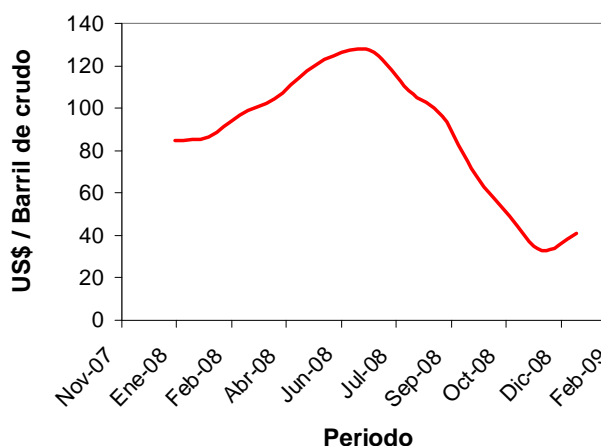
## I.1 INTRODUCCIÓN

Desde el siglo XX hasta la actualidad la humanidad ha realizado avances tecnológicos notables para mejorar su calidad de vida; mejoró los medios de transporte (terrestres, marítimos y aéreos), la medicina (lo que prolongó la expectativa de vida del ser humano), las comunicaciones, dio inicio a la era digital, inició la era espacial, etc. Estos avances tuvieron como consecuencia directa el incremento en el consumo energético siendo el petróleo y sus derivados a partir de la década del 30 la principal fuente de la misma.

En las últimas décadas y acentuándose a partir del 70, las guerras con las continuas crisis políticas y económicas, provocaron aumentos en los precios del barril de petróleo (Figura I.1) poniendo en riesgo el abastecimiento energético. Esto aceleró el desarrollo de nuevas tecnologías con el objetivo de aumentar el rendimiento por barril de crudo, determinando el surgimiento de los procesos de craqueo. El precio de las commodities sufrió una estrepitosa caída a partir de la crisis financiera global del 2008 (ver Figura I.2), alcanzando el petróleo valores de 30 US\$/barril, sin embargo la imperiosa necesidad de energía



**Figura I.1:** Evolución del precio promedio del barril de crudo en función del tiempo durante el periodo 1960-2008.

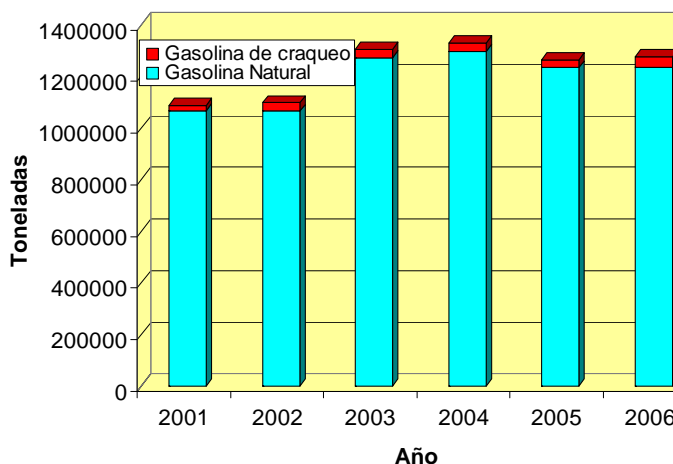


**Figura I.2:** Precio del barril de crudo durante el periodo 2008-2009.



de la sociedad moderna hacen preveer un aumento a valores superiores a los máximos reportados durante el año 2008.

En el año 2000 en Estados Unidos de América un 35% del consumo interno de gasolina provenía de los procesos de craqueo catalítico<sup>[1]</sup> y a nivel mundial se estima que un 20% a 45% de la gasolina que se consume posee el mismo origen<sup>[1,2]</sup>. En Argentina (Figura I.3) entre el año 2001 y 2006, la producción de gasolina de craqueo estaba en torno al 4% del total producido<sup>[3,4]</sup>.



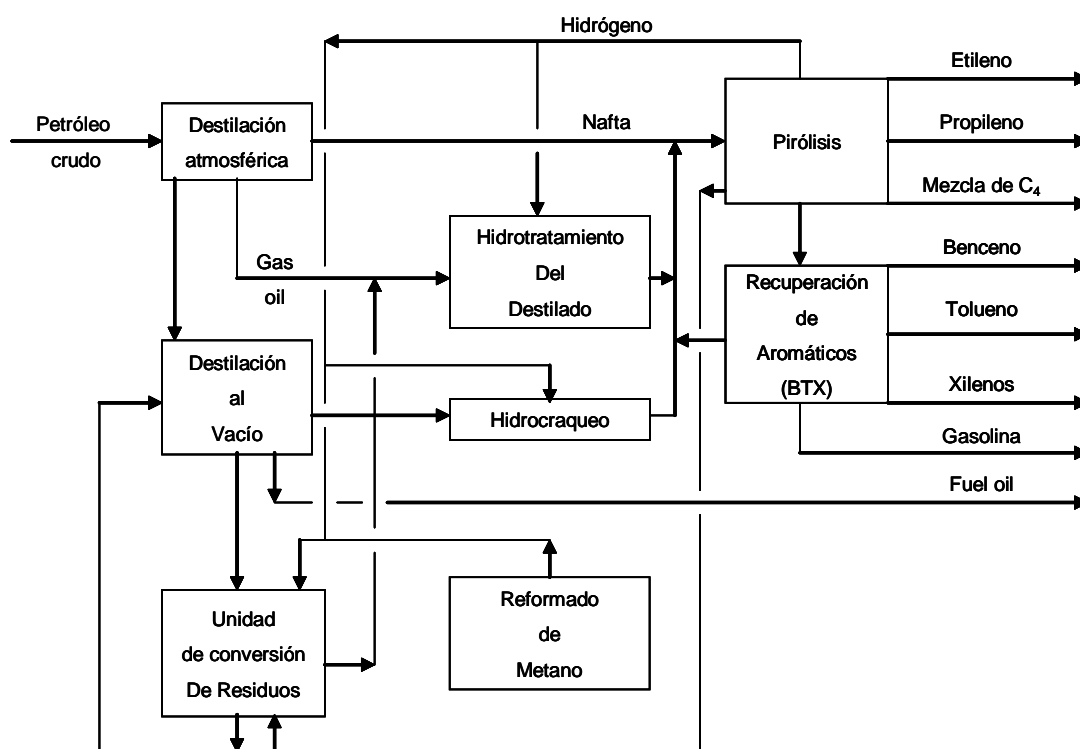
**Figura I.3:** Producción de gasolina natural y de craqueo en Argentina durante el periodo 2001-2006.

Las gasolinas y una gran variedad de compuestos de interés petroquímico se obtienen a partir del petróleo en una refinería. El primer paso que se le efectúa al petróleo es una destilación a presión atmosférica donde se recuperan cortes de petróleo con punto de ebullición de hasta 633 K (exceptuando los gases), donde según el rango de los puntos de ebullición se consideran naftas livianas (318 a 378 K), gasolinas o naftas pesadas (383 a 428 K), queroseno (entre 438 a 533 K) y gas oil (entre 513 a 633 K). Luego de la destilación atmosférica los productos con punto de ebullición superior a 633 K son sometidos a destilación en vacío debido a que estos compuestos a presión atmosférica se descomponen por encima de los 633 K. En la destilación en vacío se obtienen compuestos de puntos de ebullición de hasta 823 K (en condiciones de presión atmosférica) y un residuo de compuestos pesados.

Normalmente se consideran naftas a la fracción del petróleo cuyo punto de ebullición se encuentra aproximadamente entre 300 y 448 K (umbral que varía en función de las

necesidades comerciales de la refinería). A su vez, este subproducto se subdivide en nafta ligera (hasta unos 373 K) y nafta pesada (el resto). La nafta ligera es uno de los componentes de la gasolina, con número de octano en torno a 70. La nafta pesada no tiene la calidad suficiente como para ser utilizada para ese fin, y su destino es la transformación mediante reformado catalítico, proceso por el cual se obtiene hidrógeno a la vez que se aumenta el octanaje de la misma.

En la Figura I.4 se representa en forma de diagrama la trayectoria y los procesos a los que es sometido el petróleo crudo en una refinería para la obtención de gasolinas y compuestos de interés petroquímico.



**Figura I.4:** Procesos que sigue el petróleo crudo en una refinería

Los combustibles o gasolinas deben cumplir una serie de especificaciones requeridas para el funcionamiento de los motores así como para la conservación ambiental, ambas reguladas por leyes en la mayoría de los países. La especificación más característica es el número de octano (MON, "motor octane number", RON "research octane number" o el

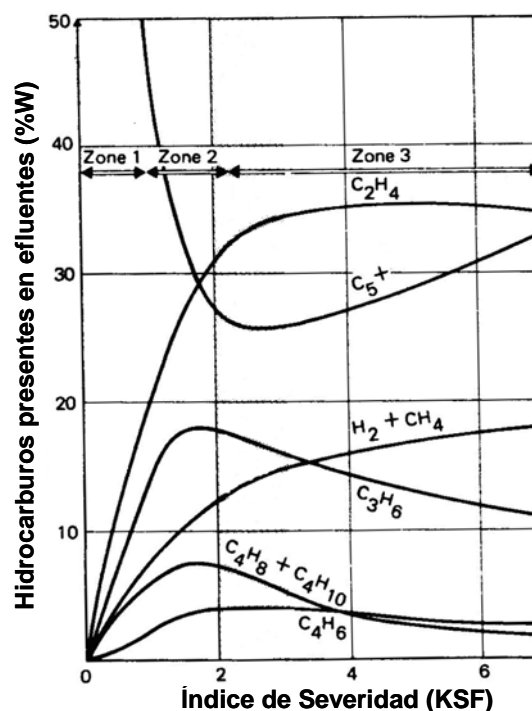
promedio de los anteriores), que indica su tendencia a detonar. Existen distintos tipos de gasolinas comerciales, clasificadas en función de su número de octano. Los combustibles en Europa deben cumplir las normas EN 228 para gasolina y EN 590 para diesel donde las gasolinas deben poseer un MON mínimo de 85 y un RON mínimo de 95.

Además de las naftas de obtención directa, las reformadas y las provenientes de los procesos de pirólisis, se utilizan otros componentes en la formulación de las gasolinas comerciales como: la nafta ligera isomerizada, butano, MTBE, ETBE, alquilato y etanol. Las fórmulas de cada refinería suelen ser distintas (incluso perteneciendo a las mismas compañías) en función de las unidades de proceso de las que dispongan y según sea verano o invierno.

Los procesos más utilizados y conocidos de craqueo son el térmico (*Steam Cracking*) y el catalítico (*Fluid Catalytic Cracking*) los que generan corrientes de productos con altos contenidos de olefinas y diolefinas. El craqueo produce principalmente etileno y propileno generando cantidades significativas de cortes ricos en hidrocarburos de  $C_4$  y el rango de  $C_5$  a  $C_9$  denominados como  $C_{5+}$ . Las corrientes de  $C_{5+}$  son ricas en benceno, tolueno, xilenos (BTX) y gasolina<sup>[6,7,8,9]</sup>.

La gasolina de craqueo térmico se obtiene como subproducto de la fabricación de etileno a partir del cracking de nafta ligera, gas oil, petróleo crudo y en el último tiempo se ha comenzado a utilizar cortes más pesados. Está compuesta aproximadamente por un 50% de aromáticos (benceno, tolueno y xilenos) y un 50% de olefinas (isobuteno y hexenos), mientras que el contenido de compuestos con azufre ronda las 200 a 600 ppm. El benceno, tolueno y los xilenos que se presentan en origen suelen ser purificados y vendidos como materia prima para algunos procesos petroquímicos o como solventes. El número de octano (MON/RON) está en torno a los 85/105. Mediante el proceso de steam cracking se produce como producto principal etileno y como secundarios cortes de  $C_4$  ricos en butadieno y de  $C_{5+}$  con alto

contenido de aromáticos particularmente benceno, además de cortes ligeros y más pesados como sub-productos. El rendimiento del proceso a cada producto está determinado por la naturaleza de la materia prima y por las condiciones de proceso que se utilizan durante la operación. Estas condiciones se miden a partir del índice de severidad cinética (KSF: *Kinetic Severity Function*) propuesto por Zdonik et al<sup>[7]</sup>. En la Figura I.5 se observan los rendimientos del proceso de pirólisis de una nafta dependiendo del índice KSF.



**Figura I.5:** Rendimientos de un nafta de pirólisis dependiendo de KSF.

A continuación se presenta información bibliográfica acerca de la importancia del craqueo térmico como fuente de gasolina y aromáticos.

En la Tabla I.1 y I.2 se presenta el rendimiento a productos dependiendo de la naturaleza de la alimentación a los hornos de craqueo.

**Tabla I.1:** Influencia de la alimentación en el rendimiento de los productos de craqueo (%Wt)<sup>[7]</sup>.

Productos	Alimentación					
	Etano	Propano	Butano	Nafta (rango medio)	Gas Oil (atmosférico)	Gas Oil (vacío)
Hidrógeno 95% volumen	8.8	2.3	1.6	1.5	0.9	0.8
Metano	6.3	27.5	22.0	17.2	11.2	8.8
Eteno	77.8	42.0	40.0	33.6	26.0	20.5
Propeno	2.8	16.8	17.3	15.6	16.1	14.0
Butadieno	1.9	3.0	3.5	4.5	4.5	5.3
Otros C <sub>4</sub>	0.7	1.3	6.8	4.2	4.8	6.3
C <sub>5</sub> -200 gasolina	1.7	6.6	7.1	18.7	18.4	19.3
Benceno	0.9	2.5	3.0	6.7	6.0	3.7
Tolueno	0.1	0.5	0.8	3.4	2.9	2.9
C <sub>8</sub> aromáticos	-	-	0.4	1.8	2.2	1.9
No aromáticos	0.7	3.6	2.9	6.8	7.3	10.8
Fuel oil	-	0.5	1.7	4.7	18.1	25.0

En las Tablas I.2, I.3 y I.4 se presentan los rendimientos del craqueo de naftas y gas oil dependiendo de la severidad del proceso.

**Tabla I.2:** Rendimiento del craqueo térmico por 1000 toneladas de eteno producido, usando diferentes alimentaciones<sup>[9]</sup>.

Productos	Alimentación								
	Nafta			Nafta Pesada		Gas oil			
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Severidad alta	Severidad moderada	Severidad alta	Severidad moderada	Severidad alta	Severidad moderada
Fuel gas	159	652	660	521	453	551	505	457	416
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
C <sub>3</sub> fracción	19	682	460	420	627	445	650	557	614
C <sub>3</sub> fracción	35	103	440	248	408	275	450	413	458
Gasolina	43	102	326	741	1101	877	1220	794	868
Fuel		1		195	118	241	137	729	1006
Gases ácidos	2	3	3						
Total	1258	2543	2889	3125	3707	3389	3962	3950	4362
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		626	410	360	518	390	530		
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>		65		141	171	152	180	187	203
BTX fracción	10	44		500	412	612	585	409	451

**Tabla I.3:** Rendimiento del craqueo de una nafta (%Wt) en función de la severidad del proceso<sup>[7]</sup>.

Severidad	Media		Alta		Muy Alta	
Reciclo C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Sin	Con	Sin	Con	Sin	Con
H <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>	14.9	15.5	14.9	16.1	17.8	18.1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	18.3	24.4	23.5	28.5	30.0	33.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	7.5	-	6.2	-	4.2	-
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	19.2	19.5	18.3	18.3	17.5	17.8
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	3.1	3.1	3.2	3.2	4.0	4.0
Otros	9.1	9.6	7.2	7.2	5.7	5.7
Gasolina	24.9	24.9	22.6	22.6	16.1	16.3
Productos pesados	3.0	3.0	4.1	4.1	4.7	4.7

**Tabla I.4:** Rendimiento del craqueo de gas oil (%Wt) en función de la severidad del proceso<sup>[7]</sup>.

Rendimiento (%Wt) \ Severidad	Kuwait Gas oil		Destilado al vacío	
	Baja	Alta	Baja	Alta
CH <sub>4</sub>	8.0	13.7	6.6	9.4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	19.5	26.0	19.4	23.0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.3	3.0	2.8	3.0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	14.0	9.0	13.9	13.7
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	4.5	4.2	5.0	6.3
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	6.4	2.0	7.0	4.9
BTX	10.7	12.6		
C <sub>5</sub> -200°C (exceptuando BTX)	10.0	8.0	18.9	16.9
Fuel oil	21.8	19.0	25.0	21.0
H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.8	2.5	1.4	1.8
Total	100	100	100	100

En Tabla I.5 se muestra un análisis de composición característico de un corte de gasolina y aromáticos producidos a partir del craqueo térmico de nafta. En la misma se observa una cantidad considerable de contenidos de diolefinas y alquenilaromáticos.

**Tabla I.5:** Composición de cortes de gasolina obtenidos del craqueo térmico de naftas<sup>[7]</sup>.

Componentes	Composición (%Wt)		
	C <sub>5+</sub> gasolina	Corte C <sub>6</sub> -200°C	Corte C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>
Parafinas y naftenos	11.8	7.8	9.7
Olefinas	5.5	2.4	3.0
Diolefinas	18.1	8.7	5.9
Aromáticos			
Benceno	28.0	35.2	43.7
Tolueno	13.9	17.4	21.7
C <sub>8</sub>	7.2	9.0	11.3
Estireno	3.0	3.8	4.7
C <sub>9+</sub>	12.5	15.7	-
<b>Total aromáticos</b>	<b>64.6</b>	<b>81.1</b>	<b>81.4</b>
<b>Total</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>
Contenido de Azufre (ppm)	220	180	150

Como se mencionó anteriormente los procesos de craqueo térmico son una fuente importante de gasolina y aromáticos (BTX), generando una considerable cantidad de estireno, olefinas y diolefinas, como se puede apreciar en las tablas Tabla I.1, I.2, I.3, I.4 y I.5.

El craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) se comenzó a utilizar en el año 1942 en Estados Unidos de América<sup>[10]</sup>. En el año 2000 existían operando en el mundo aproximadamente 350 reactores catalíticos de craqueo con una capacidad total de procesamiento mayor a los 12,7 millones de barriles por día<sup>[1,11]</sup>.

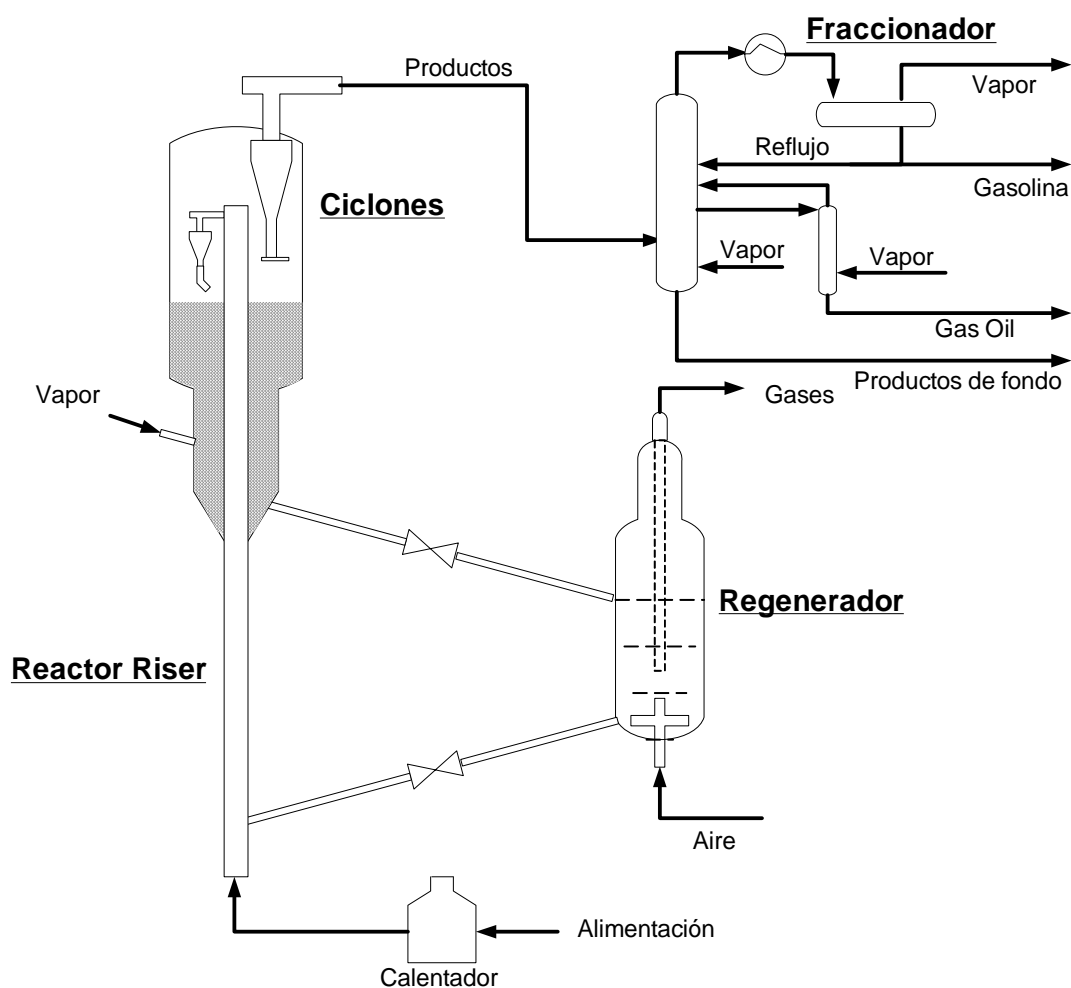
Este proceso FCC se caracteriza por su versatilidad y flexibilidad de operación, pudiendo el rendimiento maximizarse mediante la manipulación de numerosas variables del proceso. Por su versatilidad, en la actualidad, este proceso domina la producción de gasolina por barril de crudo.

Comparativamente las ventajas del craqueo catalítico sobre el térmico, están representadas por una mayor producción de gasolina, menor producción de olefinas indeseables, como lo son el metano e hidrocarburos de C<sub>2</sub>. Existen varios procesos y variantes

patentados, pero en esencia el principio es el mismo. A modo ilustrativo en la Figura I.6 se detalla el proceso UOP para el Craqueo en lecho fluidizado.

La mayoría de las unidades de FCC han sido diseñadas o modificadas a partir de las seis mayores licencias de tecnología<sup>[1]</sup>, las cuales son:

1. ABB Lummus Global.
2. Exxon Research and Engineering (ER&E).
3. Kellogg Brown & Root-KBR (formerly The M.W. Kellogg Company).
4. Shell Oil Company.
5. Stone & Webster Engineering Corporation (SWEC)/IFP.
6. UOP (Universal Oil Products).



**Figura I.6:** Craqueo de Lecho Fluidizado. Proceso UOP.

En la Tabla I.6 se presentan los rendimientos hacia productos dependiendo de la naturaleza de la alimentación en los procesos de FCC.

**Tabla I.6:** Rendimiento de FCC según diferentes alimentaciones<sup>[12]</sup>.

Productos (% Vol)	Destilado al vacío	Vacío + Visbreak (Destilado)	Vacío + Craqueo (Destilado)	Destilado al vacío + oil desalfatado	Residuo atmosférico	
					Sin hidrorefinamiento	Con hidrorefinamiento
<b>Gases licuables</b>	2.2	2.2	2.3	2.6	2.6	2.9
<b>Gasolina pesada</b>	4.6	4.8	4.8	4.1	3.5	3.6
<b>Gasolina</b>	48.9	49.6	52.7	56.7	58.9	65.1
<b>Jet fuel</b>	6.3	6.2	6.2	6.2	6.3	6.3
<b>Diesel y gas oil</b>	20.4	21.6	27.4	20.6	24.1	25.1
<b>Total motor fuel</b>	82.4	84.4	93.4	90.2	95.4	102.9
<b>Productos (%Wt)</b>						
<b>Fuel residual</b>	23.2	20.9	5.5	15.2	8.7	3.9
<b>Producción de coque</b>	–	–	5.3	–	–	–
<b>Coque quemado en regenerador</b>	1.8	1.8	5.8	3.0	4.5	2.9
<b>Total de productos pesados</b>	25.0	22.7	12.6	18.2	13.2	6.8

En el crudo de petróleo y en las corrientes provenientes de los procesos de craqueo se encuentra una gran diversidad de compuestos donde su estructura molecular no se encuentra formada únicamente por átomos de C e H. Los más importantes son: los compuestos orgánicos sulfurados, los nitrogenados, los oxigenados y metales. Para los procesos posteriores a los que son sometidas las corrientes de craqueo es de principal importancia el efecto que tienen los compuestos sulfurados en el envenenamiento de los catalizadores, esto también ocurre con corrientes provenientes de otros procesos<sup>[13-15]</sup>.



La concentración de compuestos sulfurados varía dependiendo del origen del petróleo. Se conoce como petróleo ácido a los que contienen hasta 0,05 ft<sup>3</sup> cada 100 galones de sulfuro de hidrógeno disuelto. Por otro lado se denomina crudo de alto contenido en azufre al que presenta un análisis bajo en el elemento azufre, pero el contenido de los compuestos orgánicos conteniendo azufre es elevado, por ejemplo un análisis que arroja un 5% en peso de azufre podría dar que más de la mitad de sus compuestos orgánicos en su estructura contengan azufre. Se ha observado que a mayor contenido de azufre mayor la densidad del crudo.

En la Tabla I.7 se presentan los valores del contenido de azufre presente en cada corte proveniente del craqueo catalítico.

**Tabla I.7:** Distribución de azufre en productos de FCC<sup>[16]</sup>.

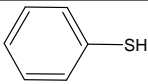
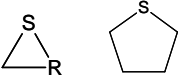
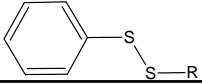

Alimentación		Distribución de Azufre % Wt				
Origen	S (%Wt)	Gases + H <sub>2</sub> S	Gasolina	Gas oil	Fuel	Coque
Straigh-run residuo, Cabinda	0.21	53.6	6.8	10.9	9.4	19.3
Gas oil, Lusitania del Sur	0.46	46.5	4.4	15.0	27.5	6.6
Gas oil, California	1.15	60.2	9.5	20.7	6.8	2.8
Gas oil, Texas	1.75	42.9	3.5	28.0	20.5	5.1
Gas oil, Kuwait	2.66	46.5	2.8	21.1	17.3	11.3
Desfaltada Straigh-run residuo + Kuwait gas oil	3.14	50.0	6.9	17.3	15.3	10.5

Los compuestos sulfurados, presentes en el petróleo y en las corrientes de craqueo, son complejos y usualmente térmicamente inestables. Estos generalmente se descomponen durante los procesos de refinería formando sulfuro de hidrógeno y otros compuestos sulfurados.

Exhaustivas investigaciones se han realizado para poder identificar el tipo de compuestos sulfurados en las corrientes provenientes de los procesos de refinación. En la

Tabla I.8 se observa una lista de los compuestos sulfurados más comunes presentes en el petróleo y en las corrientes proveniente de los procesos de refinación.

**Tabla I.8:** Especies sulfuradas presentes en petróleo y sus destilados.

Tipo de Compuesto	Formula	Presencia
<b>Sulfuro de Hidrógeno</b>	$H_2S$	-En petróleo crudo. -En corrientes de destilación. -En corrientes provenientes de Craqueo.
<b>Mercaptanos</b>		
Alifáticos	$R-SH$	-En petróleo crudo. -En corrientes de destilación. -En corrientes provenientes de Craqueo.
Aromáticos		-En corrientes provenientes de Craqueo.
<b>Sulfuros</b>		
Alifáticos	$R-S-R$	-En corrientes de destilación. -En corrientes provenientes de Craqueo.
Cíclicos		-En corrientes de destilación. -En corrientes provenientes de Craqueo.
<b>Disulfuros</b>		
Alifáticos	$R-S-S-R$	-En corrientes de destilación.
Aromáticos		-En corrientes provenientes de Craqueo.
<b>Polisulfuros</b>	$R-(S)_n-R$	-En corrientes de destilación. -En corrientes provenientes de Craqueo.
<b>Tiofeno y Homólogos</b>		-En corrientes provenientes de Craqueo

Existen algunos compuestos sulfurados que debido a su naturaleza ácida son corrosivos. Estos compuestos, tales como el sulfuro y los mercaptanos, son removidos mediante tratamientos químicos, mientras que los compuestos que no son de naturaleza ácida usualmente son removidos como sulfuro de hidrógeno después de los procesos de hidrotratamiento.

El alto contenido de compuestos insaturados (olefinas y aromáticos) en las naftas de craqueo confieren valores altos de octanaje además este proceso es un método muy atractivo para la obtención de aromáticos. Sin embargo debido a la inestabilidad de algunos compuestos como ser los dienos y los alquenal aromáticos (formadores de goma y color)<sup>[8,9,17-20]</sup> deben ser eliminados para que el producto alcance las especificaciones comerciales. Para lograr que el producto entre en especificación es necesario efectuarle procesos de refinamiento y estabilización, donde la hidrogenación selectiva parece ser la solución ideal<sup>[7,8,18,20-26]</sup>.

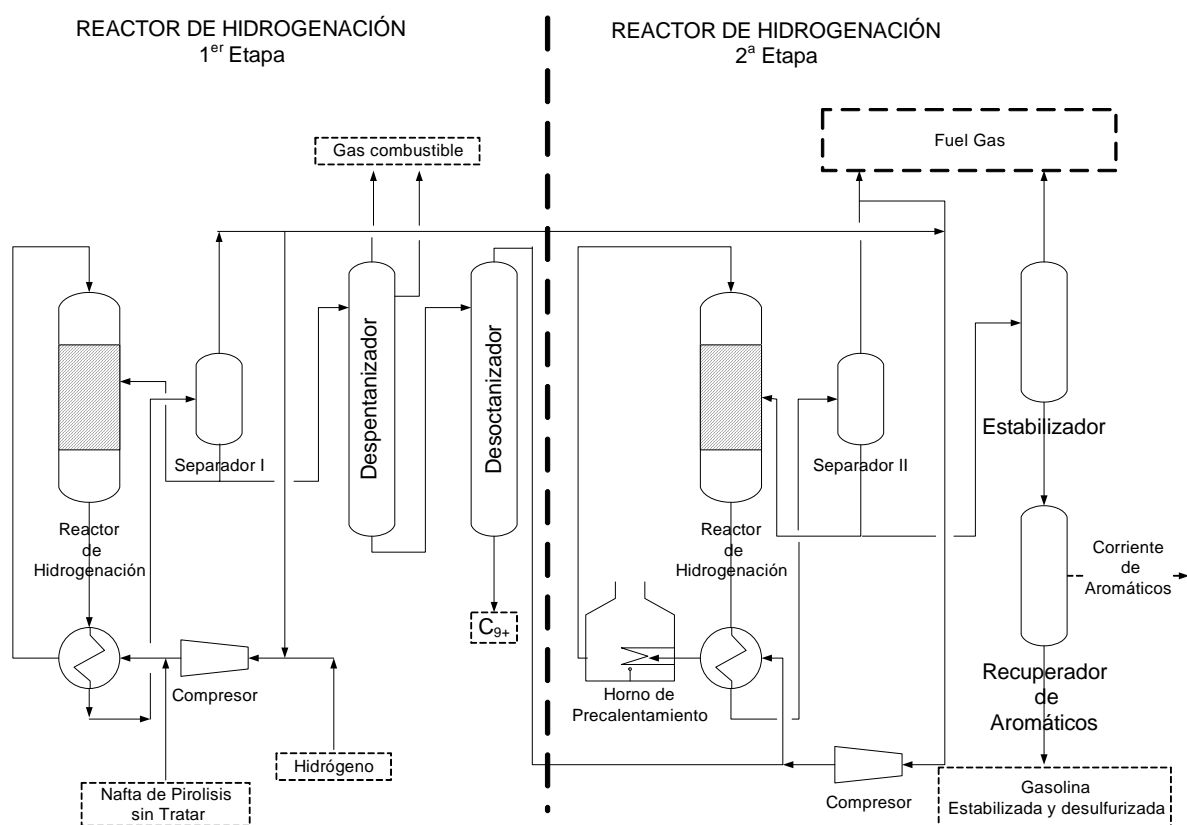
La eliminación de los hidrocarburos responsables de la inestabilidad debe ser realizada sin provocar la modificación de los compuestos deseables (parafinas y aromáticos), preservando el índice de octanaje.

Existen dos posibles alternativas dependiendo del producto final deseado. Si el propósito es obtener una gasolina para automóviles, donde debe cumplirse con especificaciones de estabilidad, se utiliza el proceso llamado primera etapa de hidrogenación o “hidro 1”. Por otro lado, si el propósito es obtener un corte rico en aromáticos y de bajo contenido en azufre, la primera etapa de hidrogenación es seguida de una segunda etapa de hidrogenación<sup>[19,23-27]</sup> (hidrogenación de olefinas remanentes e hidrodeshidrosulfurización o HDS), también llamada “hidro 2”. Debido al carácter excesivamente inestable de las olefinas, estas deben ser eliminadas antes de los procesos de hidrodeshidrosulfurización, por lo que olefinas y compuestos sulfurados no pueden ser eliminados en un solo proceso<sup>[7,19,26]</sup>.

Como resultado se desea una hidrogenación selectiva de los alquenal aromáticos (estireno, divinilbenceno, metil estireno, indeno) hacia sus respectivos compuestos aromáticos.

Existen muchos procesos industriales para la purificación de gasolinas<sup>[17,28-31]</sup> además de los procesos desarrollados y bajo licencia de BASF, Engelhard, UOP, Houdry, Shell,

Kellogg, Exens (ex Instituto Francés del Petróleo). Sin embargo todos los procesos mencionados anteriormente para el procesamiento de las naftas de pirólisis siguen o son muy similares esquemáticamente al proceso presentado en la Figura I.7<sup>[7,8,32]</sup>, en donde el proceso de purificación se separa en las etapas de: hidrot ratamiento, destilación, extracción y purificación.



**Figura I.7:** Proceso convencional de purificación utilizado en las naftas de pirólisis.

1. Hidrot ratamiento: Esta etapa se separa generalmente en dos partes. En una primera etapa se procede a la hidrogenación de olefinas, diolefinas y olefinas exo-cíclicas, eliminándose compuestos con una elevada tendencia a la formación de gomas y aumentando la vida útil de los catalizadores en los siguientes procesos. En una

segunda etapa se realiza la hidrodesulfurización donde se procede a eliminar los compuestos que contienen azufre.

2. Destilación: Se separan los diferentes cortes provenientes de las naftas de pirólisis, se obtiene una corriente con alto contenido de benceno y tolueno.
3. Extracción y Purificación: Se separan el benceno y el tolueno de los componentes no aromáticos de la corriente de destilación obteniendo gasolina estabilizada y desulfurizada.

Debido a los grandes volúmenes que se deben tratar en los procesos de hidrotratamiento y a la naturaleza exotérmica de las reacciones de hidrogenación, se debe contar con un buen control de temperatura del sistema para evitar puntos calientes o zonas de auto aceleración de la reacción dentro de los reactores de hidrogenación. La tecnología más empleada para mantener la temperatura controlada son los reactores multitubulares enfriados por intercambio convectivo de calor, por dilución de la gasolina de pirólisis con gasolina previamente hidrogenada o por combinación de ambas tecnologías<sup>[33,34]</sup>.

Los catalizadores utilizados para los procesos de hidrotratamiento deben poseer las siguientes cualidades<sup>[8]</sup>:

1. Buena actividad catalítica y selectividad hacia los productos deseados.
2. Estabilidad del catalizador durante el proceso.
3. Resistencia catalítica frente a las impurezas de las corrientes de alimentación.
4. Regenerabilidad del catalizador.
5. Buenas propiedades mecánicas.

Es muy importante que los catalizadores presenten una elevada actividad catalítica, principalmente si se tiene en cuenta los grandes volúmenes que se deben procesar. Mientras mayor es la actividad del catalizador menor es el tamaño de los reactores que se deben emplear, con lo que se gana versatilidad en las condiciones de operación y en su mantenimiento. Por otra parte, la estabilidad es un factor muy importante para estos catalizadores, ya que un cambio en el comportamiento catalítico durante su ciclo de uso puede generar importantes pérdidas económicas.

Otro factor importante, es la resistencia de los catalizadores a las impurezas presentes en la alimentación. Estas impurezas (compuestos sulfurados, peróxidos, agua, metales y antiespumantes a base de siliconas) disminuyen la actividad catalítica o selectividad y dependiendo de su naturaleza pueden ser reversibles o no. Generalmente el problema de la disminución de actividad por factores de envenenamiento se compensa con un aumento en las temperaturas de reacción, pero esta variable conlleva cambios en la selectividad y favorece la formación de gomas y carbón sobre el catalizador lo cual termina desactivándolo.

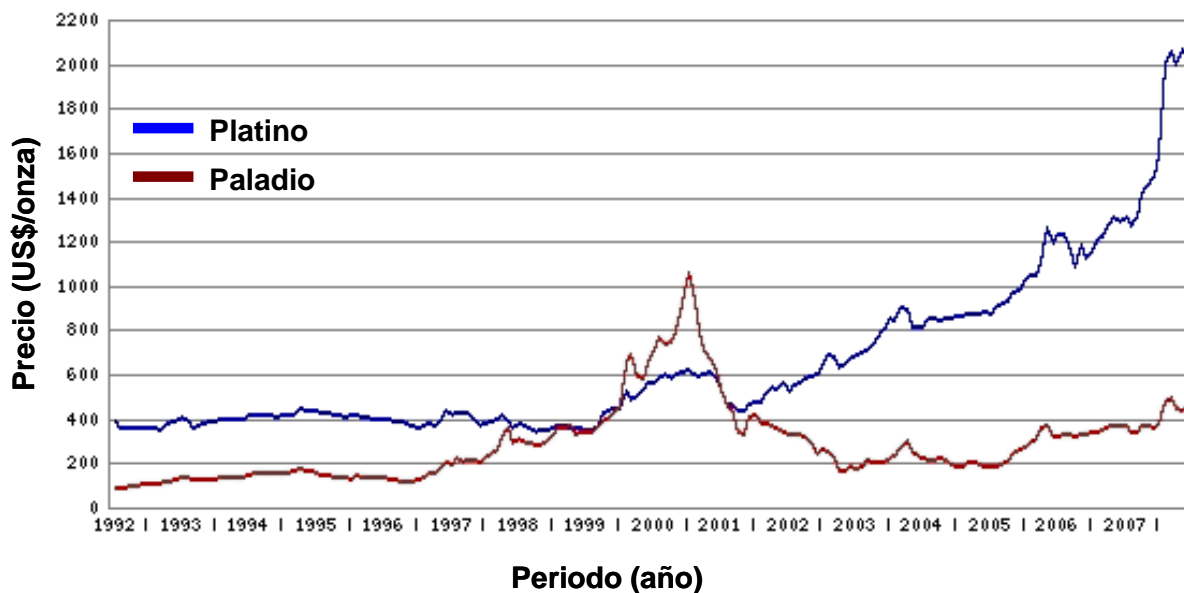
Industrialmente, cuando se considera que el catalizador perdió demasiada actividad es sometido a procesos de regeneración, siendo las causas de desactivación muchas y variadas. Raramente la finalización del ciclo de vida útil del catalizador se debe a depósito de carbón, el cual solo puede ser eliminado por combustión. Más frecuentemente las causas de desactivación se deben a depósitos de polímeros o gomas y a la acumulación de venenos (compuestos sulfurados, arsénico, compuestos clorados, etc.). Estos generalmente son eliminados mediante tres procedimientos convencionales; calcinación en mezclas de aire y vapor, reactivación por *stripping* con hidrógeno caliente y extracción de depósitos solubles mediante el lavado con agua o solventes. El catalizador ideal sería aquel que después de los procesos de regeneración recupere totalmente su actividad original y en el que la misma no sea afectada por la cantidad de ciclos de regeneración.

La resistencia mecánica es una de las propiedades fundamentales que hay que tener en cuenta cuando se diseñan los catalizadores, debido a que muchas veces determinan la superioridad de un catalizador con respecto a otro. El peso que deben soportar los catalizadores dentro del reactor, como así también las condiciones abrasivas del sistema, son de especial importancia. Los catalizadores a medida que se rompen o disgregan, por efecto de la gravedad o por acciones abrasivas del sistema, disminuyen su tamaño de partícula, lo que provoca un aumento en la pérdida de carga en los reactores, que debe ser compensado con un aumento en las presiones de operación del reactor. La resistencia mecánica también está asociada al número de regeneraciones posibles de un catalizador. El tipo de soporte y preparación son decisivos en los catalizadores y generalmente dependen del know-how del fabricante<sup>[35]</sup>.

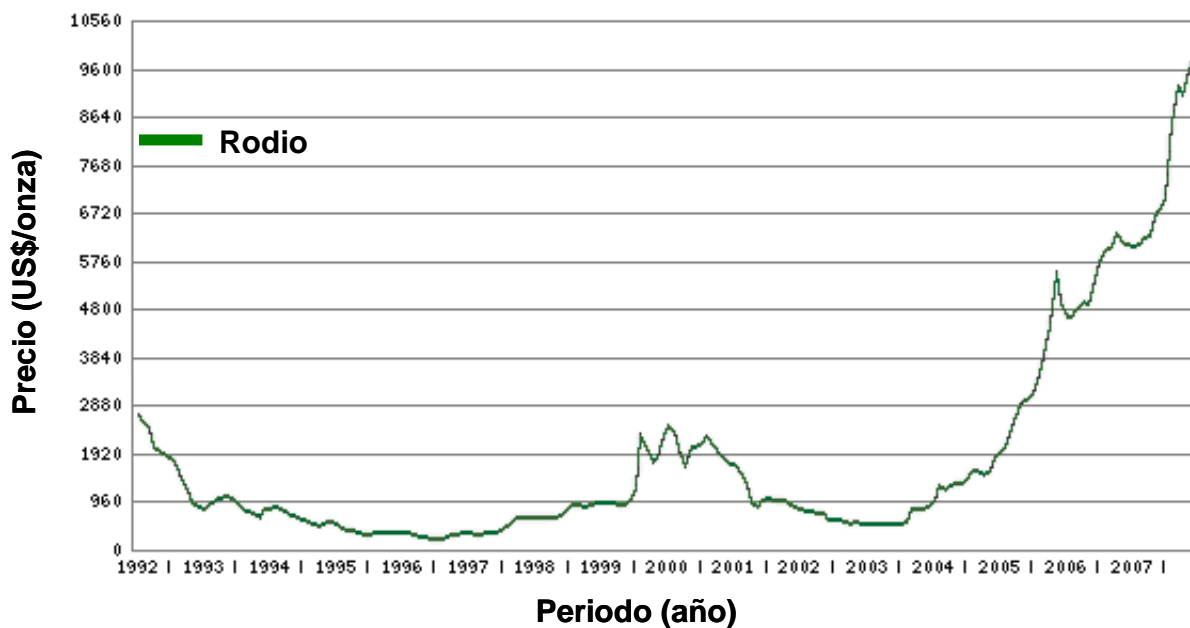
Para las reacciones de hidrogenación se puede utilizar una gran variedad de catalizadores. Las reacciones se pueden conducir tanto en fase homogénea como heterogénea. Dentro de los catalizadores heterogéneos, los cuales son de mayor interés para nuestro tema, se encuentran los que son elaborados a base de metales nobles, como Pd, Pt, Ru, Rh y también se encuentran conteniendo Ni, Cu, W, Fe, Cr, Co y sus óxidos, o mezcla de los mismos, conocidos como catalizadores bimetálicos. Muchas veces para lograr una mejor selectividad o para disminuir la actividad se utilizan catalizadores pasivados.

El estudio de comportamiento de diferentes metales nobles en las reacciones de hidrogenación y sulforresistencia adquiere mayor interés debido al continuo cambio en los precios internacionales de los mismos por la aparición de nuevos usos (el paladio se está empezando a utilizar en joyería), aplicaciones para el control de emisiones (control de emisión de gases y particulados) y en electrónica (el rutenio se está utilizando en grandes cantidades para la elaboración de microchips y otros componentes electrónicos)<sup>[36]</sup>. En las

Figuras I.8 a I.10 se presenta la evolución del precio internacional (US\$/onza) de los metales utilizados en el presente trabajo de tesis desde año 1992 al 2008<sup>[37]</sup>.

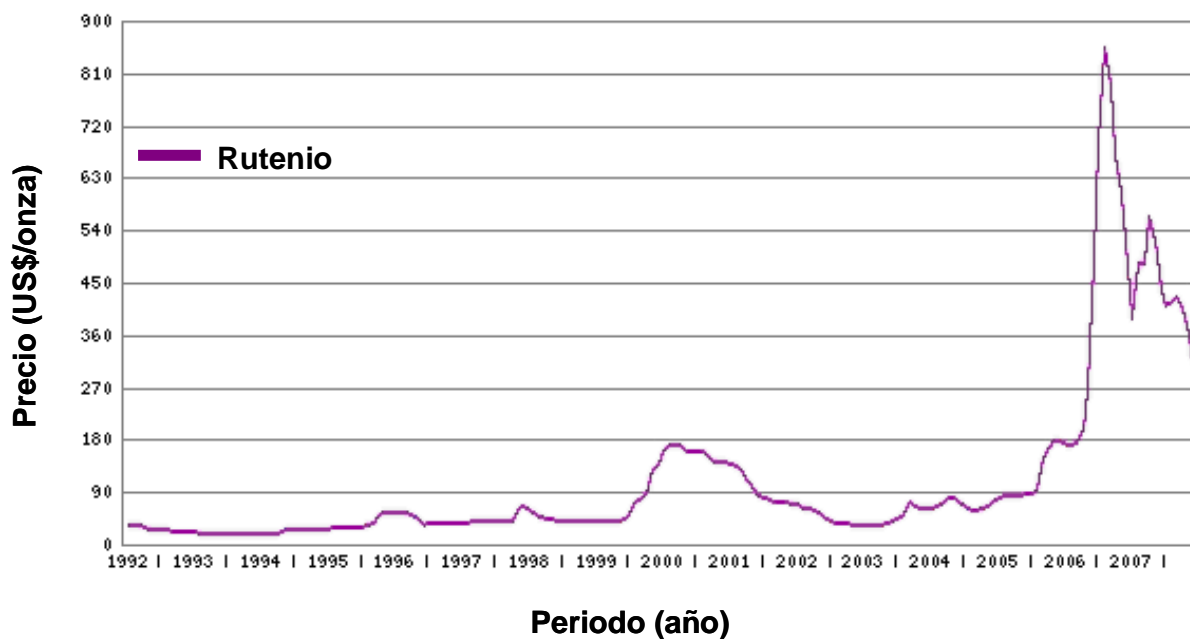


**Figura I.8:** Evolución del precio internacional del Paladio y Platino.



**Figura I.9:** Evolución del precio internacional del Rodio.





**Figura I.10:** Evolución del precio internacional del Rutenio.

Generalmente en los catalizadores los metales se encuentran depositados en forma metálica o aleados sobre un soporte inerte, sin embargo últimamente los catalizadores en los cuales el metal se encuentra como un ión formando un complejo, han ido adquiriendo interés. Esto se debe a que en sus principios los complejos se utilizaban en reacciones homogéneas lo que dificultaba su recuperación, sin embargo se ha avanzado mucho en la inmovilización de estas especies sobre algunos soportes. Por otra parte aún tienen la limitación de que a ciertas temperaturas la especie compleja se descompone y el catalizador pierde su naturaleza activa, por este motivo los catalizadores de metales soportados son los de mayor uso a nivel mundial. Las nuevas tendencias se enfocan en la búsqueda de catalizadores de baja carga metálica que sean activos, selectivos y resistentes a envenenamientos para cada reacción de interés.

Los soportes, como ya se mencionó anteriormente, tienen una gran importancia en la elaboración de los catalizadores; éstos no deben causar efectos desfavorables en la reacción de interés y deben poseer ciertas cualidades físicas y mecánicas de manera que no sufran modificaciones indeseables dentro de un proceso catalítico.

Como soportes se utiliza una gran variedad de compuestos de naturaleza inorgánica u orgánica, como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , zeolitas, carbones, óxido de grafito, polímeros, óxidos de tierras raras,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ , etc.

La forma y tamaño de los catalizadores varía dependiendo de los usos y los requerimientos del proceso. Algunas de sus formas más comunes (polvo, pellet, anillos, tabletas, esferas, monolitos, etc.) se pueden apreciar en la Figura I.11.



**Figura I.11:** Formas físicas que pueden adquirir los catalizadores según su aplicación

## I.2 OBJETIVO DE LA TESIS

Por lo anteriormente explicado y con el objeto de profundizar los conocimientos sobre el tema, en el presente trabajo de tesis se pretende estudiar el comportamiento de distintos metales (Pt, Pd, Ru, Rh y Ni) soportados sobre alúmina, carbón y materiales compuestos de propia autoría (polímeros-inorgánicos) en la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno realizada en un reactor batch semi-continuo, siendo ésta una reacción test para la hidrogenación de olefinas en presencia de compuestos aromáticos<sup>[18,19]</sup> y para la purificación de corrientes industriales de hidrocarburos<sup>[21,23,26]</sup>. Además, se evaluará el comportamiento de estos catalizadores en reacciones de hidrogenación ante la presencia de compuestos sulfurados envenenantes que se encuentran en las corrientes industriales de hidrocarburos procedentes del petróleo, como ser el tiofeno y tiofano.

También se estudiará, utilizando diversas técnicas de caracterización, la incidencia de las sales precursoras (empleadas para la preparación de los catalizadores), el soporte utilizado y las condiciones de pretratamiento (calcinación y reducción); en las propiedades físicas y electrónicas de los metales empleados. Este estudio se intensificara para el metal que presente los mejores resultados durante las reacciones de hidrogenación y sulforresistencia.

Los resultados obtenidos de actividad, selectividad y resistencia a los compuestos sulfurados; serán correlacionados con los obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización. Utilizando este procedimiento se intentará explicar el comportamiento catalítico, observado para cada catalizador.

Teniendo en cuenta los resultados de actividad, selectividad y sulforresistencia obtenidos en las diversas experiencias catalíticas, se adoptará un catalizador y sobre el mismo se realizará un modelado matemático con la finalidad de obtener la ecuación cinética de la reacción de la hidrogenación de estireno a etilbenceno. Este estudio será ampliado para las

reacciones de envenenamiento. La información que derive del modelado cinético, será utilizada para ampliar y comprender mejor los resultados obtenidos en la reacción de hidrogenación y sulforresistencia de las instancias anteriores.

Se pretenderá sacar conclusiones respecto a los procesos y mecanismos de envenenamiento de los compuestos sulfurados sobre la superficie activa de los catalizadores.

El objetivo primordial perseguido en este trabajo de tesis es el diseño de catalizadores que sean altamente activos, selectivos, sulforresistentes, con óptimas propiedades mecánicas y reutilizables para la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno, siendo el estireno uno de los principales compuestos a ser eliminados de las corrientes de las naftas de pirólisis (PYGAS).

### I.3 CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup>"Fluid Catalytic Cracking Handbook", R. Sadeghbeigi, Gulf Publishing Company, Houston Texas, 2000.
- <sup>2</sup>J.S. Choi, F. Maugé, C. Pichon, J.O. Fourcade, J.C. Jumas, C.P. Clair y D. Uzio; Appl. Cat. A: Gen. 267 (2004) 203.
- <sup>3</sup>"Información Estadística de la Industria Petroquímica y Química de la Argentina", Instituto Petroquímico argentino, 25ª Edición, Agosto 2005.
- <sup>4</sup>"Información Estadística de la Industria Petroquímica y Química de la Argentina", Instituto Petroquímico argentino, 27ª Edición, Julio 2007.
- <sup>5</sup>"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry . Automotive Fuels", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 7th Edición 2004.
- <sup>6</sup>"From Hydrocarbon to Petrochemicals", L.F. Hatch y S. Matar, Gulf Publishing Company, Texas, 1981.
- <sup>7</sup>"Petrochemical Processes. Technical and Economic Characteristics. Synthesis-Gas Derivatives and Major Hydrocarbons (Vol 1)"; A. Chauvel y G. Lefebvre (Eds), Éditions Technip, Paris, 1989.
- <sup>8</sup>"Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 27). Catalytic Hydrogenation ", L. Červený (Ed), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Cap 18, 1986.
- <sup>9</sup>"Thermal and Catalytic Process in Petroleum Refining", Sarge Reseev, Marcel Dekker Inc, New York, Cap 4, 2003.
- <sup>10</sup>"Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Oil Refining", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 7th Edición 2004.
- <sup>11</sup>M.L. Rader; Oil & Gas Journal, 23 (1996) 52.
- <sup>12</sup>"Thermal and Catalytic Process in Petroleum Refining", Sarge Reseev, Marcel Dekker Inc, New York, Cap 7, 2003.
- <sup>13</sup>D.E. Grove; Platinum Metals Rev. 47(1) (2003) 44.
- <sup>14</sup>J. Dunleavy; Platinum Metals Rev. 50(2) (2006) 110.
- <sup>15</sup>"Catalysis Deactivation. Poisoning of Hydrogenation Catalysts. How to Cope with this General Problem?"; B. Delmon y G.f. Froment (Eds); J.P. Boitiaux, J. Cosyns y F. Verna (Autores), Elsevier Science Publishers, Pag: 105-123,1987.
- <sup>16</sup>"Thermal and Catalytic Process in Petroleum Refining", Sarge Reseev, Marcel Dekker Inc, New York, Cap 6, 2003.
- <sup>17</sup>Patente US6187173; T. Chapus, Institut Francais du Petrole, 2001.
- <sup>18</sup>T.A. Nijhuis, F.M. Dautzenberg y J.A. Moulijn, Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 1113.
- <sup>19</sup>Y-M Cheng, J-R Chang y J-C Wu; Appl. Catal. 24 (1986) 273.
- <sup>20</sup>S. Authayanun, W. Pothong, D. Saebea, Y. Patcharavorachot y A. Arpornwihanop; J. Ind. Eng. Chem. 14 (2008) 771.
- <sup>21</sup>B.W. Hoffer, R.L.C. Bonné, A.D. van Langeveld, C. Griffiths, C.M. Lok y J.A. Moulijn; Fuel 83 (2004) 1.
- <sup>22</sup>"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"; Cap 4, 2001.

- <sup>23</sup>A.B. Gaspar, G.R. dos Santos, R. de Souza Costa y M.A.P da Silva; *Cat. Today* 133-135 (2008) 400.
- <sup>24</sup>J-R Chang y C-H Cheng; *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4094.
- <sup>25</sup>W-B Su, W-R Chen y J- Chang; *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4063.
- <sup>26</sup>Z. Zhou, Z. Cheng, Y. Cao, J. Zhang, D. Yang y W. Yuang; *Chem. Eng. Technol.* 30(1) (2007) 105.
- <sup>27</sup>F. D. Yang, Z.-M. Cheng, Z.-M. Zhou, J.-C. Zhang y W.-K. Yuan; *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1051.
- <sup>28</sup>Patente US4097370; W. Krönig, A. Meckelburg y B. Schleppinghoff, Bayer, 1961.
- <sup>29</sup>Patente US6576586; L. Sigin, Petrochina, 2003.
- <sup>30</sup>Patente EP0685552A1; J. Cosyns y C. Cameron, Institut Francais Du Petrole, 1995.
- <sup>31</sup>Patente US4410455; P.J. Lambert, Imperial Chemical Industries PLC, 1983.
- <sup>32</sup>D. Yang, Z.-M. Cheng, Z.-M. Zhou, J.-C. Zhang y W.-K. Yuan; *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1051.
- <sup>33</sup>K.H. Bourne, P.D. Holmes y R.C. Pitketly; *Proc. Int. Congress in Catalysis 2*, (1965) 1400.
- <sup>34</sup>Patente US4097370; W. Krönig, A. Meckelburg y B. Schleppinghoff, 1961.
- <sup>35</sup>"Preparation of Catalysts I, *Proc. 1st Int. Symp. On de Scientific Preparation of heterogeneous Catalysts*", B. Delmon, P. Jacobs y G. Poncelet (Eds), J. Cosyns, M.T. Chenebaux, J.F. Le Page y R. Montarnal (Autores), Elsevier, Amsterdam, Pag: 459-472, 1976.
- <sup>36</sup>"Platinum 2008", Johnson Matthey, Public Limited Company, Londres , 2008.
- <sup>37</sup>Sitio web: [www.platinum.matthey.com](http://www.platinum.matthey.com)

# *Capítulo II*

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

## II.1. REACTIVOS, SOLVENTES Y OTROS INSUMOS UTILIZADOS

En este capítulo se describen los fundamentos teóricos y procedimientos empleados en las técnicas para la preparación y caracterización de los catalizadores, así como de las utilizadas para la realización de las experiencias catalíticas.

### II.1.1. Gases

- Hidrógeno ( $H_2$ ), pureza 4.6 (impurezas  $H_2O < 10$  ppm y  $O_2 < 10$  ppm), marca AGA S.A.
- Nitrógeno ( $N_2$ ), pureza 4.8 (impurezas  $H_2O < 4$  ppm,  $O_2 < 4$  ppm,  $CO_2 < 1$ ,  $THC < 1$  y  $CO < 1$ ), marca AGA S.A.
- Aire, pureza 5.0, marca PRAXAIR.
- Oxígeno, pureza 5.0, marca PRAXAIR
- Argón, pureza 5.0 (impurezas  $H_2O < 2$  ppm,  $O_2 < 2$  ppm,  $CO_2 < 1$  ppm,  $N_2 < 5$  ppm,  $H_2 < 1$  ppm,  $CH_4 < 1$  ppm,  $CO < 1$ ), marca AGA S.A.
- Mezcla 5 %  $H_2$ /Argón, marca INDURA.

### II.1.2. Solvente y ácidos utilizados

- Tolueno, pro-análisis (cumple norma ACS), CAS: [108-88-3], pureza  $> 99,5\%$ , marca Cicarelli.
- Acido clorhídrico (HCl), pro-análisis solución acuosa al 37% (cumple norma ACS), CAS: [7647-01-0], marca Cicarelli.



- Acido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), pro-análisis solución acuosa al 65% (cumple norma ACS), CAS: [7697-37-2], marca Anedra.
- Acido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), pro-análisis solución al 98% (cumple norma ACS) CAS: [7664-93-9], marca Cicarelli.

### II.1.3. *Precursores Metálicos*

- Cloruro de paladio (II) anhidro ( $\text{PdCl}_2$ ), CAS: [7647-0-1], reactivo analítico (99%), marca Fluka.
- Nitrato de paladio (II) dihidratado ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), CAS: [10102-05-3], reactivo analítico (>98%), marca Fluka.
- Acido cloroplatinico hexahidratado ( $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), CAS: [16941-12-1], reactivo analítico (99,9%), marca Strem Chemicals.
- Cloruro de rodio(III) hidratado ( $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), CAS: [20765-98-4], reactivo analítico (99%), marca Strem Chemicals.
- Cloruro de rutenio (III) hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), CAS: [14898-67-0], reactivo analítico (99,9%), marca Strem Chemicals.
- Acetil acetato de rutenio (III) ( $\text{RuC}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6$ ), CAS: [14284-93-6], reactivo analítico (99,9%), marca Strem Chemicals.
- Cloruro de níquel (II) anhidro ( $\text{NiCl}_2$ ), CAS: [7718-54-9], reactivo analítico (>98%), marca Merck.
- Nitrato de níquel (II) hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), CAS: [13478-00-7], reactivo analítico (>98,5%), marca Fluka.

#### II.1.4. *Reactivos y estándares cromatográficos*

- Estireno, CAS: [100-42-5], pureza >99%, marca Aldrich.
- Etilbenceno, CAS: [100-41-4], pureza >99%, marca Fluka.
- N-decano, CAS: [124-18-5], pureza >98%, marca Fluka.
- Tiofeno, CAS: [110-02-1], pureza >99%, marca Fluka.
- Tiofano, CAS: [110-01-0], pureza >99%, marca Fluka.
- Tetrahydro furano, CAS: [109-99-9], pureza >99%, marca Fluka.
- Bis-fenol-A bis(glicidil de metacrilato) conocido como BisGMA, CAS: [1565-94-2], pureza > 98%, marca Aldrich.
- Dimetacrilato de uretano conocido como UDMA, CAS: [72869-86-4], pureza >98%, marca Aldrich.
- Trietilenglicol dimetacrilato conocido como TEGDMA, CAS: [109-16-0], pureza >95%, marca SARTOMER.
- Peroxido de benzoilo conocido como BPO, CAS: [94-36-0], pureza >98% marca Aldrich.

#### II.1.5. *Soportes y catalizadores comerciales*

- Soporte: Carbón RX 3 Extra, pellets cilíndricos ( $\varnothing=2,8$  mm y L=3,5), marca NORIT.
- Soporte:  $\gamma$ -Alúmina CK300, pellets cilíndricos ( $\varnothing=2,0$  mm y L=3,0), marca Ketjen.
- Soporte obtenido en laboratorio: Composite UDMA-TEGDMA-Alúmina ( $\varnothing=2,0$  mm y L=3,0), pellets cilíndricos.
- Soporte obtenido en laboratorio: Composite BisGMA-TEGDMA-Alúmina ( $\varnothing=2,0$

mm y L=3,0), pellets cilíndricos.

- Catalizador comercial LD 265 0,3% w Pd, pellets esféricos ( $\text{Ø}=3,3$  mm), marca Axens.
- Catalizador comercial 0,5 % w Pd ( $\text{Ø}=3,0$  mm y L=3,2), marca ENGELHARD.

## II.2. SOPORTES COMPOSITE

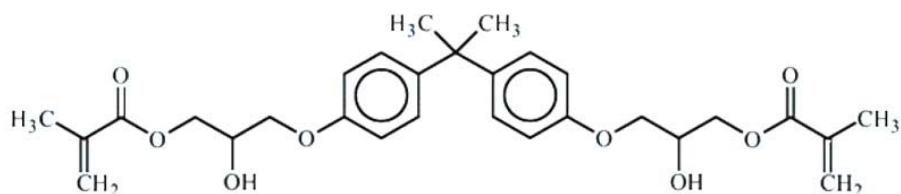
### II.2.1. Introducción a los soportes Composite

Con la finalidad de mejorar las propiedades de los soportes tradicionales utilizados en catalizadores para reacciones de hidrogenación, en el presente trabajo de tesis se elaboraron materiales compuestos denominados, de ahora en adelante “Composite”.

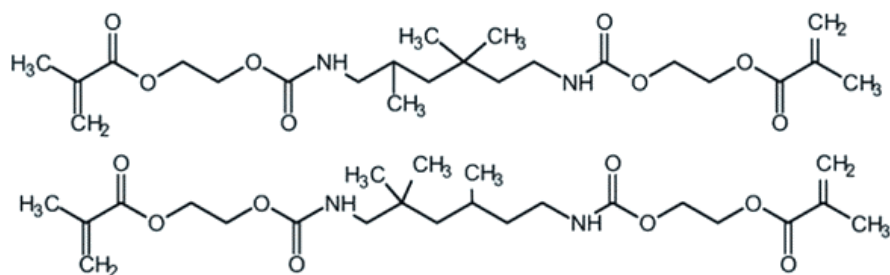
Los Composite elaborados durante el presente trabajo de tesis están compuestos por una matriz orgánica o polimérica y una carga inorgánica ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

La matriz fue obtenida mediante la polimerización de monómeros o resinas de funcionalidad 2 (dos), siendo la funcionalidad el número de enlaces vinílicos presentes en la molécula que pueden reaccionar durante las reacciones radicalarias de polimerización.

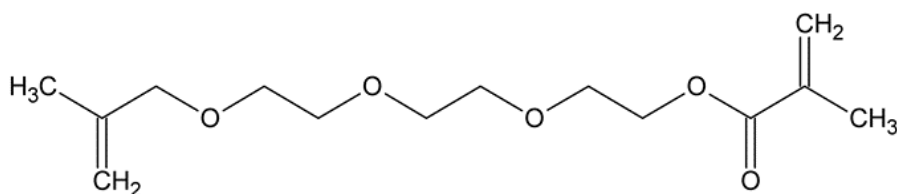
En el presente trabajo de tesis se emplearon tres monómeros diferentes de funcionalidad 2, para obtener dos soportes diferentes para los catalizadores. Los monómeros empleados fueron: Bis-fenol-A bis (glicidil de metacrilato) [BisGMA] - Figura II.1-, dimetacrilato de uretano [UDMA] - Figura II.2 - y trietilenglicol dimetacrilato [TEGDMA] - Figura II.3 -.



**Figura II.1:** Bis-fenol-A bis(glicidil de metacrilato) [BisGMA]

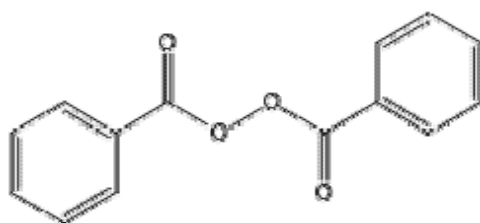


**Figura II.2:** Dimetacrilato de uretano [UDMA]



**Figura II.3:** Trietilenglicol dimetacrilato [TEGDMA]

Se empleó peróxido de benzoilo [BPO] - Figura II.4 - un iniciador de polimerización por temperatura. La elección de este compuesto se basó en la amplia disponibilidad de información técnica<sup>[1,2]</sup> y por su facilidad para adquirirlo en el mercado.



**Figura II.4:** Peróxido de benzoilo [BPO]

Debido a la elevada viscosidad de los compuestos BisGMA y UDMA, que dificulta disolución del BPO, se empleó un compuesto (TEGDMA) de menor viscosidad para disminuir la viscosidad en la mezcla de los compuestos orgánicos.

En la Tabla II.1 se presentan las propiedades de los compuestos orgánicos utilizados para la elaboración de los Composite:

**Tabla II.1:** Propiedades de los compuestos orgánicos utilizados en la elaboración de los Composite.

Compuesto	Masa Molar [g/mol]	Punto de ebullición [°C]	Viscosidad [cps]	Densidad [g/mL]	Índice de refracción
<b>BisGMA</b>	512,60	-	700000	1,161	1,552
<b>UDMA</b>	470,56	200	10350	1,110	1,483
<b>TEGDMA</b>	286,32	170 - 172	11	1,092	1,461
<b>BPO</b>	242,23	105	-	-	-

Todos los monómeros utilizados para la elaboración de los soportes Composite fueron seleccionados con funcionalidad dos, para obtener un compuesto más resistente al aumento de la temperatura y a la acción de los solventes, propiedades que presentan los polímeros con alto grado de entrecruzamiento entre moléculas<sup>[3,4]</sup>.

Para las pruebas catalíticas se utilizaron dos Composite de diferente naturaleza polimérica y con carga inorgánica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como carga inorgánica de los Composite se utilizó la fracción molida con tamaño de partículas menores a 0,074 mm (200 mesh) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CK 300.

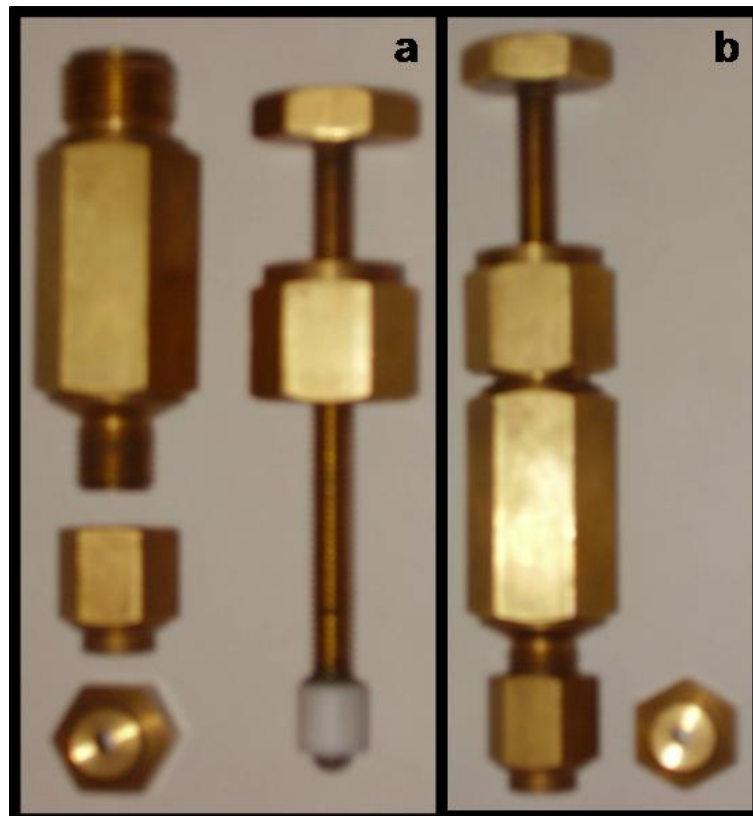
### II.2.2. *Elaboración de los soportes Composite*

En el presente trabajo de tesis se elaboraron dos soportes mixtos diferentes de polímeros y  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: uno compuesto por BisGMA-TEGDMA- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y otro por UDMA-TEGDMA- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se utilizó el siguiente procedimiento para la elaboración de los Composite:

1. En un vaso de precipitado se pesó una cantidad conocida del monómero TEGDMA, que actúa como diluyente.
2. Sobre el TEGDMA se agregó una cantidad conocida (3% base molar) de iniciador de polimerización, en nuestro caso BPO, y se mezcló hasta la total disolución del iniciador.
3. Se agregó una cantidad conocida de los monómeros BisGMA o UDMA, según corresponda a la preparación del soporte y se mezcló hasta la homogenización de la mezcla.
4. A la mezcla se aplicó vacío durante 4 hs. con el fin de eliminar todo el aire que se pudo haber incorporado durante el mezclado.
5. Se retiró la mezcla de monómeros del vacío y se agregó de manera continua, siempre mezclando, una cantidad conocida y pesada de  $Al_2O_3$  con partículas menores a 0,074 mm.
6. Terminado el agregado de la carga inorgánica, se mezcló durante 60 minutos de manera continua y luego se aplicó vacío durante 4 hs.
7. Una vez que se retiró la mezcla del vacío, se colocó en el extrusor (Figura II.5), y regulando el orificio de salida se obtuvieron cilindros de 2 mm de diámetro. El material extrudado es colocado sobre planchas de vidrio de 225 cm<sup>2</sup> y 4 mm de espesor.
8. Las planchas de vidrio conteniendo el material extrudado, se colocaron en estufa a 373 K durante 1 h. para iniciar el proceso de polimerización de los monómeros.
9. Luego se retiraron las planchas de la estufa y se dejaron enfriar en un desecador. Cuando la muestra alcanzó la temperatura ambiente se seccionaron los cilindros del Composite ya polimerizado y rígido, en pellets de 3 mm de longitud, obteniéndose de esta manera los soportes para los catalizadores.

Los soportes para los catalizadores se denominarán en adelante según la siguiente notación: BTAI al proveniente de la mezcla de BisGMA – TEGDMA -  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  y UTAI al proveniente de la mezcla de UDMA – TEGDMA -  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura II.5:** Imagen del extrusor utilizado para la elaboración de los soportes Composite **a)** desmontado **b)** ensamblado.



## **II.3. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

### ***II.3.1. Método de impregnación por humedad incipiente***

La totalidad de los catalizadores utilizados en ésta tesis, fueron preparados mediante el método de impregnación por humedad incipiente.

El método de impregnación por humedad incipiente consiste en poner en contacto el soporte seco con un volumen de solución de impregnación igual al volumen de poros de dicho soporte. Generalmente el proceso de impregnación es rápido pero varía de acuerdo a la naturaleza de cada soporte.

Éste método consiste en agregar lentamente un volumen previamente determinado de una solución de sal metálica, de concentración conocida, sobre una masa especificada de soporte. Durante el agregado de la solución, es necesario agitar el soporte humedecido para obtener una distribución homogénea del metal en el catalizador. Para determinar el volumen total de solución a emplear se utiliza el volumen de mojado ( $V_M$ ) característico de cada soporte. Luego de la impregnación, el sólido húmedo se seca en estufa durante 24 horas a 393 K y luego puede sometido a los tratamientos térmicos correspondientes.

#### ***II.3.1.1. Factores a considerar en la utilización del método de impregnación por humedad incipiente***

Los principales factores a considerar cuando se aplica este método de preparación en los catalizadores son:

- i. Solubilidad de la sal precursora:* El nivel de solubilidad de la sal en la solución puede limitar la cantidad de ésta, que puede ser depositada sobre el soporte elegido. Si la solubilidad de la sal es baja puede ser necesario realizar impregnaciones sucesivas para alcanzar la concentración deseada. Para aumentar la solubilidad de la sal en la solución se puede aumentar la temperatura o modificar el pH de la solución de impregnación.
- ii. Estabilidad de la solución:* Es importante que la solución precursora se mantenga estable durante el proceso de preparación. Si se diera el caso que la solución no resulta estable, puede precipitar la sal precursora o cambiar su naturaleza, incidiendo en la elaboración del catalizador. Esto suele ocurrir para algunas sales al estar en contacto con el aire o la luz.
- iii. Condiciones de impregnación:* Las condiciones en las que se desarrolla el proceso de impregnación (temperatura, humedad del soporte, etc.), pueden modificar la naturaleza del soporte y la forma en que se adsorbe la solución sobre el mismo.
- iv. Presencia de especies no deseables en el catalizador:* Cuando se elige la sal precursora o las soluciones de impregnación, se debe tener en cuenta su naturaleza. No deben ser utilizadas aquellas que potencialmente puedan ser perjudiciales para el funcionamiento del catalizador, como por ejemplo los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  que pueden potencialmente actuar como venenos para los catalizadores. Además se debe tener en cuenta que los iones constituyentes de las sales precursoras o de las soluciones empleadas puedan ser fácilmente eliminados de la fase activa del catalizador por medio de procesos de lavados o calcinación ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , etc).

El método de impregnación por humedad incipiente es rápido, de fácil realización y reproducible. Una cuestión a tener en cuenta es que en este método resulta dificultoso preparar pequeñas cantidades de catalizador, ya que para asegurar el total mojado del soporte y en consecuencia una distribución homogénea del precursor, es imprescindible emplear grandes volúmenes de solución de impregnación. De esta forma, para asegurar la reproducibilidad, es necesario seleccionar una masa de catalizador adecuada de manera de utilizar volúmenes no muy pequeños y que estos dos factores permitan asegurar una buena agitación del soporte húmedo.

Previo a la preparación de los catalizadores, se debe conocer el volumen de mojado para determinar la capacidad de absorción de las soluciones de cada soporte. Para la determinación del volumen de mojado y preparación del catalizador se debe seguir una serie de pasos o etapas:

1. Pesar una cierta masa de soporte ( $W_0$ ).
2. Agregar el solvente de impregnación (agua para las soluciones acuosas) por goteo sobre el soporte, agitando el sólido. Este procedimiento se realiza hasta que se observa que el poder de absorción del soporte se satura, es decir cuando se puede observar líquido sobrenadante no incorporado al sólido. De esta manera se obtiene el volumen de solución empleado que se necesita para humedecer la masa de soporte conocida ( $V_0$ ). Conocido  $V_0$  y la masa de soporte ( $W_0$ ) se calcula el volumen de mojado ( $V_M$ ) como la relación:

$$V_M = \frac{V_0}{W_0} \left[ \frac{mL_{Solución}}{g_{Soporte}} \right] \quad (\text{Ec. II-1})$$

3. Se elige la cantidad de metal que va a contener el catalizador ( $w$  [g de metal / g de soporte]).
4. Se estima la concentración de la solución ( $C$ ) de impregnación mediante la siguiente

relación:

$$C = \frac{w}{V_M} \left[ \frac{g_{Metal}}{mL_{Solución}} \right] \quad (\text{Ec. II-2})$$

### II.3.1.2. Descripción experimental de la preparación de los catalizadores

En ésta tesis, se emplearon como soportes para los catalizadores variedades comerciales de alúmina CK300 y de carbón RX 3 Extra, y *pellets* de material mixto de polímero y carga inorgánica (Composite) obtenidos en laboratorio, todos ellos de forma cilíndrica. Además se usó como soporte alúmina CK300 en polvo (mesh 35-80 de tamaño de partículas). Como sales precursoras para las soluciones de impregnación se usaron: Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, PdCl<sub>2</sub>, PtCl<sub>6</sub>H<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, RhCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, RuCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, RuC<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>.

Para la preparación de los catalizadores se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se utilizó una solución de impregnación conteniendo la sal precursora, regulando el pH a 1 con HCl o HNO<sub>3</sub> cuando la solución utilizada era acuosa. En el caso de la sal precursora acetil acetato de rutenio se utilizó tolueno como solvente para preparar la solución.
2. Se colocó una masa de soporte pesada con una precisión de ± 0,003 g(W [g]), en un vaso de precipitado de vidrio.
3. Se determinó el volumen de la solución de impregnación que se utilizó en el proceso.

$$V = V_M \cdot W [mL_{Solución}] \quad (\text{Ec. II-3})$$

4. Se agregó por goteo, mediante el uso de una microbureta, el volumen calculado en el inciso anterior, homogeneizando al mismo tiempo el sólido húmedo por agitación.

5. Finalmente, el soporte impregnado se secó 393 K durante 24 horas en estufa reservando las muestras para sus posteriores tratamientos térmicos.

En la Tabla II.2 se presenta la información de la preparación de los catalizadores en pellets para los soportes alúmina (CK 300), carbón RX3 y Composite (UTAI y BTAI). En la Tabla II.3 se presenta información de la preparación de los catalizadores a partir de alúmina (CK 300) con una fracción de partículas entre 0,5 y 0,17 mm (mesh 35 - 80).

**Tabla II.2:** Catalizadores preparados utilizando pellets como soporte.

Catalizador	Soporte	pH sol	Precursor	C [g metal/dL]	W [g]	V [mL]	w [g metal/100 g cat]
PdNAI1,3	Alúmina	1	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	2,04	6,0	3,93	1,32
PdCIAI1,3	Alúmina	1	PdCl <sub>2</sub>	2,10	10,1	6,58	1,34
PtCIAI1,3	Alúmina	1	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2,03	5,5	3,66	1,32
RuCIAI1,3	Alúmina	1	RuCl <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O	2,02	6,1	4,00	1,29
NiNAI1,3	Alúmina	1	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,01	6,0	3,94	1,29
NiCIAI1,3	Alúmina	1	NiCl <sub>2</sub>	2,01	6,0	3,94	1,29
NiNAI110	Alúmina	1	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	17,00	8,7	5,68	9,95
NiCIAI11	Alúmina	1	NiCl <sub>2</sub>	19,00	6,1	3,94	10,93
PdNRX	RX3	1	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1,55	5,2	4,71	1,38
PdCIRX	RX3	1	PdCl <sub>2</sub>	2,10	5,0	3,94	1,62
PtCIRX	RX3	1	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2,03	4,1	3,50	1,71
RuCIRX	RX3	1	RuCl <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O	1,56	4,0	3,31	1,28
NiNRX	RX3	1	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12,00	7,0	7,00	10,71
NiCIRX	RX3	1	NiCl <sub>2</sub>	12,00	7,0	7,00	10,71
PdBTAI1,2	BTAI	1	PdCl <sub>2</sub>	2,10	5,0	3,30	1,37
PdUTAI1,2	UTAI	1	PdCl <sub>2</sub>	2,10	4,5	2,95	1,36
PdBTAI0,3	BTAI	1	PdCl <sub>2</sub>	2,08	5,8	1,15	0,41
PdUTAI0,3	UTAI	1	PdCl <sub>2</sub>	2,08	5,3	1,05	0,41

**Tabla II.3:** Catalizadores preparados utilizando partículas 35-80 mesh de alúmina como soporte.

Catalizador	Soporte	pH sol	Precursor	C [g metal/dL]	W [g]	V [mL]	w [g metal/100 g cat]
<b>PdNAI0,06</b>	Alúmina	1	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,55	4	4,50	0,062
<b>PdCIAI0,06</b>	Alúmina	1	PdCl <sub>2</sub>	0,55	4	4,50	0,062
<b>PtCIAI0,06</b>	Alúmina	1	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,52	6	7,20	0,063
<b>RhCIAI0,06</b>	Alúmina	1	RhCl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	0,51	6	6,90	0,058
<b>RuCIAI0,06</b>	Alúmina	1	RuCl <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O	0,53	9	10,00	0,059
<b>RuCAI0,06</b>	Alúmina	-	RuC <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub>	0,51	6	6,60	0,057
<b>PdNAI0,35</b>	Alúmina	1	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,30	3,1	3,39	0,33
<b>PdCIAI0,35</b>	Alúmina	1	PdCl <sub>2</sub>	2,99	4	4,65	0,35
<b>PtCIAI0,35</b>	Alúmina	1	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,31	4,1	4,75	0,35
<b>RhCIAI0,35</b>	Alúmina	1	RhCl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	0,30	4,1	4,75	0,35
<b>RuCIAI0,35</b>	Alúmina	1	RuCl <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O	0,30	4	4,50	0,34
<b>RuCAI0,35</b>	Alúmina	-	RuC <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub>	0,30	1,6	1,85	0,34

### II.3.2. Tratamiento térmico de los catalizadores

#### II.3.2.1. Conceptos e importancia

Luego de la impregnación y secado del soporte, la siguiente etapa para la obtención de los catalizadores corresponde a los tratamientos térmicos. Éstos se realizan con la finalidad de obtener ciertas características estructurales y texturales, deseadas o buscadas en el catalizador.

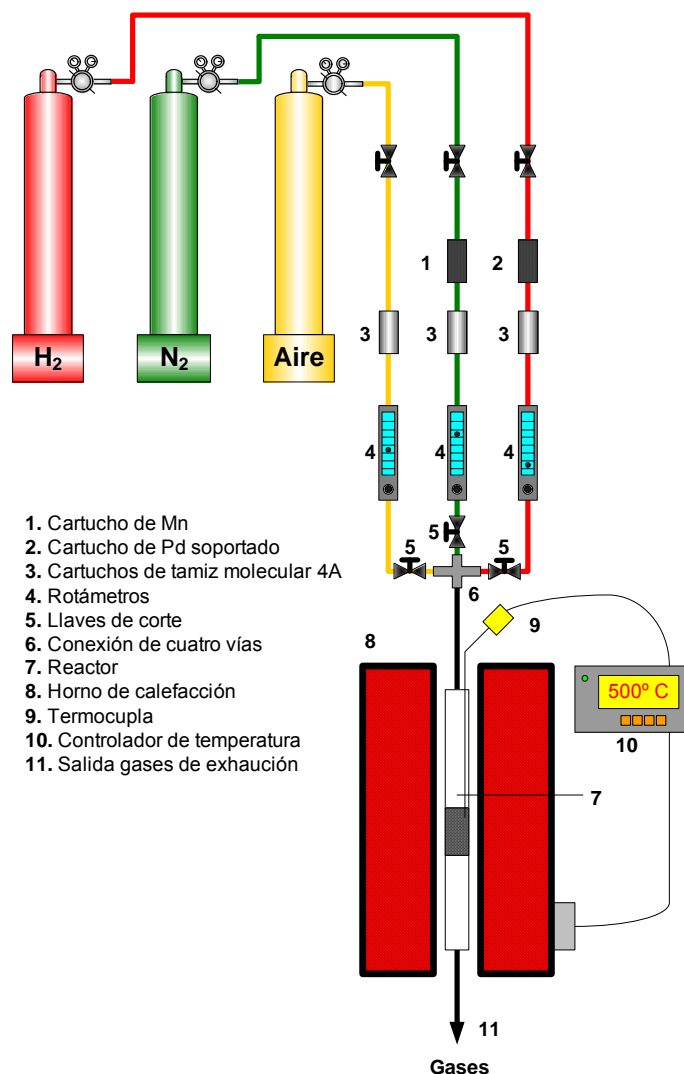
Generalmente el primer tratamiento térmico es el de calcinación en corriente de aire u oxígeno, cuya finalidad es descomponer el precursor que se encuentra en el soporte formando óxido o una mezcla de óxidos del metal de la sal precursora. Posterior a este tratamiento es habitual que se realice de reducción de las especies metálicas en atmósfera de H<sub>2</sub>.

Se pueden establecer dos etapas en la transformación del precursor durante este tratamiento térmico de calcinación:

1. *Descomposición térmica o calcinación de la sustancia precursora:* Esta etapa tiene gran incidencia en las propiedades texturales del precursor, debido principalmente a la pérdida de  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_xO_y$ ,  $HCl$ , o moléculas más complejas. Los tratamientos deben ser realizados en condiciones controladas de temperatura y caudal de gas. La velocidad de calentamiento debe ser relativamente baja de manera que no provoque cambios texturales o estructurales indeseados, como por ejemplo el colapso de la estructura porosa. Con la calcinación, se intenta obtener una estructura de los soportes tal que favorezca la acción de los agentes activos del mismo, así como una textura del catalizador óptima en cuanto a su superficie específica y volumen de poro.
2. *Estabilización:* Este término se aplica al tratamiento térmico cuya finalidad es estabilizar la estructura y textura del catalizador, siendo consecutiva a la etapa de descomposición térmica. Para llevar adelante la estabilización, se mantiene la temperatura final máxima de la etapa de descomposición térmica anterior, durante un período de tiempo establecido. Las variables mas importantes empleadas en este proceso son tiempo, temperatura de calcinación y presión..

### **II.3.2.2. Equipo de tratamiento térmico de los catalizadores**

El equipo utilizado para el tratamiento térmico de los catalizadores se muestra en la Figura II.6.



**Figura II.6:** Equipo de tratamiento térmico empleado para las etapas de descomposición térmica de los precursores, calcinación y activación de los catalizadores.

El equipo de tratamiento térmico permite seleccionar los gases (aire, nitrógeno e hidrógeno) según el tratamiento que se desee realizar a los catalizadores. Los gases, aire y nitrógeno, se emplean para los tratamientos de descomposición y calcinación de precursores, mientras que el hidrógeno se utiliza para los procesos de activación de catalizadores metálicos mediante la reducción de las especies metálicas presentes.

Todas las líneas de gases tienen llaves de corte para habilitar o restringir el suministro. La línea de nitrógeno está provista con un cartucho deóxido (1), el que permite eliminar las trazas de oxígeno que pueden provenir con este gas y un cartucho provisto de zeolita 4A (3)



que se utiliza para eliminar las posibles trazas de agua. La línea de aire está provista con un cartucho de zeolita 4A (3). La línea de hidrógeno está provista de un cartucho deoxo (2) seguido de un cartucho de zeolita 4A (3).

Los caudales volumétricos de gases son controlados a través de rotámetros independientes (4) provistos cada uno de una llave reguladora de tipo aguja. Los gases, mediante llaves de corte (5) están conectados a la entrada de gases del reactor (7) a través de una unión cruz (6).

El reactor (7) donde se realizan los tratamientos térmicos de los catalizadores está construido de vidrio o cuarzo según la temperatura de tratamiento a la que se desee trabajar.

Los reactores de tratamiento térmico trabajan como un reactor de lecho fijo continuo con flujo pasante de gas. El reactor es colocado dentro de un horno de calefacción (8) provisto con un controlador programador de temperatura (10), el que por medio de una termocupla (9) colocada en el reactor, recibe información del sistema y controla que el horno de calefacción cumpla la consigna deseada para el tratamiento térmico.

### **II.3.2.3. Descripción experimental del tratamiento térmico de los catalizadores**

Todos los precursores catalíticos (soporte impregnado y seco) obtenidos mediante el método de impregnación por humedad incipiente, como también las muestras comerciales fueron sometidos a tratamientos térmicos en el equipo de la Figura II.6.

El procedimiento empleado para el tratamiento térmico fue el siguiente:

1. Se cargó el reactor con una masa conocida del precursor a tratar, luego se colocó la termocupla en la vaina del reactor para controlar la temperatura del horno.

2. Se conectó el reactor a la entrada de gases
3. Se conectó la salida del reactor al sistema de venteo de gases del laboratorio para evacuar al exterior del laboratorio los gases que son liberados durante el tratamiento térmico y evitar así la inhalación por parte del personal o acumulación de gases tóxicos y/o peligrosos.
4. Se colocó el horno de calefacción del reactor.
5. Se procedió a la apertura de las llaves generales de los gases que se utilizaron.
6. Se habilitó la llave de corte a la salida del rotámetro y con la llave aguja se reguló el caudal de gas deseado. Se verificó que el gas circule en forma continua en el reactor a través de la interposición en su boca de salida de un recipiente herméticamente cerrado conteniendo agua, para determinar la existencia de burbujeo
7. Se configuró el programa de temperatura correspondiente al tratamiento térmico que se deseaba realizar a la muestra, especificando la o las velocidades de calentamiento (o rampa de calentamiento), las temperaturas a alcanzar entre los distintos niveles térmicos y las duraciones de las etapas isotérmicas.
8. Se procedió con el tratamiento térmico, para lo cual la temperatura del reactor se controló automáticamente.
9. Terminado el tratamiento térmico, se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente.
10. Se descargó el reactor.

## II.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Y SOPORTES

La caracterización de los catalizadores y soportes utilizados se realizó mediante el empleo de distintas técnicas fisicoquímicas: determinación química de los elementos, superficies específica y tamaño de poro, dispersión metálica por quimisorción de  $H_2$  y titulación de  $O_2-H_2$ , reducción a temperatura programada, difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de CO adsorbido, actividad catalítica y sulforresistencia en reactores batch y por cromatografía gaseosa. A continuación se realiza una descripción de cada una de estas técnicas.

### II.4.1. *Composición química*

El contenido metálico de las muestras se determinó por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer 3110. Para poder determinar el contenido metálico de los catalizadores, la muestra debió ser previamente digerida. Se utilizó el siguiente procedimiento para la digestión de las muestras:

- *Determinación de la carga metálica en catalizadores soportados sobre  $Al_2O_3$ :* Se colocó una masa conocida del catalizador molido dentro de un erlenmeyer con 20 mL de una solución de ácido sulfúrico al 50% v/v. En un sistema con reflujo, se llevó la muestra hasta la temperatura de ebullición, dejándola el tiempo necesario hasta alcanzar la disolución total. La solución resultante se trasvasó a un matraz de 50 mL, enrasándose. La solución final resultante fue analizada en el equipo de EAA.
- *Determinación de la carga metálica en catalizadores soportados sobre Carbón RX3:* Se colocó un crisol de porcelana conteniendo una masa conocida del catalizador en

mufla a 773 K durante 6 hs., para eliminar el material orgánico. Una vez retirado de la mufla, se enfrió en desecador. Posteriormente se agregaron 20 mL de ácido sulfúrico 50% v/v y se llevó hasta temperatura de ebullición en un sistema con reflujo. La solución resultante se trasvasó a un matraz de 50 mL y se enrazó. La solución final se analizó en el equipo de EAA.

- *Determinación de la carga metálica en catalizadores soportados sobre Composite BTAl y UTAl:* El procedimiento empleado para la determinación de la carga metálica de estas muestras fue mismo al utilizado en los catalizadores soportados sobre carbón NORIT RX3.

#### **II.4.2. Determinación de superficie específica, textura y distribución de tamaño de poro**

La adsorción, en el contexto de la interfase gas-sólido, denota el enriquecimiento o agotamiento de uno o más componentes en la capa interfacial<sup>[5]</sup>. Dos factores que se encuentran vinculados con los fenómenos de adsorción son el área superficial y la porosidad o textura del sólido. Por esta razón la medida de adsorción de gases y vapores puede dar información sobre el área superficial y la estructura porosa de un sólido<sup>[6]</sup>.

La mayoría de las isotermas de adsorción y desorción que podemos encontrar en la literatura pertenecen a uno de los cinco tipos denominadas de I a V en la clasificación original de Brunauer, Deming, Deming y Teller<sup>[7]</sup> o del tipo VI añadido por la IUPAC.

Para la determinación del área específica de los catalizadores y soportes, se empleó el valor de monocapa obtenido a partir del método de las isotermas de adsorción de Brunauer, Emmett y Teller (BET)<sup>[8]</sup>, adoptando un valor para el área molecular transversal del nitrógeno de 0,162 nm<sup>2</sup> <sup>[6]</sup>. El volumen de monocapa ( $V_m$ ) y el cálculo de área específica se efectuaron

de modo automático por el programa del equipo, aplicando la ecuación BET.

El método de cálculo se fundamenta en la determinación del gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido. Para la obtención del volumen de monocapa ( $V_m$ ) se utilizó la representación de la isoterma BET en su forma linealizada:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left( \frac{C-1}{V_m \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. II-4})$$

Donde:

$V_m$ : volumen de monocapa.

P: presión de equilibrio.

$P_0$ : presión de saturación del nitrógeno.

V: volumen del gas adsorbido en condiciones normales ( $P = 1 \text{ atm}$  y  $T = 273 \text{ K}$ ) a la presión parcial P del adsorbato.

C: constante relacionada con la energía de adsorción neta:

$$C = \exp \left( \frac{\Delta H_{con} - \Delta H_{ads}}{RT} \right) \quad (\text{Ec. II-5})$$

Donde:

$\Delta H_{con}$ : calor de condensación

$\Delta H_{ads}$ : calor de adsorción.

R: constante de los gases

T: temperatura absoluta

Donde  $V_m$  y C se obtienen del segmento lineal de la gráfica obtenida mediante la representación de  $P/[V(P_0-P)]$  versus  $P/P_0$

Para el cálculo del radio medio de poro para los catalizadores que utilizaban  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como soporte se empleó el método de Kelvin, y para los catalizadores que empleaban carbón

RX3 como soporte (material micro-meso poroso) se utilizó el método de Kelvin combinado con el “método t”, desarrollado por Boer y sus colaboradores<sup>[9]</sup>, como se recomienda en bibliografía<sup>[6,10]</sup>.

Las mediciones de superficie específica y distribución del tamaño de poro obtenidas mediante fisisorción de nitrógeno a 77 K, se realizaron en un sortómetro Quantochrome Corporation NOVA-1000. Previo a la determinación se efectuó el desgasificado de las muestras a 300° C en vacío.

#### II.4.3. *Quimisorción de gases*

El área específica de metal en los catalizadores soportados es una de las propiedades más importantes en las reacciones heterogéneas. La quimisorción de gases es un método que brinda valiosa información y además es un método relativamente sencillo. El principio de la técnica se basa en cuantificar el gas que se encuentra químicamente adsorbido sobre la superficie metálica. Este método habitualmente se utiliza para hallar la dispersión metálica, definida como la relación entre los átomos metálicos superficiales y los átomos metálicos totales:

$$D = \frac{N_{Sup}}{N_{Tot}} \quad (\text{Ec. II-6})$$

Donde:

D: dispersión.

N<sub>Sup</sub>: número de átomos metálicos superficiales.

N<sub>Tot</sub>: número de átomos metálicos totales.

Los átomos superficiales se cuantifican mediante la técnica de quimisorción de gases.

En la práctica deben tenerse en cuenta principalmente las siguientes condiciones:

- i. *Gases a utilizar como adsorbato:* el gas que se seleccione debe quimisorberse de manera rápida y selectiva sobre el metal. Las moléculas habitualmente empleadas como adsorbato son:  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ,  $NO$  y  $NO_2$ <sup>[11-15]</sup>.
- ii. *Condiciones en las que se efectúa la quimisorción:* se deben, elegir adecuadamente las condiciones de presión y temperatura a las que se efectuarán las mediciones, tales que aseguren la formación de la monocapa y proporcionen una estequiometría de adsorción metal-adsorbato conocida.
- iii. *Estequiometría de adsorción:* es de principal importancia para esta técnica de caracterización conocer la estequiometría de adsorción del adsorbato sobre el metal.

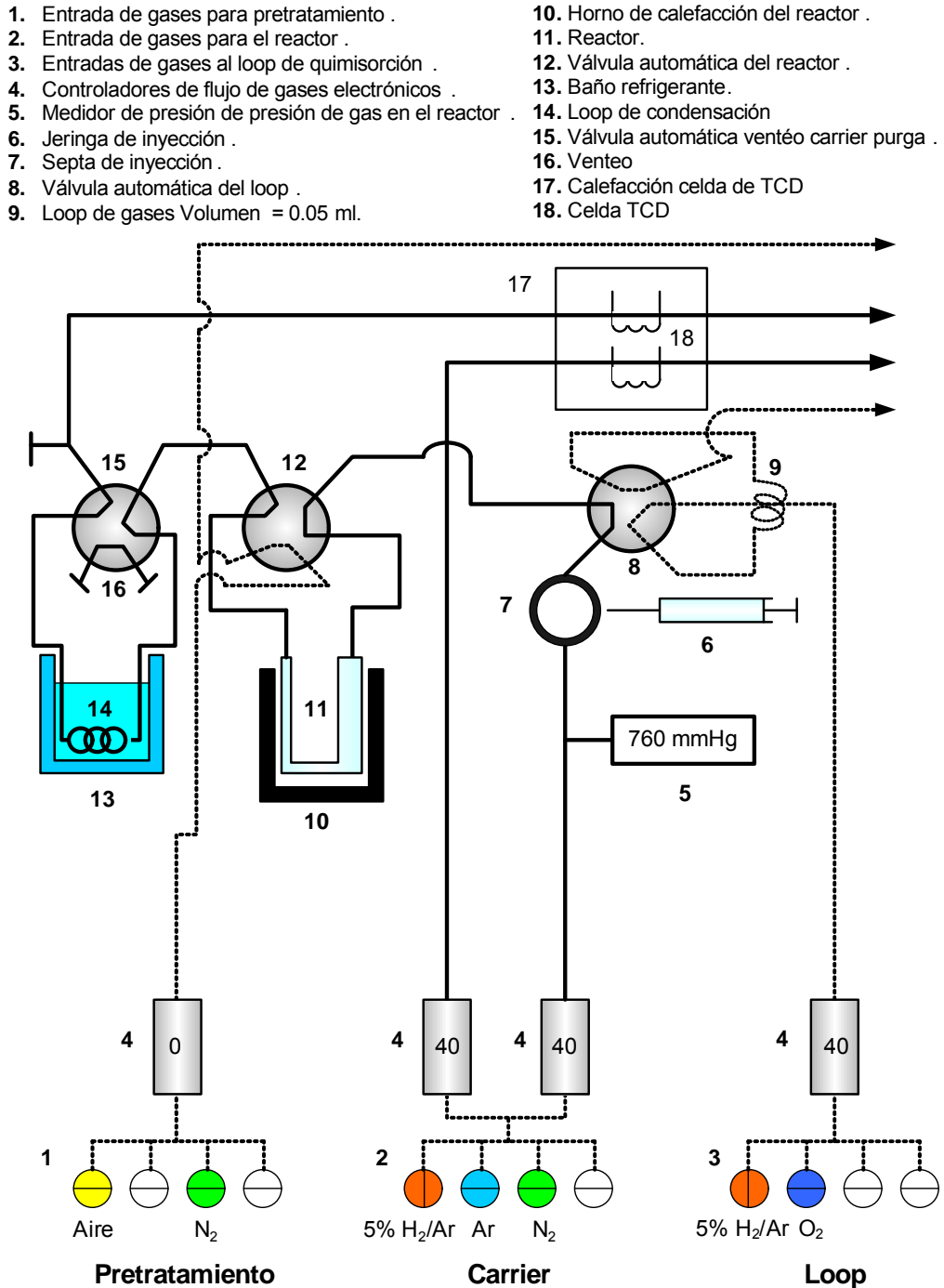
Existen dos técnicas de quimisorción: la estática y la dinámica o por pulsos. Esta última, por disponibilidad del equipamiento, fue la utilizada en el presente trabajo de tesis.

Además de los adsorbatos mencionados anteriormente, también se puede utilizar para determinar la dispersión metálica de los catalizadores el método de titulación superficial. Este método está basado en la quimisorción disociativa de  $H_2$  u  $O_2$ , seguido de una reacción con  $O_2$  o  $H_2$  respectivamente

#### **II.4.3.1. Descripción experimental de la quimisorción dinámica de $H_2$**

Los ensayos experimentales de quimisorción de hidrógeno fueron realizados en un equipo comercial marca Micromeritics modelo AutoChem II 2920 provisto de un detector de

conductividad térmica (TCD), además de controles de temperatura y reguladores de caudal de gases automáticos. En la Figura II.7 se muestra una representación del equipo utilizado.



**Figura II.7.** Equipo utilizado para las experiencias de quimisorción y reducción a temperatura programada.



Las muestras se cargaron en el reactor tubular de cuarzo en forma de U (11), que puede soportar temperaturas de hasta 1273 K. Los caudales de gases de pretratamiento (1), carrier (2) y loop (3) fueron controlados con controladores electrónicos de flujo (4). La válvula automática de muestreo del loop (8) está conectada a un loop (9) de 0.05 mL, que representa la cantidad del gas de adsorbato que se inyectó en cada pulso. En nuestro caso se utilizó una mezcla 5% v/v de hidrógeno en argón, que se inyectó a la muestra colocada en el reactor del gas. El reactor (11) está colocado en un horno de calefacción (12) con control automático de temperatura. Por el reactor pueden ingresar los gases de pretratamiento (1), que mediante la válvula del reactor (12) son venteados sin pasar por la trampa de condensación (14) ni por la celda de detección TCD (18). Cuando por el reactor pasan los gases carrier (2), la válvula del reactor (12) conecta los gases para que pasen primero por el loop condensador (14), cuya función es eliminar los condensables (generalmente agua proveniente de la descomposición de los óxidos metálicos) que pueden contaminar los gases carrier desde el reactor y afectar de esta manera la lectura del detector TCD.

A continuación se describen el procedimiento y las condiciones empleadas en la determinación de la dispersión metálica de los catalizadores:

1. Se cargó el reactor con una masa conocida del catalizador, utilizándose entre 100 y 250 mg.
2. Se llevó el loop a 373 K y todas las válvulas a 383 K.
3. Se redujo la muestra a la temperatura deseada durante 1 h. en una mezcla 5% v/v H<sub>2</sub>/Ar, con un caudal de 50 mL/min.
4. Terminado el tratamiento de reducción, se realizó el desgasificado de la muestra. Para esto se cerró el pasaje de la mezcla 5% de H<sub>2</sub>/Ar y en un caudal de Ar de 40 mL/min se elevó la temperatura a 673 K durante 1 h.

5. Se enfrió el reactor a temperatura ambiente, aproximadamente entre 296 K y 298 K, salvo para los catalizadores conteniendo paladio, para los cuales la determinación de la dispersión se realizó a 373 K para evitar la incidencia en la medición de la fase  $\beta$ -hidruro de paladio<sup>[16-22]</sup>.
6. Se esperó un tiempo prudencial hasta la estabilización de la señal del detector TCD.
7. En un caudal de 40 mL/min de argón se inyectó cada 3 minutos el gas 5% v/v H<sub>2</sub>/Ar que atraviesa por el loop con un caudal de 40 mL/min hasta la saturación total de la muestra, realizándose de 10 a 15 pulsos dependiendo del catalizador.

#### **II.4.3.2. Quimisorción método dinámico: titulación de oxígeno adsorbido con hidrógeno**

Aparte de los adsorbatos listados anteriormente, para la determinación de la dispersión de Pt, Pd, Rh y Ru también se puede emplear el método de titulación superficial. Este método está basado en la quimisorción disociativa del H<sub>2</sub> u O<sub>2</sub> seguido por la reacción de O<sub>2</sub> o H<sub>2</sub> respectivamente. El equipo utilizado es el mismo que en el método de quimisorción por pulsos de hidrógeno Figura II.7.

A continuación se describen el procedimiento y las condiciones empleadas en la determinación de la dispersión metálica de los catalizadores de Pd y Ru según Arcoya et al<sup>[23]</sup>.

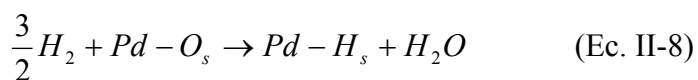
1. Se cargó el reactor con una masa conocida del catalizador (entre 100 y 250 mg).
2. Se llevó el loop a 373 K y todas las válvulas a 383 K.
3. Se redujo la muestra a la temperatura de análisis durante 1 h. en una mezcla 5% v/v H<sub>2</sub>/Ar, con un caudal de 50 mL/min.
4. Terminado el tratamiento de reducción se desgasificó la muestra, cerrando el pasaje de

la mezcla 5% H<sub>2</sub>/Ar manteniendo la muestra durante 1 h. a 673 K en un caudal de Ar de 40 mL/min

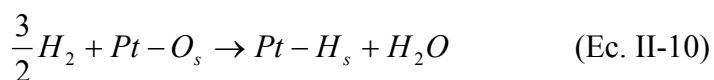
5. Posteriormente se enfrió el reactor a temperatura ambiente (296 K y 298 K).
6. Se esperó un tiempo prudencial hasta la estabilización de la señal del detector TCD
7. Luego se ingresaron a temperatura ambiente pulsos de oxígeno (entre 5 y 8) hasta conseguir saturación total de la superficie metálica del catalizador.
8. Se llevó el reactor a 353 K y se tituló el O<sub>2</sub> adsorbido con H<sub>2</sub>. Esto se realizó en un caudal de 40 mL/min Ar, donde cada 3 minutos se ingresó el gas 5% H<sub>2</sub>/Ar que atraviesa por el loop con un caudal de 40 mL/min hasta la saturación total de la muestra. Generalmente se realizaban de 10 a 15 pulsos dependiendo del catalizador.

La estequiometría utilizada para cada metal fue la siguiente: H/Pd=3<sup>[20,23,24]</sup>, H/Pt=3<sup>[25]</sup>, H/Rh=3<sup>[26]</sup> y H/Ru=5<sup>[23,27]</sup>, obedeciendo el siguiente esquema de reacción:

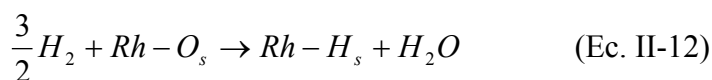
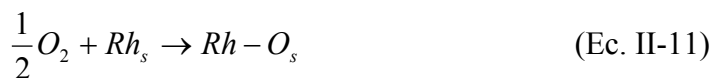
#### Titulación O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> Paladio



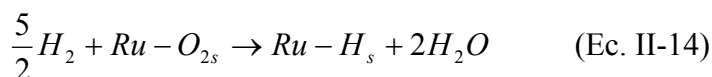
#### Titulación O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> Platino



Titulación O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> Rodio



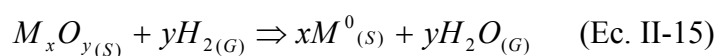
Titulación O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> Rutenio



#### II.4.4. Reducción a temperatura programada (RTP)

La técnica de reducción a temperatura programada es una herramienta valiosa de información en el área de catálisis. Esta técnica nos brinda información sobre el grado y la facilidad de reducción de los óxidos soportados o másicos u otras especies presentes, es decir la facilidad que tiene esa especie para reducirse expresada como función de la temperatura. Los resultados obtenidos por esta técnica, generalmente se encuentran presentados como perfiles de señal del detector en función de la temperatura de calentamiento.

La reacción entre un metal en estado oxidado e hidrógeno, para dar metal en estado metálico y agua en estado gaseoso, puede ser representada por la siguiente ecuación general:



La energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) es negativa para una gran serie de óxidos (PbO, CuO, IrO<sub>2</sub>, RhO, PdO, Ag<sub>2</sub>O, etc.) lo que hace que, termodinámicamente, estas especies sean reducibles. Sin embargo, también es posible reducir especies en donde  $\Delta G^\circ$  es positivo, esto se puede observar en la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \log \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right) \quad (\text{Ec. II-16})$$

El H<sub>2</sub>O generada durante el proceso de reducción es evacuada con el flujo de gases, lo que ocasiona valores bajos de P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> y si la temperatura es lo suficientemente elevada, es posible que el término RT log (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/P<sub>H<sub>2</sub></sub>) sea lo suficientemente negativo y mayor en valor absoluto al  $\Delta G^\circ$  como para lograr el proceso de reducción de algunos óxidos (SnO<sub>2</sub>, ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Cuando la especie reducida es un óxido másico, para describir la cinética y el mecanismo de reducción, se puede utilizar el modelo matemático de Nucleación o el de Contracción de la Esfera<sup>[28]</sup>. Sin embargo, los óxidos metálicos soportados presentan comportamientos diferentes de reducción de los óxidos másicos, para los cuales este proceso puede ser inhibido o promovido dependiendo de la interacción óxido-soporte.

En este método lo que el detector percibe es el consumo de H<sub>2</sub>, cuya señal es representada en función de la temperatura.

Con esta técnica es posible determinar la presencia de diferentes especies oxidadas en un mismo sólido a partir de la aparición de más de una señal de reducción, así como estudiar la influencia de otras variables (método de preparación, composición química, pre-tratamientos efectuados, influencia del precursor metálico, influencia del soporte, etc.) sobre la reducción de las especies en el sólido<sup>[29]</sup>. En el trabajo de Hurst et al.<sup>[28]</sup> se realizó una extensa revisión de los conceptos y fundamentos de la técnica de RTP.

#### **II.4.4.1. Descripción experimental del método RTP**

Los ensayos de reducción a temperatura programada fueron realizados en el mismo equipo presentado para la quimisorción de hidrogeno, Figura II.7.

El procedimiento empleado en esta técnica fue el siguiente:

1. Se cargó el reactor con una masa conocida del catalizador (100 y 500 mg).
2. Se llevó el loop a 373 K y todas las válvulas a 383 K.
3. Para eliminar el agua que puede estar presente en la muestra, que ocasionaría un error en la lectura del detector TCD, cuando se trabajó con catalizadores con soporte alúmina, se realizó pasaje de aire a 473 K durante 1 h. Cuando el catalizador utilizaba como soporte carbón RX3, la muestra fue sometida a un calentamiento de 423 K en flujo de argón.
4. Se cambió el gas a argón con un caudal de 40 mL/min y se enfrió el reactor a temperatura ambiente (296 a 298 K). En el caso que la muestra utilizada fuera un catalizador conteniendo paladio, el reactor se sumergió en una mezcla criogénica de isopropanol a 200 K, debido a que la reducción del óxido de paladio (PdO), generalmente se realiza entre los 273 y 298 K.
5. Se clausuró el pasaje de argón y se habilitó el pasaje de gas reductor (5% v/v de H<sub>2</sub>/Ar) con un caudal de 40 mL/min.
6. Se esperó un tiempo prudencial hasta la estabilización de la señal del detector TCD.
7. Una vez estabilizada la señal del detector, se da inicio a la rampa de calentamiento a 10 K/min y por consiguiente a la adquisición de señal del detector.

#### II.4.5. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una importante herramienta de caracterización para los catalizadores, ya que permite determinar la estructura cristalina de materiales y precursores además de caracterizar metales y sus aleaciones<sup>[30]</sup>. Esta técnica permite determinar con exactitud el espaciado de los planos cristalográficos a partir del difractograma de rayos X de la muestra. Además, posibilita establecer las diferentes fases cristalinas de la muestra a partir de la comparación con patrones de muestras conocidas.

Esta técnica se basa en la incidencia de un haz de rayos X con un ángulo variable sobre la muestra analizada. La intensidad de la radiación difractada es función de la distancia entre los planos cristalinos que conforman la estructura de la muestra y también del ángulo de difracción ( $\theta$ ). Los rayos dispersados fuera de fase dan lugar a interferencias destructivas, mientras que los que se encuentran en fase provocan interferencia constructiva, cumpliéndose para éste último caso la Ley de Bragg cuya ecuación es:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Ec. II-17})$$

Donde:

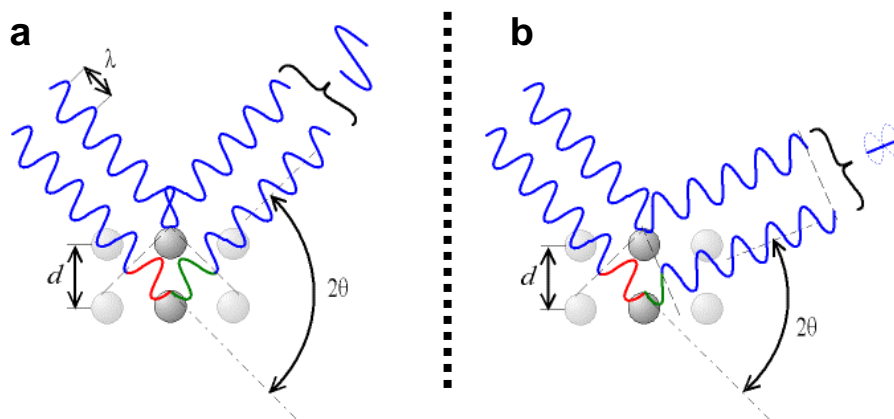
d: distancia entre los planos de la red cristalina.

$\theta$ : ángulo de difracción (grados): es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

n: número entero que representa el orden de difracción.

$\lambda$ : longitud de onda de la fuente monocromática de rayos X.

En la Figura II.8 se observa un esquema de los dos modos de interferencia mencionadas.



**Figura II.8:** Difracción de rayos X: a) interferencia constructiva y b) interferencia destructiva.

Las experiencias de DRX se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Shimadzu XD-D1. La muestra (en forma de polvo) se colocó sobre la celda porta muestra del equipo, sobre la que incide la radiación. En el difractómetro se empleó una luz monocromática de Cu  $K_{\alpha}$ , con una longitud de onda  $\lambda=1,5405 \text{ \AA}$ .

Para la obtención de los difractogramas de rayos X de las muestras se utilizaron dos condiciones diferentes dependiendo del soporte. Cuando se utilizó  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como soporte, la velocidad de barrido empleada fue  $0,25^\circ/\text{min}$  entre los ángulos  $2\theta$  de  $20^\circ$  hasta  $50^\circ$ . Cuando el soporte utilizado fue carbón RX3 la velocidad de barrido empleada fue  $0,5^\circ/\text{min}$  entre los ángulos  $2\theta$  de  $20^\circ$  hasta  $80^\circ$ . Los difractogramas en base a ciertas variables de los rayos X difractados (posición, intensidad, forma y ancho de las líneas de difracción), permiten identificar las especies cristalinas presentes en la muestra a través del método de Fink<sup>[31]</sup>

Para la identificación de la fase de los metales y óxidos metálicos, se compararon las distancias interplanares de los picos de difracción registrados en las muestras, con las de patrones existentes en la biblioteca del software del equipo empleado o de las tarjetas ASTM.

Para el cálculo del tamaño aparente de cristal se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer<sup>[32,33]</sup>, la cual relaciona el ancho de la línea de difracción con las dimensiones del cristal según la siguiente ecuación:



$$L = \frac{B \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec. II-18})$$

Donde:

L: tamaño aparente del cristal (nm).

$\lambda$ : longitud de onda de la radiación aplicada (nm).

$\theta$ : ángulo de difracción (grados).

$\Delta(2\theta)$ : ancho medio de la línea de Debye-Scherrer (radianes).

B: constante de Scherrer (generalmente se utiliza el valor 0,9<sup>[34]</sup>).

#### II.4.6. *Espectroscopía infrarroja*

La aplicación más común en catálisis, de las técnicas de espectroscopía infrarroja, es identificar especies adsorbidas en la superficie del catalizador y estudiar la forma en que permanecen en este estado. Además, permite obtener información valiosa sobre los sitios de adsorción presentes en el catalizador, a través de la utilización de moléculas de prueba como CO y NO.

El principio de funcionamiento de éste método, se basa en que las moléculas poseen niveles discretos de energía rotacional y vibracional. La transición entre los diferentes espectros vibracionales, ocurre por absorción de fotones en diferente frecuencia, según lo cual se puede separar las vibraciones según ocurran en la región de IR cercano, IR medio e IR lejano, como se presenta en la Tabla II.4.

**Tabla II.4:** Espectro de energía en Espectroscopía Vibracional.

Región	Long. De onda ( $\lambda$ ) ( $\mu\text{m}$ )	Energía (meV)	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de vibración asociada
<b>IR lejano</b>	1000 - 50	1,2 - 25	10 - 200	Estructural
<b>IR medio</b>	50 - 2,5	25 - 496	200 - 4000	Molecular
<b>IR cercano</b>	2,5 - 1	496 - 1240	4000 - 10000	Sobretonos

Para moléculas diatómicas existen pequeñas desviaciones entre los átomos debido a vibraciones que la alejan de la posición de equilibrio. El comportamiento de esta energía potencial ( $V_r$ ) puede ser aproximado a un oscilador armónico (Ecuación II-19).

$$V_r = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (r - r_{eq})^2 \quad (\text{Ec. II-19})$$

Donde.

$k$ : es la constante de fuerza vibracional.

$r$ : distancia entre los dos átomos.

$r_{eq}$ : distancia de equilibrio entre los dos átomos.

Los correspondientes niveles de energía vibracional ( $E_n$ ) son:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) \cdot h \cdot \nu \quad (\text{Ec. II-20})$$

Donde:

$$\nu = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Ec. II-21})$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{Ec. II-22})$$

$n$ : 0, 1, 2, .....

$h$ : constante de Planck.

$\nu$ : frecuencia.

$m_1$  y  $m_2$ : son las masas de los átomos en vibración de la molécula.

$\mu$ : masa reducida.

Solo son permitidas las transiciones en la aproximación del oscilador armónico cuando el número de quantum vibracional cambia en una unidad.

La aproximación al oscilador armónico es únicamente válida para pequeñas desviaciones de los átomos de su posición de equilibrio. El modelo de Lennard-Jones también conocido como de Morse, explica mejor los valores reales de energía potencial, pero es utilizado para la región de sobretonos.

#### **II.4.6.1. Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier de CO adsorbido (FTIR-CO)**

Para obtener información del estado electrónico y de la fase metálica presente en el catalizador, se utilizó la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier de CO adsorbido (FTIR-CO) sobre la superficie del catalizador y se trabajó en el rango medio del infrarrojo ( $\lambda = 200$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ).

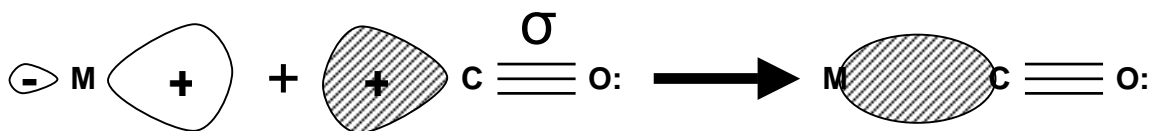
La molécula gaseosa de CO muestra tanto transiciones vibracionales como rotacionales, mientras que la molécula adsorbida se ancla sobre la superficie y pierde su posibilidad de rotación, observándose únicamente las bandas de transición vibracional.

Entre los espectros vibracionales de la molécula de CO gaseosa y adsorbida existen diferencias en la frecuencia. Esto puede ocurrir por tres motivos<sup>[10]</sup>:

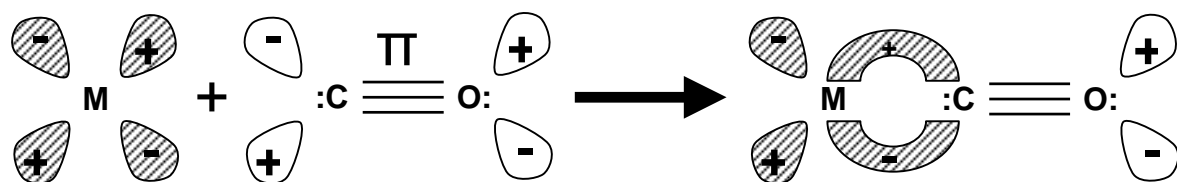
- El anclaje mecánico de la molécula de CO sobre sustratos incrementa la frecuencia de  $20$  a  $50 \text{ cm}^{-1}$ .
- La interacción de dipolo C-O sobre metales polarizables disminuye la frecuencia entre  $25$  a  $75 \text{ cm}^{-1}$ .

- La formación de un enlace de quimisorción entre la molécula de CO y el sustrato altera la distribución de los electrones sobre los orbitales moleculares y debilitan la banda de CO.

La adsorción del CO sobre el metal puede ocurrir de dos maneras. Una posibilidad es por la interacción de los orbitales *s*, *p* o *d* desocupados o vacíos del metal con el orbital  $\sigma$  completo de electrones ( $e^-$ ) de la molécula de CO, dónde la molécula gaseosa actúa como dador y el metal como aceptor de  $e^-$  (Figura II.9). El otro mecanismo presenta un sistema inverso, por lo que los orbitales del metal conteniendo electrones, interactúan con los orbitales vacíos  $\pi$  de la molécula de CO, donando el metal  $e^-$  a la molécula gaseosa (Figura II.10)<sup>[35]</sup>.



**Figura II.9:** Formación del enlace metal  $\leftarrow$  CO o enlace del orbital *s*, *p* o *d* con el orbital  $\sigma$  utilizando un par desocupado de electrones del átomo de carbón. Los orbitales oscuros representan orbitales completos y los blancos orbitales vacíos de electrones.



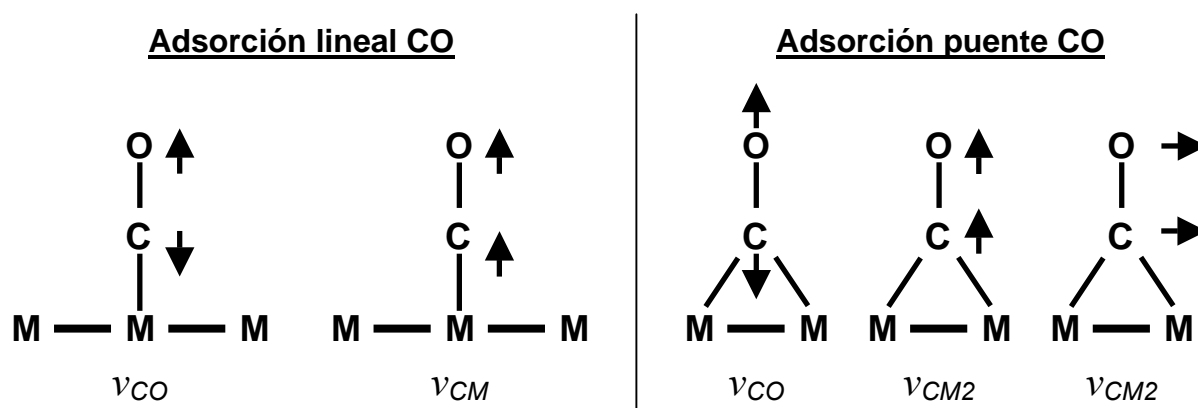
**Figura II.10:** Formación del enlace metal  $\rightarrow$  CO o enlace del orbital *d* del metal con el orbital  $\pi$  del átomo de carbón. Los orbitales oscuros representan orbitales completos y los blancos orbitales vacíos de electrones.

#### II.4.6.2. Estrategias para la interpretación del espectro obtenido por FTIR-CO

Como se mencionó con anterioridad la técnica de FTIR-CO sirve para obtener información tanto del estado electrónico como de la estructura de los cristales de los metales presentes en el catalizador.

Hay que tener en cuenta que la banda de vibración para el CO gaseoso es  $2143\text{ cm}^{-1}$ , y si la adsorción de esta molécula sobre una superficie es débil la banda observada debería ser próxima a esta.

En la Figura II.11 se pueden observar las formas normales de vibración del CO adsorbido cuyas bandas se ven en la región analizadas en ésta tesis, es decir el IR medio. La molécula de CO puede adsorberse linealmente o a modo de puente sobre los metales presentes en el catalizador.



**Figura II.11:** Figura izquierda: formas normales de vibración del CO adsorbido linealmente; Figura derecha: formas normales de vibración del CO adsorbido a manera de puente.

Con respecto a la asignación de las bandas vibracionales obtenidas del espectro FTIR de CO, se puede lograr información del estado electrónico y de la estructura cristalina del metal. Las bandas de vibración entre  $2200\text{ cm}^{-1}$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$  se originan en la interacción del orbital  $d-\sigma$  del metal con el átomo de carbón del CO; esta banda brinda información acerca de si el metal se encuentra parcialmente reducido o re-oxidado (es decir si el orbital  $d$  se encuentra parcialmente ocupado). La región comprendida entre  $2130\text{ cm}^{-1}$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la zona de adsorción lineal, por la interacción de los enlaces  $d-\pi$  del metal con el átomo de carbón del CO. Esta región brinda información sobre las formas de los diferentes sitios (planos cristalinos, bordes, escalones, tamaño de cristal, interacción metal-soporte, etc.). La banda vibracional comprendida entre  $2000\text{ cm}^{-1}$  y  $1880\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la adsorción puente del CO sobre dos sitios involucrados; esta región también nos proporciona

información de sitios con diferentes formas. Por último, la banda vibracional comprendida entre  $1880\text{ cm}^{-1}$  y  $1650\text{ cm}^{-1}$  corresponde a zonas de múltiple adsorción.

Para la adquisición de datos por FTIR se utilizó un equipo Shimadzu FTIR 8101. En la Figura II.12 se observa la parte principal del sistema utilizado para la adquisición de datos, el que está compuesta por una celda hermética de vidrio (1) que aísla los gases del ambiente. Esta celda cuenta con llaves para habilitar la entrada y salida de gases (no descriptas en la figura). El levantador de muestra (2) es un componente del sistema que permite bajar y subir alternadamente la pastilla de catalizador sobre el porta pastilla (4) y posibilita ubicar el catalizador sobre el haz infrarrojo según se esté midiendo el background o el CO adsorbido sobre la superficie. Este sistema es muy práctico y no requiere la evacuación del CO confinado dentro de la celda, para realizar la medición de adsorción. Para evitar cualquier interferencia en la medición, la entrada y salida de la celda de vidrio se encuentran selladas herméticamente con ventanas de KBr sin interferencia de la región del IR medio.

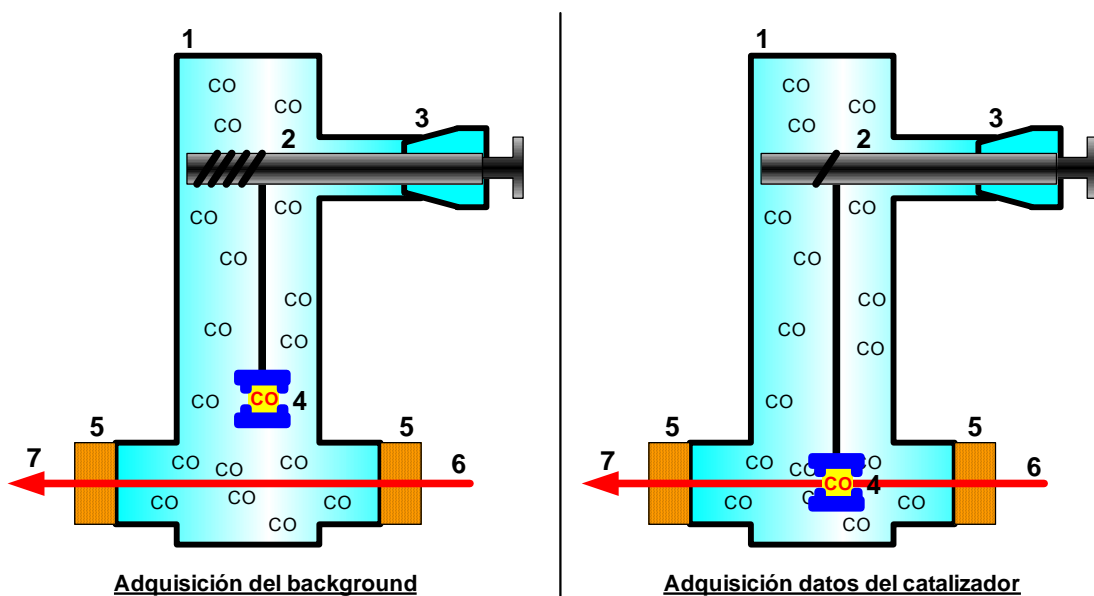
Para la adquisición de datos utilizando la técnica FTIR-CO se utilizó el siguiente procedimiento:

1. Se preparó una pastilla cilíndrica de la muestra del mínimo espesor posible.
2. Se colocó la pastilla en el porta pastilla y se introdujo la muestra dentro de la celda hermética de vidrio, sellando luego todo el sistema.
3. En la celda hermética se aplicó vacío y por medio de una manta de calefacción externa se elevó la temperatura a  $573\text{ K}$  manteniéndose en estas condiciones durante  $3\text{ hs.}$ . La finalidad de ésta etapa es eliminar el agua y otros compuestos que pueden estar adsorbidos sobre la superficie del catalizador al haber permanecido en contacto con el aire del ambiente.
4. Se dejó enfriar manteniendo el vacío hasta temperatura ambiente y se realizaron mediciones de la pastilla sin CO con la finalidad de obtener una referencia para las

mediciones del catalizador reducido.

5. Se redujo la muestra a la temperatura planificada para la experiencia eliminando el vacío, en flujo suave de  $H_2$ . Terminado el procedimiento de reducción se eliminó el suministro de  $H_2$  y se realizó nuevamente vacío durante 2 hs., enfriando a temperatura ambiente.
6. Cuando se logró la temperatura ambiente se realizó una medición de FTIR sin CO para obtener un valor de referencia. Seguidamente, a una presión de 4 kPa de CO se eliminó el vacío y se esperó durante 60 min para permitir que se alcancen los equilibrios de adsorción del CO con la superficie del catalizador. Luego, sin evacuar el CO pero evitando que el haz del infrarrojo pase por la pastilla (Figura II.12 Izquierda), se registró la medición del background. Finalmente se hizo descender la pastilla asegurando de que el haz pasara por la misma (Figura II.12 Derecha) y se realizó la medición.

1. Celda de vidrio hermética.
2. Sistema de levantamiento de la pastilla.
3. Cierre hermético del sistema de levantamiento de la pastilla.
4. Porta pastilla y pastilla.
5. Ventanas de BrK adheridas a la celda de vidrio.
6. Entrada del haz infrarrojo a la celda de vidrio.
7. Salida del haz infrarrojo de la celda de vidrio.



**Figura II.12.:** Figura izquierda: Adquisición del background; Figura derecha: Medición de CO adsorbido sobre la superficie del catalizador.

#### II.4.7. *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

La técnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) también conocida por el acrónimo ESCA “Electron Spectroscopy for Chemical Analysis”, es una de las técnicas más empleadas en el área de la catálisis<sup>[10]</sup> debido al elevado contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras, su fácil manejo, por ser una técnica no destructiva y además por existir una amplia disponibilidad de equipos comerciales.

Una de las aplicaciones de los resultados obtenidos por XPS es el estudio de las superficies de catalizadores. Este estudio permite detectar los elementos superficiales presentes, cuantificarlos y con los estudios adecuados se pueden obtener los estados de oxidación y entornos de coordinación de los elementos presentes. De tal manera, es una herramienta muy importante para la caracterización de catalizadores con aplicaciones en los primeros 10 nm de una superficie. Sus usos más frecuentes son:

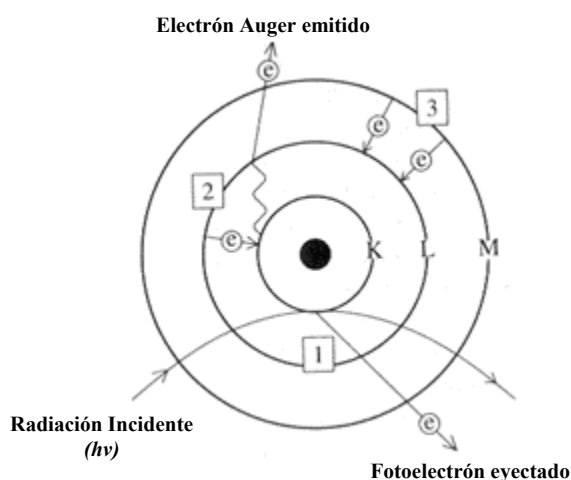
- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0,1%.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error 10%).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones  $\Pi^* \rightarrow \Pi$ .
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.



La técnica de XPS fue desarrollada por Kai Siegbahn<sup>[36]</sup> basándose en el efecto fotoelectrónico<sup>[37,38]</sup> y sus aplicaciones más importantes se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y la energía de los electrones emitidos es relativamente baja ( $\leq 1,5$  keV), siendo detenidos muy fácilmente. Sólo electrones emitidos o que han interactuado con la superficie de la muestra, pueden alcanzar el detector para ser analizados. La preparación de la muestra es fundamental para que lo medido sea representativo de lo que se intenta analizar. Las superficies se pueden contaminar o modificar por reacciones con el entorno y el resultado de un estudio XPS puede originar confusión. Por esto, la preparación y los cuidados en la manipulación de la muestra resultan cada vez más importante en los estudios por XPS.

Cabe destacar que al emitir los electrones la muestra queda cargada positivamente aunque el soporte esté conectado a tierra. Puesto que el voltaje que se desarrolla depende de la conductividad de la muestra como también de otros factores, las energías que se detectan están sujetas a una desviación que se debe calibrar. Esta etapa se conoce como “calibración del cero de energía” y es muy difícil de corregir con exactitud.

En la Figura II.13 se representan los diversos fenómenos que se pueden dar con las técnicas correspondientes, cuando se irradia la muestra con una fuente de rayos-X intensa.



**Figura II.13:** Comportamiento de un átomo cuando es irradiado con una fuente de energía  $h\nu$ .

Durante la etapa 1 o proceso fotoelectrónico (Figura II.14) la radiación incidente ( $h\nu$ ) es de gran energía, posibilitando la ionización de un fotoelectrón que es eyectado fuera de los orbitales con una energía cinética igual a:

$$E_c = h\nu - BE - \Phi \quad (\text{Ec. II-23})$$

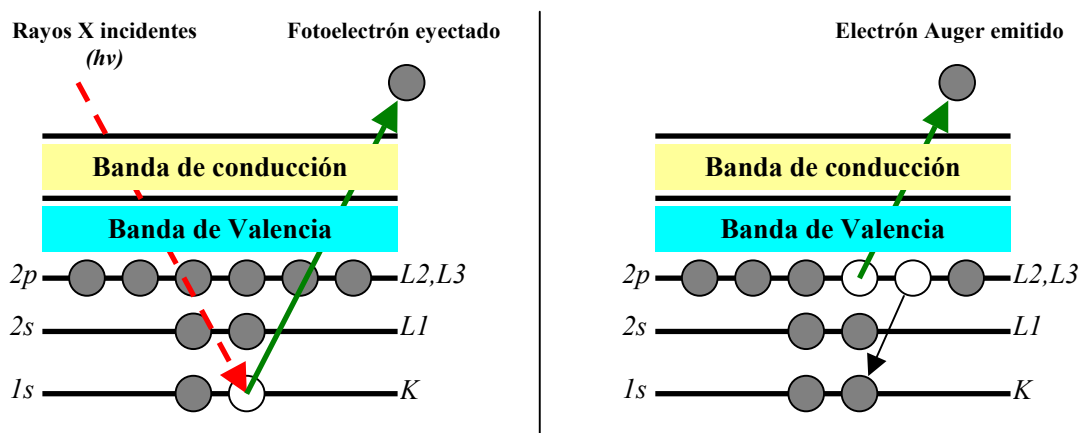
Donde:

$E_c$ : energía cinética del electrón.

$BE$ : es la energía de enlace del cual los electrones son removidos.

$\Phi$ : función trabajo del espectrómetro.

Luego un electrón de un nivel superior puede relajarse para ocupar el nivel vacío, con emisión de fotones de energía de los rayos-X, etapa 2. Para medir la energía de esos fotones, existe la técnica XRF (X-Ray Fluorescence) que permite cuantificar la composición elemental de la muestra. Esos fotones que provienen de la relajación anteriormente descrita, pueden ionizar electrones secundarios. Estos electrones son conocidos como electrones Auger y sus  $E_c$  no dependen de la energía de la radiación incidente. A diferencia de los electrones primarios, los electrones de niveles superiores pueden relajarse para ocupar los niveles vacíos que dejan los electrones Auger conocido como etapa 3 o proceso Auger (Figura II.14)<sup>[10,39]</sup>.



**Figura II.14:** Figura izquierda: Proceso Fotoelectrónico; Figura derecha: Proceso Auger.

Generalmente los resultados obtenidos de la aplicación de esta técnica se encuentran en la bibliografía y están presentadas como  $BE$ , no siendo necesario conocer la energía de la fuente de rayos X para realizar comparaciones con los valores obtenidos por otros autores, lo contrario de lo que ocurre si se reportan los datos como  $E_c$ .

Para irradiar la muestra se usa una fuente de rayos X monoenergética, siendo las más comunes las líneas  $K_{\alpha 1,2}$  de Mg o Al que tienen energías de 1253,6 y 1486 eV, respectivamente.

#### **II.4.7.1. Descripción experimental de la técnica XPS**

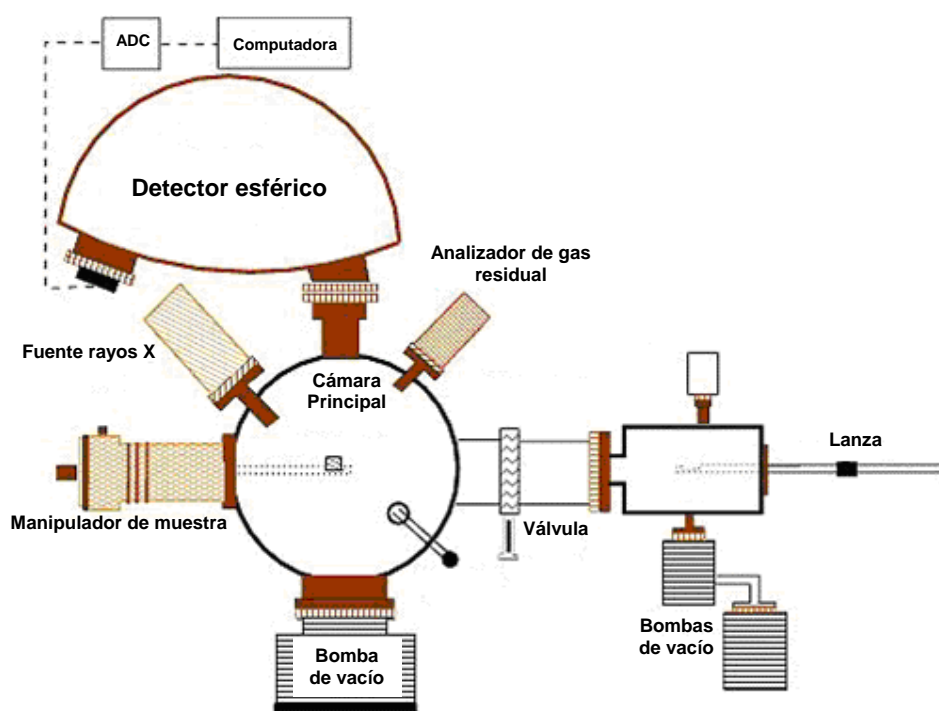
Los componentes primarios de un instrumento XPS son el sistema de vacío, la fuente de rayos X, el analizador de energía del electrón y el sistema de registro de datos. La parte central del equipo la constituye la cámara principal de vacío, en donde la muestra es analizada. La realización del experimento en condiciones de vacío se debe a:

- Los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa.
- Algunos componentes tales como la fuente de rayos X requieren condiciones de vacío para mantener la operatividad.
- La composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento.

En la Figura II.15 se presenta una representación simplificada del equipo utilizado.

Las muestras son introducidas en una primera cámara donde se procede a vaciar la atmósfera existente y acercarse a un vacío de 0,001 Pa. Alcanzar el ultra-alto vacío es una operación lenta, cuya duración oscila entre varios minutos y horas. La colocación de la

muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra o lanza unida a un porta muestras. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en distintas posiciones y se puede elegir la zona de la superficie a trabajar, todo esto es controlado mediante una cámara de video.



**Figura II.15:** Esquema simplificado del equipo para realizar XPS.

Las fuentes de rayos X más utilizadas son aquellas que emplean ánodos de Al o Mg y otros ánodos son Si, Zr, Ag, Ti, Cr. La radiación X es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo para aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación X es máxima (normalmente un ancho de 1–2 eV), evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos X e impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden.

El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos X varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 50 micras. Esta focalización depende de la

geometría de la fuente y del tipo de cañón de electrones utilizado para estimular la emisión de rayos X.

La utilización de un monocromador disminuye la intensidad de rayos X que alcanzan a la muestra. Esta disminución en el flujo energético es compensada en el sistema analizador, constituido por lentes eficaces de captación de radiación, un analizador de energía y un sistema detector multicanal.

El equipo utilizado para las mediciones de XPS fue VG- Microtech Multilab; el mismo utiliza una radiación  $MgK\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV) y un flujo de energía de 50 eV.

La presión de cámara de análisis se mantuvo en  $4 \cdot 10^{-10}$  Pa. Las muestras analizadas fueron reducidas *in situ* en una corriente de  $H_2$  en la cámara de pretratamiento del equipo, en las mismas condiciones operativas utilizadas durante la preparación de los catalizadores.

Las áreas de los picos fueron estimadas calculando la integral de cada pico luego de la sustracción del background de Shirley y realizando el fito de los picos experimentales para una combinación de las líneas Lorentzianas/Gaussianas en proporciones 30-70%. Las energías de enlace (BE: Binding Energy) utilizadas como referencia corresponden a la señal de C 1s a 284,6 eV o Al 2p 74,5 eV, lo cual provee valores de energía de enlace con una precisión de  $\pm 0,2$  eV. Se realizó una cuidadosa deconvolución de los espectros y se determinaron las relaciones atómicas ( $\% \text{ át./át.}$ ) superficiales comparando las áreas bajo los picos luego de la sustracción del background y aplicando las correcciones descritas en bibliografía<sup>[40]</sup>. Las relaciones atómicas superficiales fueron estimadas a partir de las intensidades integradas corregidas por factores de sensibilidad atómicos<sup>[41]</sup>.

#### **II.4.8. *Actividad catalítica. Equipos***

##### **II.4.8.1. *Introducción a la actividad catalítica***

En esta tesis, para todas las experiencias catalíticas se utilizó un reactor tanque semicontínuo agitado.

El reactor tanque agitado discontinuo, por su versatilidad de operación, es ampliamente empleado en la industria de especialidades y química fina que manejan volúmenes relativamente bajos (volúmenes de reactor menor a 1000 L). Sin embargo, también son empleados en procesos de mayor volumen (volúmenes comprendidos entre 10000 y 35000 L) como por ejemplo los de obtención de anilina, urea-formaldehído, policaproamida y otros polímeros<sup>[42-44]</sup>.

Este tipo de reactores se utiliza en procesos catalíticos tanto en fase homogénea como heterogénea. Dependiendo del proceso los sistemas pueden ser líquido-líquido, gas-líquido, líquido-sólido, etc. El sistema que se aplica en el presente trabajo de tesis corresponde a gas-líquido-sólido. Cuando se llevan a cabo procesos heterogéneos, donde el catalizador es un sólido, el reactor puede trabajar de manera que las partículas se encuentran circulando libremente o sujetas en el medio de reacción<sup>[45]</sup>.

Es importante realizar un correcto diseño del reactor, donde se debe tener en cuenta: a) el modo de agitación, b) la geometría o arreglo geométrico del reactor y c) los fenómenos de transferencia de materia y de energía. La adopción de una correcta agitación es importante para asegurar un eficiente intercambio de calor entre el catalizador y el medio, como así también un óptimo transporte entre los reactivos entre sí y con el catalizador; además es necesario mantener el catalizador en suspensión. Cuando se trabaja en situación de mezcla

perfecta la temperatura y la composición son constantes en todo el reactor.

Los reactores operando en forma batch son muy utilizados a escala de laboratorio, para la obtención de valores cinéticos, comportamiento catalítico, etc. La información obtenida es muy útil para poder predecir el comportamiento de sistemas de reacción en procesos diferentes al discontinuo, como por ejemplo: reactores trickle bed, monolíticos, etc, como queda demostrado en el trabajo de Nijhuis et. al.<sup>[46]</sup>.

#### **II.4.8.2. Descripción del equipo de reacción utilizado**

Las experiencias de actividad catalítica y sulforresistencia fueron realizadas en un reactor tanque agitado semicontinuo. El catalizador, los reactivos y el solvente líquido se cargaron antes del inicio de las experiencias, pero el H<sub>2</sub> se fue alimentando a medida que la reacción lo consumía de esta manera se logró mantener constante la presión en el sistema y como consecuencia la concentración de H<sub>2</sub> en el líquido.

Para las reacciones presentadas en esta tesis, se utilizó un reactor de laboratorio de acero inoxidable marca Parr modelo 4843 con agitador de acople magnético modelo A1120HC, adaptable a volúmenes de 300 mL a 1000 mL, con capacidad para trabajar hasta con presiones de 1000 psi a temperaturas de 473 K. En la Figura II.16 se muestra un esquema del equipo utilizado, además de todos sus accesorios y detalles constitutivos.

Descriptivamente el reactor posee: una válvula de ingreso y egreso (11) para trabajar sin pérdida de gases y líquidos; un pescante o tubo de toma de muestra (7) a través del cual ingresan los gases y se toman las muestras durante las experiencias; en el lado opuesto de tubo toma muestra, se encuentra la vaina de la termocupla (8). Dentro del vaso del reactor (1) se encuentra el eje de agitación (6) recubierto con poli-tetra-fluor-etileno (PTFE), la turbina

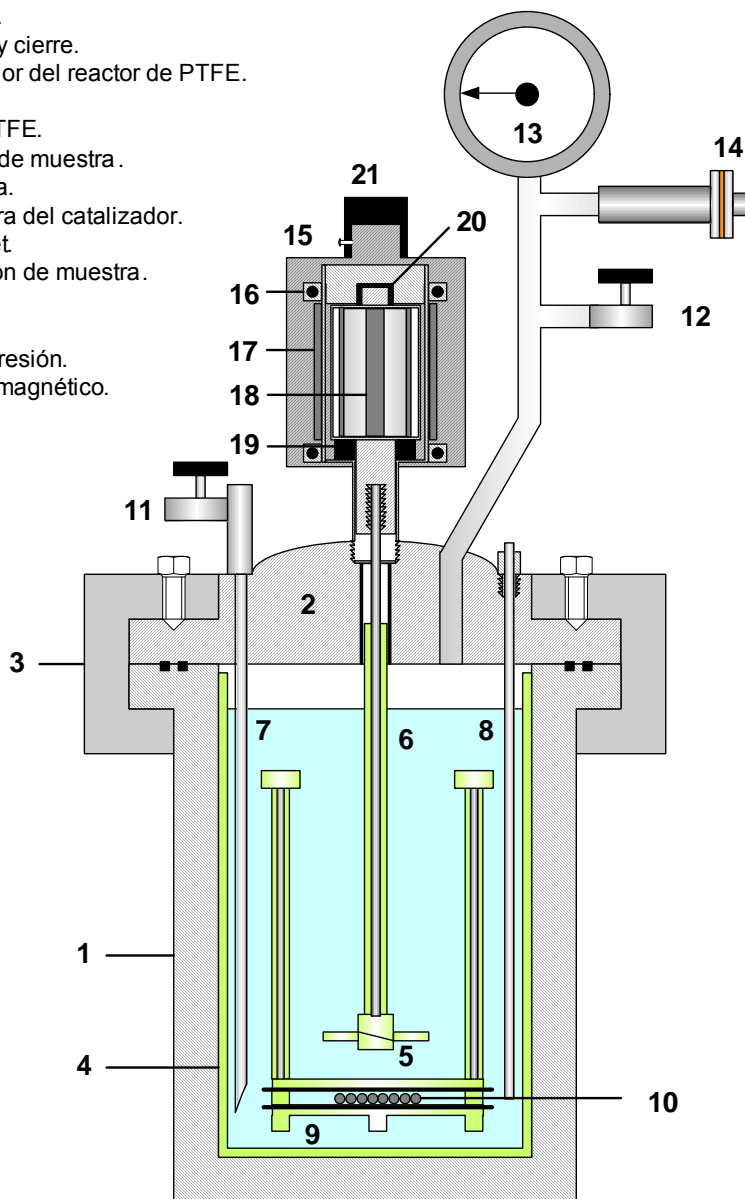
de agitación de PTFE (5) y la canasta de sujeción del catalizador (9), utilizada para las experiencias en que se trabajó con catalizadores en forma de pellets. La canasta está confeccionada en material de PTFE la cual contiene el catalizador en pellets (10). El vaso, o parte inferior del reactor, es de acero inoxidable (1) y sus paredes internas están recubiertas con PTFE.

En la parte superior se encuentra el cabezal del reactor (2) el que se sujeta al vaso mediante una brida de sujeción (3). Desde la parte superior del reactor sale un tubo de acero inoxidable en el que se encuentran colocados un medidor digital (14) de presión (certidumbre de  $\pm 344$  Pa) y además posee un manómetro de soporte (13) en caso de que medidor digital falle durante la experiencia. También cuenta con una válvula (12) que sirve para ventear los gases del interior. El sistema de agitación consta de un acople magnético (15), que está formado por un juego de imanes interiores (18) y exteriores (17) separados por una cubierta de material inoxidable que aísla el interior del reactor del ambiente.



**Reactor Parr**

1. Vaso del reactor.
2. Cabezal del reactor.
3. Brida de seguridad y cierre.
4. Recubrimiento interior del reactor de PTFE.
5. Turbina de PTFE.
6. Eje recubierto en PTFE.
7. Tubo de extracción de muestra.
8. Vaina de termocupla.
9. Canasta contenedora del catalizador.
10. Catalizador en pellet.
11. Válvula de extracción de muestra.
12. Válvula de alivio.
13. Manómetro.
14. Medidor digital de presión.
15. Cabezal de acople magnético.
16. Rodamiento.
17. Imanes externos.
18. Imanes internos.
19. Buje inferior.
20. Buje superior.
21. Acople al motor.



**Figura II.16:** Reactor utilizado en las experiencias catalíticas. Vista en corte.

En las experiencias en las que se trabajó con el catalizador en forma de pellets, se utilizó el sistema de reactor agitador de canasta que se presenta en las Figuras II.17-a, II.17-b y II.17-c. El diseño que se puede observar, representa una modificación de los registrados en la bibliografía<sup>[10,47]</sup>. El sistema fue diseñado para minimizar la resistencia del flujo de reactivos hacia el catalizador, utilizando una paleta de agitación en forma de hélice para asegurar un flujo axial dirigido hacia los pellets debajo de la misma. La forma y rigidez del

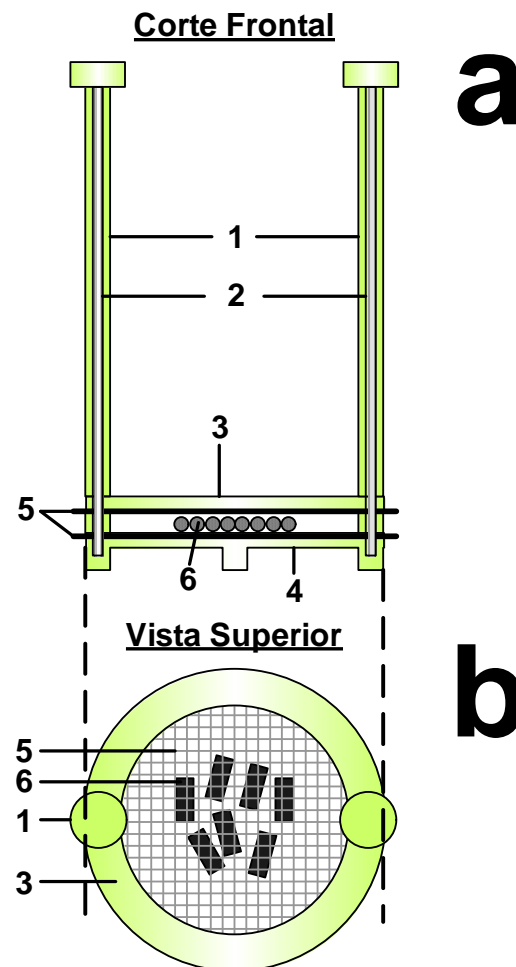
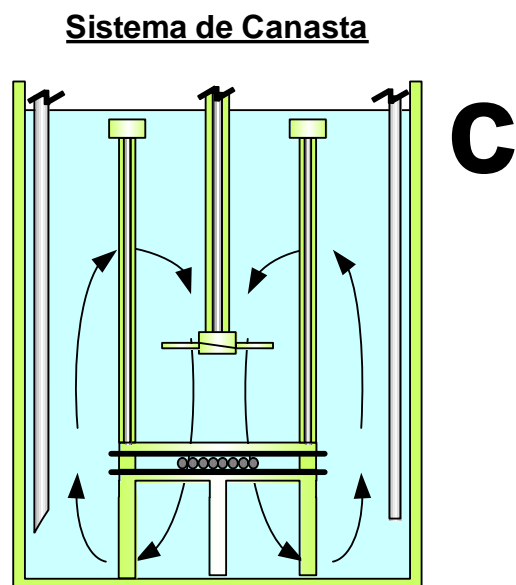
sistema de sujeción (Figuras II.17-a, II.17-b) se consiguió mediante la utilización de dos varillas de acero inoxidable (2) recubiertas en su totalidad con PTFE (1); la parte inferior de la canasta de sujeción es un anillo circular elaborado en PTFE (4) el cual posee 4 puntos de apoyo que lo elevan 1 cm del fondo del reactor, asegurando de esta manera la libre circulación de los reactivos a través del área anular. Además, en esta pieza se encuentran los puntos de los que se sujetan las varillas de acero inoxidable. Sobre el cierre anular inferior (4) se encuentra el cierre anular superior (3) elaborado en PTFE; la función de los dos anillos de PTFE es sujetar las dos mallas de aluminio (5) que sostienen en su interior al catalizador (6). Las varillas de acero inoxidable (2) y su recubrimiento (1) además de dar rigidez, funcionan como un sistema de sujeción que mantiene fijos los anillos que sujetan las mallas de aluminio inmovilizando el catalizador y evitando de esta manera su desplazamiento durante las experiencias catalíticas.

La Figura II.17-c representa una vista en corte del sistema de canasta durante el transcurso de las experiencias de hidrogenación utilizando catalizadores en pellets. En la misma se puede apreciar, de manera esquemática, el movimiento que adquiere el fluido en el interior del reactor.

Cuando se utilizaron como catalizador las partículas más pequeñas (mesh 35-80 o catalizador molido), No fue necesario utilizar el sistema de sujeción descrito en el párrafo anterior. En este caso, el reactor trabajó en forma slurry, es decir con las partículas en suspensión en el medio de reacción.

**Canasta de Sujeción de Pellet**

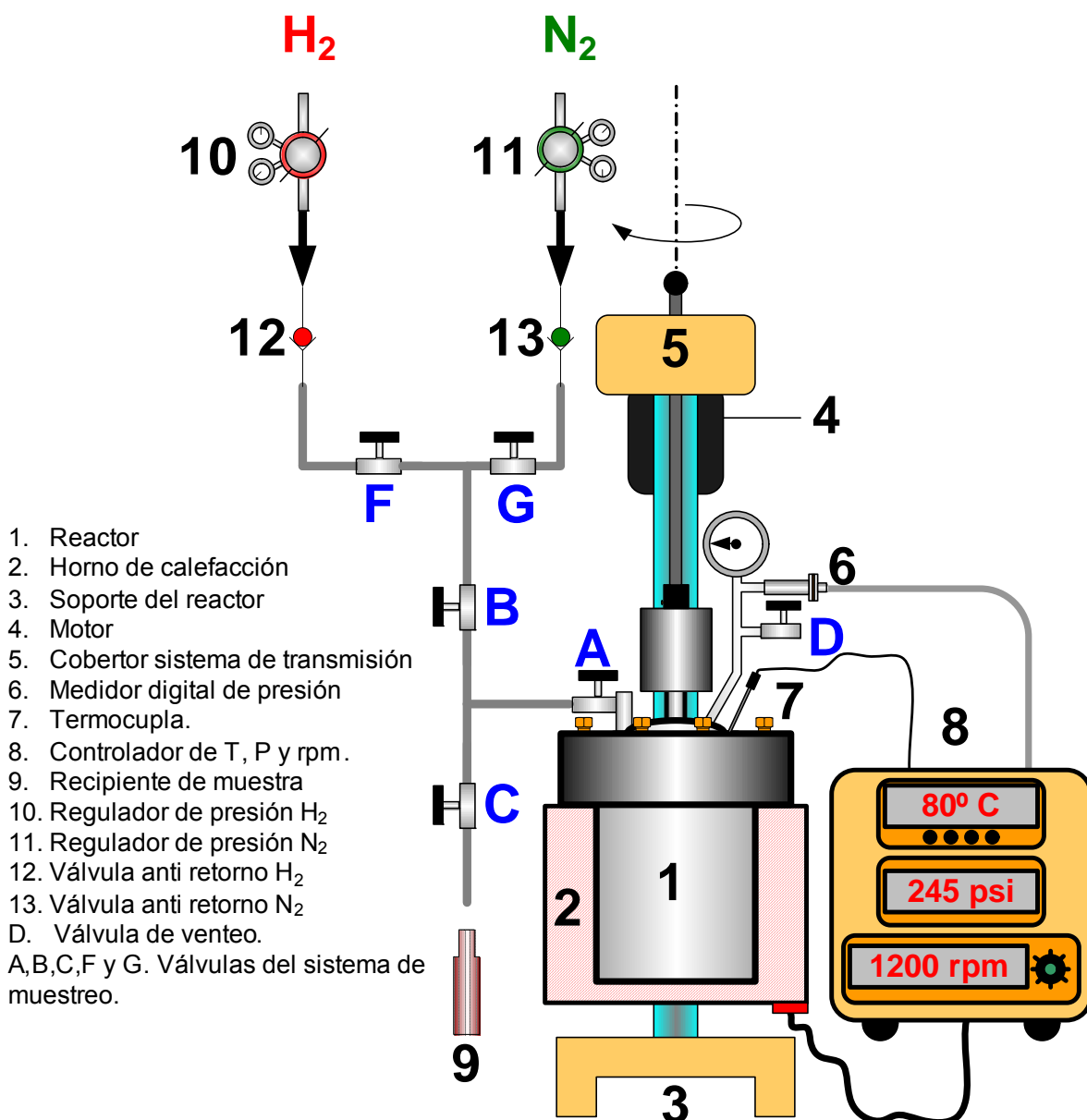
1. Recubrimiento en PTFE.
2. Varillas de guía.
3. Anillo de cierre superior en PTFE.
4. Anillo de cierre inferior en PTFE.
5. Malla de aluminio.
6. Catalizador en pellet



**Figura II.17:** Sistema de sujeción empleado para los catalizadores en forma de pellets. a) vista frontal en corte, b) vista superior y c) visualización del funcionamiento del sistema de sujeción de los catalizadores en pellets.

En la Figura II.18 se muestra el reactor integrando al sistema de toma muestra y reacción. Todo este sistema se encuentra instalado dentro de una campana provista de extracción de gases ubicada en el laboratorio 72 del INCAPE (Instituto de Catálisis y Petroquímica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral). El reactor (1) es calefaccionado mediante un horno (2) y además posee una termocupla tipo J (7) que mide la temperatura del medio de reacción y un medidor digital de presión (6). El control de la temperatura, la presión y la velocidad de agitación del eje del reactor, se realiza con un modulo centralizado de control (8). El ingreso de gases, tanto de purga ( $N_2$ ) como reactivo ( $H_2$ ), se realiza por intermedio de reguladores individuales tanto para el  $H_2$  (10) como para el

N<sub>2</sub> (11). Cada línea de gases está provista con una válvula anti retorno (12 y 13) para evitar contaminaciones cruzadas. El sistema de reacción cuenta con un sistema de válvulas (A, B, C, F, G) que permiten la selección del ingreso de los gases y la extracción de muestras del interior del reactor, además el reactor posee una válvula (D) que sirve para aliviar la presión del reactor y evacuar todo el gas una vez finalizada la experiencia catalítica.



**Figura II.18:** Esquema de funcionamiento del reactor utilizado en las experiencias de hidrogenación y envenenamiento.

### **II.4.8.3. Procedimiento y realización de las experiencias catalíticas**

La muestra de catalizador se activa en flujo de  $H_2$  en el reactor de activación (ver Figura II.6) a la temperatura deseada, luego el reactor es enfriado hasta temperatura ambiente donde se habilita el paso de  $N_2$  para eliminar el  $H_2$  remanente y de esta forma evitar posibles peligros de inflamación debido a la mezcla de  $H_2$  y  $O_2$  proveniente del aire, sobre un catalizador metálico. Cuando el catalizador utilizado tiene forma de pellets, en el vaso del reactor se coloca el 20% del volumen total del solvente a utilizar, se sumerge la canasta de sujeción, se agrega el catalizador y se termina de armar el sistema de sujeción de canasta, como último paso se coloca la solución reaccionante (solvente, reactivo, patrón interno y según la situación compuestos envenentantes). El traspaso del catalizador al reactor se debe realizar rápidamente para evitar oxidaciones parciales del metal reducido por contacto con el oxígeno presente en el aire. Cuando se trabaja en el sistema de reacción slurry el procedimiento utilizado es igual al descrito anteriormente con la modificación que no se utiliza el sistema de sujeción para el catalizador.

### **II.4.9. Análisis cromatográfico de las muestras de reacción**

#### **II.4.9.1. Equipamiento y condiciones de análisis**

Todas las muestras extraídas de la reacción, fueron analizadas mediante cromatografía gaseosa en un equipo marca Shimatzu modelo GC-2010 provisto de un detector de ionización de llama (FID), inyector split-splitlees, provisto con control de flujo electrónico de gases del

inyector y del detector. Para la separación cromatográfica de los compuestos se utilizó una columna capilar INNOWAX 19091N-213 (JyW Scientific, longitud: 30 m, diámetro interno: 0,32 y espesor de film: 0,5  $\mu\text{m}$ ). Para la manipulación del equipo y la adquisición de datos se utilizó el software GC-Solution provisto por la empresa y una computadora.

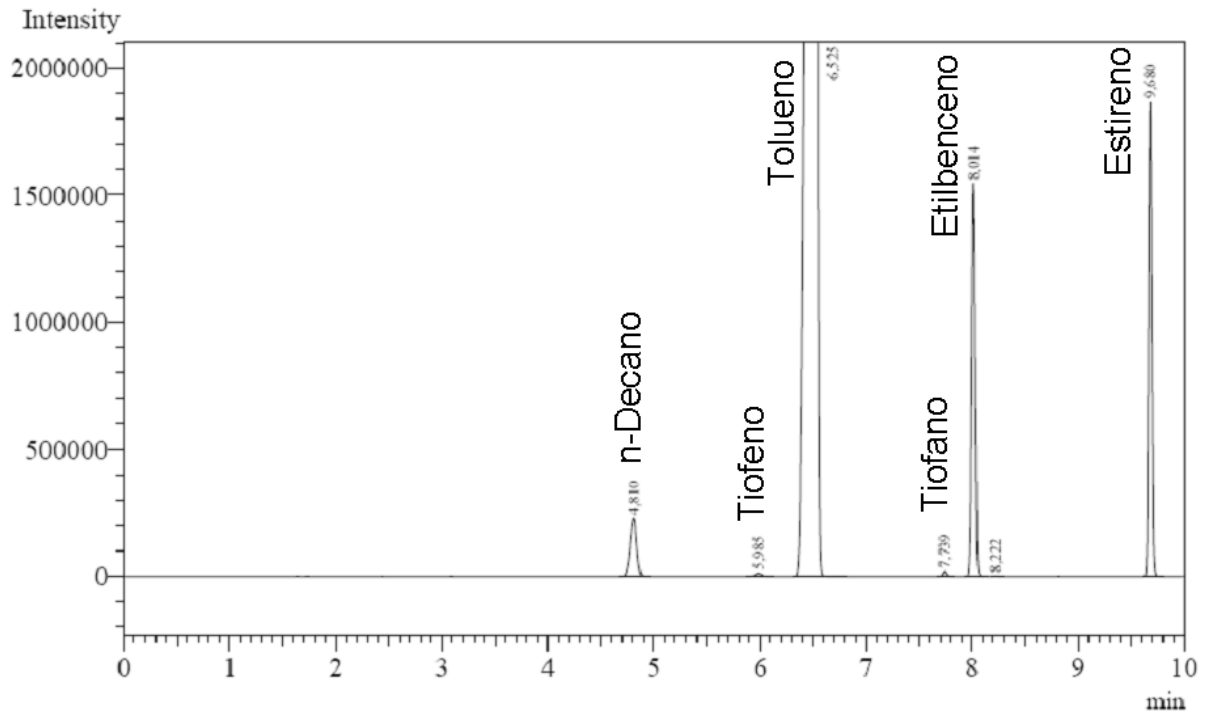
Las condiciones del análisis cromatográfico fueron:

- Temperatura del detector FID: 200° C.
- Temperatura del inyector: 200° C.
- Funcionamiento del inyector: forma split.
- Caudal de carrier por columna: 1,8 mL/min.
- Flujo de purga: 3 mL/min.
- Flujo total: 94,8.
- Presión en cabeza de columna: 56,5 Kpa.
- Relación de split: 50.
- Velocidad Lineal: 31,3 cm/seg.
- Rampa de temperatura (Figura IV.19):



**Figura II.19:** Programa de temperatura utilizado en cromatografía para el análisis de las muestras provenientes de las experiencias catalíticas.

En la Figura II.20 se presenta el resultado cromatográfico de una muestra conteniendo todos los compuestos utilizados en el trabajo de tesis.



**Figura II.20:** Cromatograma de los compuestos empleados en las experiencias catalíticas durante el trabajo de tesis.

## II.5. CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup>“High Polymers (Vol 29).Polymerization Processes”, C.E. Schildknecht y I. Skeist, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- <sup>2</sup>“Polymer Science and Technology (Vol 14)”, C.G. Gebelein y F.F. Koblitz, Plenum Press, New York, 1981.
- <sup>3</sup>“Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis”, M. R. Buchmeiser, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim-Alemania, 2000.
- <sup>4</sup>“Encyclopedia of Polymer Science and Technology”, H.F. Mark y N.M. Bikales, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- <sup>5</sup>K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L.Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska; Pure and Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- <sup>6</sup>“Tecnicas de Análisis y Caracterización de Materiales”, M. Faraldos y C. Goberna, CSIC, Madrid, 2002.
- <sup>7</sup>S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming y E.Teller; J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723.
- <sup>8</sup> S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller; J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309
- <sup>9</sup> B.C. Lippens, B.G. Linsen y J.H. de Boer; J. Catal. 3 (1964) 32.
- <sup>10</sup>“Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 79). Catalysis; An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis”, J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen y R.A. van Santen. Elsevier, Holanda, 1993.
- <sup>11</sup>M. Che y C.O. Bennett; Adv. Catal. 36 (1989) 55.
- <sup>12</sup>W. Juszcyk, Z. Karpinski, D. Iomoto, J. Pielaszek y W.J. Sobczak; J. Catal. 153 (1995) 86.
- <sup>13</sup>J. Zielinski; J. Mol. Catal. 83 (1993) 197.
- <sup>14</sup>J. Sepúlveda y N.S. Figoli; Appl. Surf. Sci. 68 (1993) 257.
- <sup>15</sup>A. Borodziński y M. Bonarowska; Langmuir 13 (1997) 5613.
- <sup>16</sup>C. Micheaud-Especel, D. Bazin, M.Guérin, P. Marécot y J. Barbier; React. Kinet, Catal. Lett. 69 (2000) 209.
- <sup>17</sup>N. Cheikhi, M. Kacimi, M. Rouimi, M. Ziyad, L.F. Liotta, G. Pantaleo y G. Deganello; J. Catal. 232 (2005) 257.
- <sup>18</sup>A. Malinowski, W. Juszcyk, M. Bonarowska, J. Pielaszek, Z. Karpinski; J. Catal. 177 (1998) 153.
- <sup>19</sup>F. Pinna; Catal. Today 41 (1998) 129.
- <sup>20</sup>M. Cobo, A. Quintero y C. Montes de Correa; Catal. Today 133 (2008) 509.
- <sup>21</sup>M.A. Martín, J.A. Pajares y L.G. Tejuca; React. Kinet. Catal. Lett. 30 (1986) 105.
- <sup>22</sup>V.L. Pârvulescu; V. Pârvulescu, D. Macovei y L. Frunza; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93(9) (1997) 1827.
- <sup>23</sup>A. Arcoya, X.L Seoane y L.M. Gómez-Sainero. Appl. Surf. Sci. 211 (2003) 341.
- <sup>24</sup>R.F. Hicks, C. Rigaro y B. Pang; Catal Lett, 6 (1990) 271.
- <sup>25</sup>J. Prasad, K.R. murthy y P.G. Menon; J. Catal 52 (1978)
- <sup>26</sup>J.A. Pajares, P. reyes, L.A. Oro y R. Sariego; J. Mol. Catal. 11 (1981) 181.
- <sup>27</sup>G. Del Angel, V. Bertin, A. Perez y R. Gomez; React. Kinet.Catal. Lett. 48 (1992) 259.



- <sup>28</sup>N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones y B.D. McNicol; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 24 (1982) 233.
- <sup>29</sup>D.A.M. Monti y A. Baiker; *J. Catal.* 83 (1983) 323.
- <sup>30</sup>“Characterization of catalytic materials”, Butterworth-Heinemann, I.E. Wachs(Ed), Publications Co., Boston, 1992.
- <sup>31</sup>“Powder Diffraction File, Serch Manual”, Fink Method, JCPDS, Pennsylvania, USA, 1978.
- <sup>32</sup>“Elements of X-Ray Crystallography”, L.V. Azároff, Mc Graw Hill, New York, 1968.
- <sup>33</sup>“X-Ray Diffraction Procedures”, H.P. Klug y L.E. Alexander, John Wiley & Sons, New York, 1967.
- <sup>34</sup>R.J. Matyi, L.H. Schwartz y J.B. Butt; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 29 (1987) 41.
- <sup>35</sup>“Advanced Inorganic Chemistry”, F.A. Cotton y G. Wilkinson. Interscience Publishers Inc, New York, 1962.
- <sup>36</sup>K. Siegbahn; *Nova Acta Regiae Soc. Sci.* 20 (1967). Premio Nobel en Física 1981.
- <sup>37</sup>H. Hertz; *Ann.Physik.* 31 (1887) 983.
- <sup>38</sup>A. Einstein. *Ann. Physik.* 17 (1905) 132. Premio Nobel en Física 1921.
- <sup>39</sup>“Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy”, C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Maulder y G.E. Muilenberg, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie-Minnesota.
- <sup>40</sup>R. Borade, A. Sayari y S. Kaliaguine; *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5989.
- <sup>41</sup>“Practical Surface Analysis (Vol1)”, D. Briggs y M.P. Search, John Willey & Sons, 1993.
- <sup>42</sup>E.H. Stitt; *Chem. Eng. J.* 90 (2002) 47.
- <sup>43</sup>“Petrochemical Proceses”, Axens IFP Group Technologies, Gulf Publishing Company, 2005.
- <sup>44</sup>“Chemical and Process Design Handbook”, J.G. Speight, McGraw-Hill, Estados Unidos, 2002.
- <sup>45</sup>“Reviews in Chemical Engineering”, N.R. Amundson y D. Luss, Freund Publishing House LTD, Londres, 1992, Pag 148.
- <sup>46</sup>T.A. Nijhuis, F.M: Dautzenberg y J.A. Moulijn. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 1113.
- <sup>47</sup>“Chemical Reactor Analysis and Design”, G.F. Froment y K.B. Bischoff, John Wiley & Sons, New York, 1990, Pag 85.

## *Capítulo III*

### **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

### **III.1. ANÁLISIS DE LA PRINCIPAL BIBLIOGRAFÍA RELACIONADA CON EL TEMA DE TESIS**

#### **III.1.1. Catalizadores para Hidrogenación de Olefinas**

Los catalizadores empleados en reacciones de hidrogenación son de amplio uso en la industria petroquímica, farmacéutica y de especialidades. El uso de los mismos ha tenido un gran incremento durante el siglo XX y lo que va del XXI. Con el advenimiento de las grandes masas de consumo muchos procesos que anteriormente se hacían de forma artesanal tuvieron que reformularse y empezaron a utilizarse los procesos continuos que permitían procesar grandes volúmenes. Las plantas de craqueo son un claro ejemplo de la evolución de los volúmenes de consumo del ser humano aparejados con sus gustos y necesidades. Algunos casos ilustrativos son la aparición de los vehículos los que necesitan combustible o energía para su funcionamiento y el surgimiento de una vasta y variada gama de productos, donde sus cualidades dependen de sus usos y aplicaciones. La aparición de este universo de nuevos productos y su creciente aumento en los volúmenes de producción creo la necesidad de estandarizar los procesos de producción.

Los procesos de purificación mediante la hidrogenación selectiva de las naftas de pirólisis, de compuestos aromáticos y de intermediarios en otras reacciones (ej: polimerizaciones) son ejemplos de procesos que se realizan en grandes volúmenes. Los reactores que industrialmente se utilizan en estos procesos operan en forma continua, estos son generalmente reactores multitubulares de lecho fijo y trifásico<sup>[1-3, 7]</sup>. Sin embargo en el ultimo tiempo aparecieron trabajos académicos de Nijhuis et al.<sup>[11]</sup>, Smits et al.<sup>[12]</sup> y Cybulski

et al.<sup>[13]</sup> y patentes<sup>[14]</sup> de reactores monolíticos aplicados en la hidrogenación de naftas de pirólisis utilizando como reacción test la hidrogenación de estireno.

Sepúlveda et al.<sup>[15]</sup> estudiaron la hidrogenación de estireno a etilbenceno en fase líquida sobre catalizadores de Pd/SiO<sub>2</sub>. Los catalizadores fueron preparados conteniendo diferentes dispersiones a través de la técnica de intercambio iónico de [Pd (NH<sub>3</sub>)]<sup>4+</sup>, preparados a través de PdCl<sub>2</sub>, Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Pd(Ac)<sub>2</sub>. Obtuvieron que la reacción es estructuralmente insensible, en concordancia con otros autores<sup>[16-18]</sup> para la hidrogenación de doble ligaduras C=C.

Duca et al.<sup>[19]</sup> estudiaron la hidrogenación de fenilacetileno en fase líquida en catalizadores de Pd/piedra pómez. Los catalizadores fueron preparados mediante la reducción de especies de [Pd(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] sobre los grupos -OH de la piedra pómez, un aluminio silicato natural, este método le permitió obtener altas dispersiones de metal sobre el soporte (62%) y la dispersión disminuía a medida que aumentaba la carga metálica, también sugieren que existe una transferencia electrónica del soporte al metal debido a que observan un corrimiento a menores valores de las energías de los niveles Pd3d<sub>5/2</sub> y Pd3d<sub>3/2</sub> observados mediante XPS del Pd soportado con los correspondientes a los de Pd no soportado. El solvente empleado para las reacciones fue THF. Para el estireno reportaron que la cinética es de orden cero, pero que cambia a orden uno por el envenenamiento debido a depósitos carbonoso.

Smits y et al.<sup>[12]</sup> investigaron la hidrogenación de estireno y 1-octeno en tolueno sobre catalizador de Pd monolítico en régimen gas-líquido-sólido. Mencionan que el reactor monolítico es una atractiva alternativa para procesos químicos donde la actividad y selectividad son controladas por la transferencia de materia, como ser las reacciones trifásicas de hidrogenación parcial y oxidación. Utilizaron una alimentación estireno, 1-octeno, tolueno de 5:5:90 % en volumen, las condiciones de operación fueron T= 313-363 K y P= 0,6-1,5 MPa la relación volumétrica líquido-gas 1:1 a 1:6 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> y la velocidad lineal de 0,05 a 0,125

m/s. El catalizador estaba compuesto por un soporte de cardierite washcoat con alúmina de un espesor de 15  $\mu\text{m}$  impregnado con Pd (5,25 g/L de catalizador). En los experimentos muestran que el estireno es preferentemente hidrogenado a etilbenceno y el 1-octeno isomerizado a una olefina interna, cuando el estireno es completamente hidrogenado la tasa de conversión de octeno a octano se incrementa, mostrando una adsorción competitiva entre el estireno y el octeno, siendo el estireno mucho más fuertemente adsorbido. La formación de etilciclohexano fue menor al 0,2% en todos los casos.

Jackson y Shaw<sup>[20]</sup> estudiaron la hidrogenación competitiva entre fenilacetileno y estireno empleando un catalizador al 1% en Pd soportado sobre carbón. El catalizador se preparó mediante impregnación por humedad incipiente utilizando una solución de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , se secó 5 hs. a 343K luego se subió la temperatura a 363 K y se dejó toda la noche a 363 K por último se calcinó a 423 K durante 3hs, como soporte se usó carbón en polvo (Sutcliffe Speakman). Obtuvieron una dispersión de 18%, determinada mediante quimisorción de CO utilizando una relación  $\text{CO}:\text{Pd} = 1:2$ . La reacción se realizó en fase líquida en un reactor batch. Las condiciones de reacción utilizadas fueron: solvente n-dodecano 200 mL, presión de  $\text{H}_2$  0.2 MPa, Temperatura variable entre 298 y 323 K, velocidad de agitación 750 rpm y 0,013 g de catalizador. El catalizador se agregó en 170 mL de solvente elevando la temperatura hasta 323 K con una presión de  $\text{H}_2$  de 0,2 MPa, se enfrió a temperatura ambiente se purgó el  $\text{H}_2$  con  $\text{N}_2$ , se adicionaron los reactivos y se llevó a las condiciones de reacción. Utilizando una solución estándar determinaron que el fenilacetileno en las instancias iniciales de la reacción tiene una fuerte adsorción sobre el catalizador, ésta disminuye al avanzar la reacción llegando a niveles indetectables al final de la misma. Determinaron orden cero de reacción para el estireno y una energía de activación de  $41 \pm 8 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

Pillai et al.<sup>[21]</sup> estudiaron la hidrogenación de olefinas en catalizadores de Pd-phenanthroline estabilizados con polietilenglicol. La reacción con estireno se llevó en un

reactor batch a 303 y 323 K y presión atmosférica. Luego de 8 hs obtuvieron 100% de conversión y selectividad a etilbenceno. El catalizador podía ser recuperado mediante la extracción con dietil éter. Observaron que los catalizadores estabilizados con polietilen glicol mantenían su actividad y los que no eran estabilizados no la mantenían, esto se adjudicó a que el estabilizante impide la aglomeración de las partículas durante la reacción, actuando como un dispersante.

Wilhite y el al.<sup>[22]</sup> estudiaron la cinética de hidrogenación de fenilacetileno y estireno en un catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando n-tetradecano como solvente. Los experimentos se efectuaron en un reactor batch agitado. Utilizaron un catalizador comercial 0,5 % Wt Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ESCAT-26, Engelhard) de forma esférica (2,5 mm de diámetro) con distribución egg-shell (con un espesor de metal de 0,23 mm). Utilizando la técnica de quimisorción de hidrógeno determinaron una dispersión de 80±5%. Para todas las experiencias molieron el catalizador para lograr tamaños de partícula entre 1 a 1,5 mm. Las experiencias catalíticas fueron realizadas entre en un rango de 303 a 363 K y una presión de hidrógeno entre 0,129 y 0,687 MPa, en estas condiciones se determinó la siguiente cinética de reacción:

$$R = \frac{k \cdot m_c \cdot Q_1 \cdot P_{H_2} \cdot C_{Estireno}}{[C_{Fenilacetileno} + Q_1 C_{Estireno} + Q_2 C_{Etilbenceno}]}$$

$$k = k_0 \exp(-E_a / RT); k_0 = 153; E_a = 23,4(kJ / mol)$$

$$Q_1 = K_{Estireno} / K_{Fenilacetileno} = Q_{1,0} \exp(-E_{Q1} / RT); Q_{1,0} = 3,8; E_{Q1} = 10,9(kJ / mol)$$

$$Q_2 = K_{Etilbenceno} / K_{Fenilacetileno} = Q_{2,0} \exp(-E_{Q2} / RT); Q_{2,0} = 72,5; E_{Q2} = 19,7(kJ / mol)$$

Wa-Hung Leung et al.<sup>[23]</sup> estudiaron el complejo C<sub>66</sub>H<sub>55</sub>N<sub>2</sub>P<sub>5</sub>RuS<sub>4</sub> en la hidrogenación homogénea de estireno. El complejo fue obtenido siguiendo el siguiente procedimiento: Se mezcló 0,5 g de [Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>] con 0,51 g de [HN(SPPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] en 20 mL de THF, la mezcla se

calentó a reflujo durante 3 hs, el solvente fue evacuado y el residuo fue cristalizado con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-Et}_2\text{O}$ , obtuvieron cristales azules con un rendimiento del 76%. La hidrogenación de estireno hacia etilbenceno se realizó con el agregado de  $\text{Et}_3\text{N}$  a 0,1 MPa de  $\text{H}_2$  obteniendo una conversión mayor al 90%. La reacción de hidrogenación no ocurrió cuando omitieron el agregado de  $\text{Et}_3\text{N}$ . Concluyen que la reacción de hidrogenación ocurre mediante la formación de una especie eterolítica del Ru con el hidrógeno.

Pârvulesco et al.<sup>[24]</sup> utilizaron catalizadores bimetálicos de Pd-Tm soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la hidrogenación de estireno y divinilbenceno. Las experiencias fueron realizadas en fase gas en un reactor integral isotérmico de lecho fijo utilizando catalizadores cilíndricos (diámetro 3mm y largo 3mm) y una relación molar hidrógeno/hidrocarburo = 1:  $10^3$ . El rango de temperatura utilizado fue 333 a 371 K. Los catalizadores bimetálicos fueron preparados utilizando la técnica de impregnación por humedad incipiente. Primero se impregnó el soporte con solución de  $\text{PdCl}_2$  de forma de obtener una concentración 0,1, 0,3 y 0,5 %Wt de Pd se secó y redujo, luego se impregnó con una solución de  $\text{TmCl}_3$  a pH 1,5 de manera de obtener 1 % Wt, se secó en helio y se redujo en hidrógeno. Se observó que la conversión de estireno se incrementaba al aumentar la concentración de Pd pero el turnover frequency (TOF) se mantiene sin cambios apreciables. Para los catalizadores bicomponentes Pd-Tm consideraron que la reacción ocurre solamente sobre las partículas de Pd la introducción de Tm incrementa el TOF, si en cambio se tiene en cuenta el Tm no se observa un cambio notorio en el TOF con respecto al catalizador monometálico. Para el catalizador monometálico  $\text{Tm}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no se observó una actividad catalítica significativa. El Tm penetra en la estructura del soporte favoreciendo la formación de aluminato disminuyendo la concentración de sitios ácidos, este efecto en la disminución es deseable en la eliminación de reacciones secundarias como la polimerización. Durante la impregnación se observó que existe un efecto de migración de paladio hacia el centro del pellet, esto se ve favorecido con el

incremento de la carga del metal, este efecto también se observa con la introducción de Tm. No se evidenciaron enlaces Pd-Tm pero mediante XPS se observó que existe un incremento en la localización de la carga de Pd, es posible que la reacción ocurra sobre especies oxidadas de Tm localizadas alrededor de las partículas de Pd y que existe el fenómeno de spilled over del hidrogeno sobre las partículas soportadas de Pd. En trabajos anteriores de los mismos autores <sup>[25]</sup> se explica que los catalizadores Pd-M/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M= Fe, Co, Ni, Cu) presentan una interacción de la actividad de hidrogenación de estireno con las partículas soportadas del tipo Blyholder-Allen, además en este trabajo observan que el catalizador bimetalico Pd-Fe es más activo pero menos selectivo que el monometalico de Pd. Este tipo de interacción supone que existe una transferencia de los orbitales moleculares del compuesto orgánico a un orbital metálico no ocupado asociado a sitios activos de de las partículas soportadas. En el trabajo de Pârvulesco et al. <sup>[24]</sup> se encontró una cinética de orden 0,5 aproximadamente para el estireno y el hidrógeno, esto no se modificó con la incorporación de Tm.

Damyanova et al. <sup>[26]</sup> estudiaron el efecto del Lantano en catalizadores de Ni/sepiolite en la hidrogenación en fase gas de estireno. Los catalizadores fueron preparados mediante impregnación por humedad incipiente. En la primer serie primero se impregnaban el Ni, se secaba 15 hs. a 383K y se reducía en H<sub>2</sub> a 673K y después La, en la otra serie el procedimiento fue el inverso. Como precursores utilizaron Ni(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> y La (NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. La composición del soporte (sepiolite) empleado fue: SiO<sub>2</sub> 66,19%, MgO 13,16%, Na<sub>2</sub>O 1,71%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,66%, CaO 0,66, K<sub>2</sub>O 0,41% y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,36%. Observaron que al aumentar la cantidad de La agregado al soporte la superficie específica disminuía. El catalizador más activo fue el que se impregnó primero el La y luego el Ni. Los autores sugieren que la mayor actividad de este catalizador se debe a las especies de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o La<sup>3+</sup> que se encuentran cubriendo la sepiolite formados durante la primera impregnación actúan como centros de adsorción para el Ni<sup>2+</sup> proveniente de la segunda impregnación con Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> los cuales evitan la sinterización



de los cristales de Ni durante la reducción. Todos los catalizadores tenían una selectividad mayor al 99% pero mostraban una tasa de desactivación muy elevada dentro de los 120 minutos que duraba la reacción.

Hoffer et al.<sup>[27]</sup> utilizaron un catalizador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para hidrogenar una mezcla similar a las naftas de pirólisis. Las experiencias catalíticas se realizaron en un micro reactor trickle-bed, las condiciones de reacción empleadas fueron 2 MPa y 325 K. El catalizador de Ni es pre-sulfurado en una mezcla de n-heptano y C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>- S<sub>x</sub> - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> luego de la impregnación del catalizador es secado y reducido antes de las experiencias catalíticas. Mediante TPR observan que los catalizadores pre-sulfurados tienen menor temperatura de reducción que los que no son pre-sulfurados. Estos catalizadores presentaron una menor actividad catalítica que los que no fueron tratados concluyendo que en ese sentido son mejor para el control de los reactores además de evitar efectos de puntos calientes o run-away. También obtuvieron una selectividad del 100% en la hidrogenación de estireno a etilbenceno.

Merckle et al.<sup>[28]</sup> estudiaron la hidrogenación de varias olefinas en fase líquida con catalizadores complejos de Rh soportados sobre SiO<sub>2</sub>. Obtuvieron una serie de catalizadores complejos donde utilizaron Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OEt)<sub>3</sub> y Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> como ligantes bifuncionales para anclar los complejos metálicos al soporte. En todas las experiencias catalíticas observaron que los catalizadores complejos anclados tenían un rendimiento muy superior al de los complejos sin soportar.

Punji et al.<sup>[29]</sup> obtuvieron y estudiaron catalizadores complejos de Ru(II), Cu(I) y Ag(I) en la hidrogenación de olefinas. Dos catalizadores de Ru, [Ru(η<sup>6</sup>-p-cumeno){η<sup>2</sup>-Ph<sub>2</sub>P{-OC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>}(μ-CH<sub>2</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O-)}PPh<sub>2</sub>-κP,κP}]Cl y trans [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>6</sup>-p-cumeno){η<sup>2</sup>-Ph<sub>2</sub>P{-OC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>}(μ-CH<sub>2</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O-)}PPh<sub>2</sub>-κP,κP}]<sub>2</sub>], fueron utilizados para las reacciones de hidrogenación de estireno y fenil acetileno con buenos números de turnover.

Zhao et al.<sup>[30]</sup> estudiaron la hidrogenación de estireno de distintos catalizadores aniónicos carboxílicos de metales de transición en distintos solventes. Los catalizadores empleados fueron:  $[\text{HFe}(\text{CO})_{11}]^-$ ,  $[\text{HWOs}_3(\text{CO})_{14}]^-$ ,  $[\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^-$  y  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ , y los solventes empleados fueron octano metanol y un líquido iónico  $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$  <sup>[105]</sup>. El catalizador más efectivo fue el  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$  donde los tres solventes empleados dieron buen rendimiento a etilbenceno pero las condiciones de reacción utilizadas fueron muy energéticas ; presión de  $\text{H}_2$  60 bar, y una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ .

Sanchez-Delgado et al.<sup>[31]</sup> estudiaron catalizadores complejos de osmio en la reacción en fase homogénea de estireno utilizando como solvente decalin. Las condiciones de operación empleadas para las experiencias catalíticas fueron:  $140^\circ\text{C}$  y 800 torr de  $\text{H}_2$ . Los catalizadores empleados fueron  $\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $[\text{H}_2\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^-$  y  $[\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^-$  de las cuales el primer catalizador tenía una tasa de reacción 8 veces superior a los demás. Másson et al.<sup>[32]</sup> también estudiaron el uso de catalizadores complejos de iridio y rodio en fase homogénea, en la hidrogenación de cumeno obteniendo buenos resultados.

### **III.1.2. Sulforresistencia de lo catalizadores empleados en reacciones de hidrogenación**

Marécot et al.<sup>[33]</sup> encontraron que la susceptibilidad del níquel a los compuestos sulfurados dependía de la naturaleza de los mismos y establecieron el siguiente orden: Tiofeno=>Tiolato>propanotiol>hexanotiol>  $\text{H}_2\text{S}$ .

L'Argentièrre et al.<sup>[34]</sup> estudiaron la regeneración de catalizadores  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  envenenados con tiofeno. El catalizador contenía 20% Ni y una dispersión de 25%. La reacción se llevó en reactor batch 5% estireno en tolueno y se envenenó con 1000 ppm de tiofeno a 353 K y una presión de  $\text{H}_2$  2,2 MPa. El catalizador fresco fue sometido a la reacción de hidrogenación

conteniendo el veneno, el reactor fue evacuado del líquido y se realizaron en el mismo los procesos de regeneración del catalizador, luego de la regeneración incorporaron reactivo fresco y midieron la recuperación de actividad catalítica. Se realizaron al catalizador envenenado dos procesos de regeneración: a) Con hidrógeno puro: dejaron el catalizador sumergido en una atmósfera de  $H_2$  a 473 K durante 10 hs a presiones de 2020 kPa y 152 kPa. b) Regeneración del catalizador con una mezcla de 300 ppm de 2-butino en tolueno a 152 kPa  $H_2$  y 473 K durante 10 y 5 hs. Utilizando XPS siguieron la relación atómica S/Ni y los estados electrónicos del Ni y S en los catalizadores. Los catalizadores regenerados con 2-butino fueron los que recuperaron mayor actividad y presentaron la mejor selectividad a etilbenceno (83 a 87% contra 92% del catalizador fresco y 72 del catalizador fresco envenenado). La mejora del catalizador la asignan al comparar las conclusiones con las de Oudar et al.<sup>[106]</sup> realizadas sobre superficies de Pt(111) el que observa que el sulfuro es removido por moléculas no saturadas, en este trabajo concluyen que durante la hidrogenación consecutiva del 2-pentino durante la regeneración se provoca un decrecimiento en las energía de enlace del azufre permitiendo una mayor remoción de estos y dejando expuestos mayor cantidad de sitios activos de Ni.

Alphonse et al.<sup>[35]</sup> estudiaron los efectos de envenenamiento del  $HgI_2$  y tiofenol en catalizadores no soportados de Ni y Pd en la hidrogenación en fase líquida de estireno y 1-hexeno. Las experiencias catalíticas se realizaron en un reactor batch a temperatura ambiente y presión atmosférica utilizando como solvente etanol anhidro. Los catalizadores fueron preparados a partir de la reducción de  $PdCl_2$  o  $NiCl_2$  con magnesio o con reactivos de Grignard (bromuro de etilmagnesio  $C_2H_5-MgBr$ ). El catalizador más activo para la hidrogenación y más resistente a los venenos fue el catalizador de Pd preparado por reducción de  $C_2H_5-MgBr$ . Las experiencias con tiofenol presentaban una mayor desactivación que las de

HgI<sub>2</sub>, asociando los efectos de desactivación a una fuerte adsorción de los venenos sobre los sitios activos.

Pawelec et al.<sup>[36]</sup> estudiaron la incorporación de un dador de electrones (Li) y un aceptor de electrones (Pd) en catalizadores de Ni/Sílice-alúmina, y su influencia en la reacción de hidrogenación de tolueno en fase gas y su tioresistencia al butanotiol. Encontraron que el catalizador monometálico de Ni (24% Wt Ni) fue el más activo y sulfuresistente, pero observaron que la incorporación de Pd le confería mayor estabilidad. Además observaron que el envenenamiento del catalizador aumenta cuando aumenta la actividad y que disminuye cuando disminuye la actividad debido a la formación de coque, el cual inhibe los sitios de adsorción de S.

Arrua et al.<sup>[37]</sup> estudiaron la sulfuresistencia de catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación en fase líquida de  $\alpha$ -metilestireno. Emplearon un catalizador 0,5% Wt en Pd soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado con una solución de PdCl<sub>2</sub> mediante impregnación por humedad incipiente. Las condiciones de reacción empleadas fueron 298 K y presión atmosférica. Se envenenó con distintas relaciones de tiofeno y llegaron a la conclusión que el tiofeno se adsorbe de manera reversible a bajas concentraciones, además encontraron que por más que se siga aumentando la cantidad de tiofeno la reactividad no cae por debajo del 78% del catalizador no envenenado, lo que les hace sugerir que la adsorción del tiofeno es de manera coplanar, lo que le restringe el acceso a las demás moléculas de tiofeno pero permite el acceso de los reactivos. Terminan concluyendo que la desactivación por tiofeno en las condiciones de reacción en catalizadores de Pd se debe más a efectos geométricos que a efectos electrónicos. En las experiencias no notaron reacción entre el H<sub>2</sub> y el tiofeno.

Figoli et al.<sup>[38]</sup> estudiaron los efectos de la adición de sodio a catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación de estireno a etilbenceno y su incidencia en la sulfuresistencia a tiofeno. Observaron que al aumentar la cantidad de Na adicionado al soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

disminuía la acidez. También al aumentar la relación de Na aumenta la actividad y selectividad a etilbenceno, pero a mayor acidez del soporte observan una mayor sulfuresistencia, pero una menor selectividad asociada a la posible formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador debido a la polimerización del estireno.

Arcoya et al.<sup>[39]</sup> estudiaron los efectos de electronegatividad del paladio en la sulfuresistencia y las reacciones de hidrogenación de estireno y etilbenceno. Utilizaron catalizadores de Pd soportado sobre SiO<sub>2</sub>. Los precursores utilizados para la impregnación del metal sobre el soporte fueron PdCl<sub>2</sub> y Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Las experiencias de hidrogenación de estireno se llevaron en un reactor tanque agitado operando de manera continua a las siguientes condiciones de operación: 353 K, 2,2 MPa de H<sub>2</sub> y una velocidad de agitación de 700 rpm. La hidrogenación de etilbenceno la realizaron en un reactor de lecho fijo operado en fase gas a 523 K. El catalizador calcinado y reducido preparado a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> presentaba el metal con estado de oxidación cero y los preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> presentaban un estado electronegativo del metal el cual aumentaba su estado de reducción a medida que se aumentaba la temperatura de reducción. Observaron comportamientos diferentes al envenenamiento en la hidrogenación de estireno con respecto a la de etilbenceno, esto lo explican dado que la hidrogenación de estireno se realizó a 353 K y el tiofeno se adsorbe de manera planar sobre los sitios activos, mientras que la hidrogenación de etilbenceno la realizaron a 523 K dando lugar a la hidrogenólisis del tiofeno como también lo detallaron en otro trabajo<sup>[40]</sup>.

L'Argentière y Fígoli<sup>[41]</sup> estudiaron la regeneración de catalizadores envenenados de Pd utilizados para la hidrogenación de estireno a etilbenceno. El catalizador empleado fue uno comercial (BASF HO-22 Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) donde el soporte era una mezcla de  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\delta$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La reacción se realizó en un reactor tanque agitado operando de forma continua y a 353 K, 2,2 MPa de H<sub>2</sub> y una velocidad de agitación de 700 rpm. Variaron la presión de hidrogeno y la

temperatura para los tratamientos de regeneración de los catalizadores envenenados. En el análisis de los resultados encontraron que parte de los compuestos sulfurado se adsorben de manera irreversible, sugiriendo que existen dos tipos de adsorción de los átomos de azufre sobre los sitios catalíticos uno de manera débil donde el compuesto azufrado está en equilibrio con el del líquido reaccionante y uno unido fuertemente responsable de la incompleta regeneración durante las condiciones empleadas esto también fue observado en catalizadores de Pt <sup>[42]</sup>.

Figoli et al.<sup>[43]</sup> estudiaron la desactivación y regeneración de los catalizadores complejos  $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_2]$  y  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)_2]$  soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno en fase líquida, utilizando tiofeno como agente envenenante. De sus experiencias concluyen que el catalizador es envenenado cuando la concentración es 10 veces mayor en moles a la concentración de paladio usado. De los dos catalizadores usados el más sulfuroresistente fue el  $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_2]$ . Mediante los tratamientos de regeneración obtuvieron una parcial recuperación de la actividad.

L'Argentière et al.<sup>[44]</sup> estudiaron el envenenamiento con tiofeno de catalizadores  $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_2]$  y bimetalicos PdW soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno. Los catalizadores bimetalicos fueron preparados a partir de soluciones de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$  de manera de obtener catalizadores con relación atómica W/Pd=6 y un contenido de 0,3% Pd. Los catalizadores bimetalicos se prepararon con dos procedimientos diferentes, primero se impregnó la solución de Pd y luego la que contenía W y en orden inverso obteniendo los catalizadores PdW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y WPd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  respectivamente. Para la reacción utilizaron un reactor batch, conteniendo 5% v/v de estireno en tolueno y envenenaron con 300 ppm de tiofeno. Las relaciones atómicas W/Pd de los catalizadores obtenidas a través de los resultados de XPS, con respecto a la teórica dieron mayor para WPd y menor para PdW concluyendo que existe

un efecto de cubrimiento de una especie sobre otra. También demuestran mediante XPS que el paladio está interactuando con el W siendo más fuerte para el caso PdW, mediante esta técnica no apreciaron cambios en el estado electrónico del Pd con la presión (en el rango de 1115 a 2232 kPa) o el envenenamiento. Sobre los catalizadores envenenados detectaron un pico en XPS a 164,1 eV el cual es asignado al tiofeno adsorbido sobre el catalizador. La selectividad a etilbenceno ligeramente disminuye para todos los catalizadores en presencia de veneno, esta pérdida de selectividad se puede deber a que la adsorción de tiofeno causa una electro deficiencia que podría alterar las tasas relativas de las reacciones competitivas superficiales. Para el catalizador complejo y el Pd se obtuvieron similares tasas de actividad, selectividad y sulfuresistencia.

Kulishkin y Máshkina<sup>[45]</sup> estudiaron los efectos del SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en la reacción de hidrogenación en fase líquida de 3-toleno, 1-dioxido y tiofeno sobre Pd y Rh. Para las actividades catalíticas utilizaron Pd y Rh sin soportar, estos fueron preparados mediante la reducción de las soluciones de PdCl<sub>2</sub> o RhCl<sub>3</sub> con un medio básico, esto se secó y se redujo a 573 K en H<sub>2</sub>. Observaron que la adición de SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S a los catalizadores previo a la reacción o durante la reacción actúan como agentes fuertemente envenenantes.

L'Argentièrre et al.<sup>[46]</sup> estudiaron el efecto del agregado de Ni a catalizadores de Pd/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno y sulfuresistencia de los mismos al tiofeno. Utilizaron soluciones de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para la preparación de los catalizadores conteniendo 0,3% Pd y 0,5; 1 y 2 % de Ni. Utilizando la técnica de impregnación por humedad incipiente depositaron Pd sobre el soporte, en forma de cilindros, con la solución de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> luego calcinaron en aire 3 hs. a 623 K y se redujo en H<sub>2</sub> 5 hs. a 393 K, luego impregnaron con la solución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> después de ser secados fueron reducidos en H<sub>2</sub> 5 hs. a 773 K y pasivados en un flujo de 2% O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> durante 1/2 h a 373 K. La reacción la realizaron en un reactor batch agitado a una presión de H<sub>2</sub> de 2,2 MPa, 353 K,

700 rpm, una solución 5% v/v estireno en tolueno y envenenaron con 100 ppm de tiofeno. Obtuvieron dispersiones de Pd entre 28 a 30% , valores que no eran afectadas por el contenido de Ni. El catalizador monometálico con 2 % Ni no mostró actividad catalítica, los catalizadores con 0,3 % de Pd y 0 5 y 2% de Ni mostraron igual actividad, selectividad y sulfuresistencia. El catalizador con 1% en Ni tenía la menor actividad del las experiencias sin envenenar pero fue el que presentó mejor sulfuresistencia de los catalizadores envenenados. Los estudios de AES mostraron que los catalizadores con una carga de Ni menor al 1% presentaban mayor concentración de Ni en la superficie que en el interior de los Pellets de catalizador, el catalizador con 2% en Ni obtuvieron que la concentración en el interior de Ni era mayor que la superficial, también observaron que a medida que aumentaban el contenido de Ni la concentración del Pd en el interior de los pellets aumentaba tendiendo a igualar la concentración superficial. La menor actividad obtenida para el catalizador bimetálico con 1% en Ni fue asignada a especies electro deficientes de Pd ( $Pd^{n+}$ ) detectadas mediante XPS las cuales son menos activas que las de  $Pd^0$ . La igualdad de actividad entre los catalizadores 0% y 2% Ni es justificada debido a que la interacción Pd-Ni solo ocurre en partículas menores a 3nm, según el trabajo de Ponec et al.<sup>[47]</sup>. En este trabajo además los autores no solo justifican la falta de interacción debido al tamaño de las partículas si no que además a que el Ni se encuentra en el interior del Pellet. Además concluyen que debido a que el enlace S-Pd es covalente en el cual un electrón del Pd es transferido al átomo de S los catalizadores con mayor cantidad de especies  $Pd^{n+}$  serán más sulfuresistentes debido a que estas especies son dadoras de electrones más débiles que las especies  $Pd^0$ .

Fígoli et al.<sup>[48]</sup> estudiaron los efectos del agregado de Lantano a catalizadores de Pd/SiO<sub>2</sub> en la reacción de hidrogenación de estireno y sulfuresistencia a tiofeno. Observaron que la adición de La al catalizador de Pd/SiO<sub>2</sub> aumentaba la dispersión y la temperatura de reducción además tiene efectos sobre el estado electrónico del Pd. Las experiencias en las que



utilizaron el catalizador modificado con lantano presentaron mayor sulforesistencia, siendo la relación atómica La/Pd=2 la más efectiva. El aumento de la sulforesistencia no se debe a efectos electrónicos, si no que se debe a efectos de que el La juega un rol geométrico sobre las partículas de Pd<sup>0</sup>, evitando la hidrogenólisis del tiofeno.

L'Argentièrre et al.<sup>[49]</sup> estudiaron el efecto de adición de tungsteno en catalizadores de Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno y sulforesistencia ante el envenenamiento de tiofeno. Los catalizadores bimetalicos fueron preparados mediante co-impregnación de los catalizadores de Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con solución acuosa conteniendo W. Utilizaron como soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de cilindros. Los catalizadores bimetalicos fueron preparados a partir de soluciones de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.12WO<sub>3</sub> de manera de obtener catalizadores con relación atómica W/Pd=3,6 y 12 con 0,3% de contenido en Pd. El catalizador Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue calcinado en flujo de aire a 623 K y reducido en H<sub>2</sub> a 379 K, el catalizador bimetalico PdW/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue calcinado en flujo de aire a 823 K y reducido en H<sub>2</sub> a 379 K. La reacción la realizaron en un reactor batch agitado a una presión de H<sub>2</sub> de 2,2 MPa, 353 K, 700 rpm, una solución 5% v/v estireno en tolueno y envenenaron con 1000 y 2000 ppm de tiofeno. En las experiencias hallaron que la incorporación de W incrementa la actividad del catalizador siendo el óptimo para la relación W/Pd=6, el incremento de actividad no se debe a la actividad catalítica del W debido a que las experiencias con catalizadores W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dieron como resultado que no son activos para la hidrogenación de estireno. Utilizando XPS, y observando las energías de enlace de los orbitales Pd 3d<sub>5/2</sub> concluyen que existe una interacción Pd-W, esta interacción depende de la concentración de W, donde las energías de enlace crecían hasta pasar por un máximo en la relación W/Pd=6 y luego disminuían. Atribuyen el incremento en la actividad de los catalizadores bimetalicos a la formación de especies Pd-WO<sub>x</sub> las cuales serían más activas para la hidrogenación de estireno. Con respecto al envenenamiento el catalizador más sulforesistente fue el W/Pd=6, los estudios de

XPS de los catalizadores envenenados dieron que la relación atómica S/Pd era la más baja en este catalizador, con lo que concluyen que la adsorción del veneno sobre estas especies es más débil que sobre los catalizadores monometálicos de Pd.

L'Argentière et al.<sup>[50]</sup> estudiaron el efecto de la adición de Mn sobre catalizadores Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno y sulforesistencia ante el envenenamiento con tiofeno. Utilizaron como soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en pellets. La técnica utilizada para depositar el metal sobre el soporte fue impregnación por humedad incipiente. En primera instancia obtuvieron un catalizador monometálico 0,3% Pd preparado a partir de una solución acida de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se secó y calcinó, luego impregnaron con solución de Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> obteniendo catalizadores bimetalicos con 0,3% en Pd y 0,5, 1 y 2% de Mn. En las experiencias catalíticas utilizaron un reactor batch operando a 2,2 MPa, 353 K y 5% de estireno en tolueno. Las experiencias de envenenamiento se realizaron con una concentración de 100 ppm de tiofeno. En las experiencias sin tiofeno, el catalizador de Pd monometálico fue el más activo y selectivo (100%) los catalizadores 0,5 y 1 % en Mn presentaron menor actividad y selectividad mientras que el 2% en Mn presentó la misma actividad pero menor selectividad (98%). En las experiencias con tiofeno el catalizador más activo fue el de 1% en Mn mientras que el catalizador monometálico Pd y el de 2% en Mn presentaron el mismo comportamiento en actividad y selectividad. Empleando la técnica XPS estudiaron la relación atómica S/Pd, esta disminuye a mediada que aumenta el contenido de Mn siendo la más baja en el catalizador con 1% en Mn, el catalizador monometálico Pd y el de 2% en Mn presentaron los mismos valores. Mediante la misma técnica de análisis obtuvieron las relaciones atómicas Mn/Pd, Mn/Al y Pd/Al y las compararon con las obtenidas mediante análisis químico (concentración promedio de los elementos en el catalizador), concluyendo que los catalizadores monometálico de Pd y el de 2% en Mn poseen comportamientos similares debido a que en esa concentración el Mn migra hacia el interior del pellet (en esta

concentración no se detectó Mn sobre la superficie del pellet). Los catalizadores con 0,5 y 1% en Mn contienen especies electro deficientes  $Pd^{n+}$  las cuales son menos activas en la hidrogenación de estireno que las  $Pd^0$ . La presencia de  $Pd^{n+}$  sugiere una transferencia electrónica parcial del Pd al Mn. La sulfuresistencia de los catalizadores mejora en los catalizadores de 0,5 y 1 % en Mn debido a la presencia de estas especies electro deficientes ( $Pd^{n+}$ ) que son menores dadoras de electrones que la especie  $Pd^0$  con lo cual la interacción es menor con los átomos de S del veneno (Tiofeno).

Linjie Hu et al.<sup>[51,52]</sup> estudiaron la tioresistencia de catalizadores Pd-M/HY-  $Al_2O_3$  (M= Cr, W, La, Mn, Mo y Ag) en la reacción de hidrogenación de tolueno. A excepción de los catalizadores de bimetálicos de Pd-Cr y Pd-W todos los demás presentan menos actividad y tioresistencia que el catalizador monometálico de Pd. Como las mediciones de acidez aproximadamente fueron iguales para todos los catalizadores la diferencia de comportamiento se las asignan a una fuerte interacción del Pd con el segundo metal, esta interacción afecta notablemente las propiedades electrónicas del Pd.

Arcoya et al.<sup>[53]</sup> estudiaron la reacción de hidrogenación de o-xileno y los efectos del tiofeno sobre catalizadores de Pd/  $Al_2O_3$  y Ru/  $Al_2O_3$ . Observaron que el catalizador a base a Pd es más sulfuresistente que el de Ru, sugieren que la diferencia se puede deber a que el tiofeno se adsorbe de manera planar sobre los sitios metálicos de Pd mientras que en el Ru se adsorbe perpendicularmente a través del anclaje de un átomo de azufre.

Venezia et al.<sup>[54]</sup> evaluaron el comportamiento del catalizador bimetálico Au-Pd/ $SiO_2$ - $Al_2O_3$  en la hidrogenación de tolueno y naftaleno y su sulfuresistencia al dibenzotiofeno. Observaron que modificando la acidez mediante la relación de  $Al_2O_3$  afectaban las calidades de actividad y sulfuresistencia del catalizador. Concluyendo que para la serie de catalizadores que prepararon un aumento en la acidez de los soportes aumenta la interacción del metal con el soporte debido al carácter ácido tipo Bronsted (aceptor de electrones) del soporte. El

aumento en la acidez coincide con un aumento en la actividad catalítica y la sulforesistencia, aunque la capacidad de formación de coque fue similar sin importar la acidez de los mismos. Además observan un efecto positivo con el agregado de Au en la las propiedades de sulforesistencia.

Yang et al.<sup>[55]</sup> presentan mejoras en la sulforesistencia durante la hidrogenación de naftaleno en fase gas a través de un catalizador basado en el encapsulamiento de partículas de Pt dentro de zeolita NaA, esto lo lograron durante la síntesis de la zeolita y la apertura de los poros fue reducida por intercambio iónico de K y por deposición de vapor de tetraetil ortosilicato. El catalizador fue comparado con un catalizador sulforesistente preparado con Pt/Zeolita KA, Pt/Zeolita HY y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El catalizador con el platino encapsulado fue más sulforesistente al H<sub>2</sub>S esto se lo asignan a un efecto de forma del catalizador que no permite que el H<sub>2</sub>S envenene los sitios activos, sugiriendo que el hidrogeno migra y reacciona por el soporte a través del fenómeno de spillover.

Navarro et al.<sup>[56]</sup> estudiaron la tioresistencia de catalizadores de Pd, Pt y bimetálicos Pt-Pd soportados sobre SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación en fase gas de compuestos aromáticos. Encontraron que los catalizadores bimetálicos eran más activos que los monometálicos y además eran ampliamente más sulforesistentes. Mediante técnicas de caracterización (XPS, FTIR y TPR), obtuvieron que existe una fuerte interacción entre los metales en los catalizadores bimetálicos. Por lo tanto concluyen que la mayor performance y tioresistencia de los catalizadores bimetálicos se debe a pequeñas partículas de Pt electro deficientes soportadas sobre partículas de Pd más grandes.

Jongpatiwut et al.<sup>[57]</sup> estudiaron catalizadores bimetálicos Pt-Pd soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la influencia del fluor sobre la sulforesistencia y la hidrogenación en fase gas de tetralin y naftaleno. Observaron que el agregado de fluor al catalizador mejoraba su actividad y sulforesistencia. De manera interesante también notaron que el envenenamiento por

dibenzotiofeno se realizaba de forma reversible a bajas velocidades de alimentación y se volvía irreversible a altas velocidades. Con la temperatura notaron un efecto similar a temperatura menor de 503 K notaban que el proceso de envenenamiento era reversible y a mayores temperaturas se volvía irreversible encontrando mediante EXAFS que el catalizador bimetalico no promovido con fluor formaba enlaces Pt-S mientras que los promovidos con fluor no presentaban ese tipo de enlace.

Thomás et al.<sup>[58]</sup> estudiaron la diferencia en la actividad de hidrogenación de tolueno y su sulforesistencia a H<sub>2</sub>S de los metales Pd, Pt y bimetalicos de Pd-Pt soportados sobre zeolita FAU desaluminizada y sílice-alúmina amorfa. Para la preparación de los catalizadores utilizaron distintos precursores metálicos: Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. En este trabajo determinaron que a altas temperaturas (bajo cubrimiento de la superficie catalítica por H<sub>2</sub>S) el factor determinante en la actividad y sulforesistencia es la presencia de la aleación Pd-Pt, pero a bajas temperaturas (alto cubrimiento de la superficie catalítica por H<sub>2</sub>S) el factor determinante es la acidez del soporte, además no observaron que el precursor metálico afecte la actividad o sulforesistencia.

Yoshimura et al.<sup>[59]</sup> estudiaron la sulforesistencia de catalizadores bimetalicos Pt-Pd sobre una variedad de soportes en la reacción de hidrogenación de aromáticos e hidrodeshidrosulfurización en fase gas. Los materiales que emplearon como soporte fueron: zeolitas ácidas y no ácidas del tipo ultra estable del tipo Y (USY), SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Encontraron que el catalizador más sulforesistente fue el que tenía una relación metálica Pd/Pt de 4/1 soportados sobre la Zeolita USY. Este comportamiento se lo asignaron a la coexistencia de especies de Pd-Pt y PdS<sub>x</sub>-PtS<sub>x</sub>. Además obtuvieron que cuando la zeolita era modificada con especies básicas de Yb, esto contribuye a estabilizar las fases PdPt y PdS<sub>x</sub>-PtS<sub>x</sub> además evita la aglomeración de las partículas de Pd-Pt durante el tratamiento de hidrodeshidrosulfurización.

Apesteuguía et al.<sup>[60]</sup> encontraron que la adsorción de H<sub>2</sub>S sobre Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conteniendo Cl es menor debido a que los sitios ácidos de Lewis se encuentran cubiertos por Cl. Además observan que sobre el soporte solo, la adsorción de H<sub>2</sub>S es mayor adjudicando este comportamiento a enlaces de hidrógeno entre el H<sub>2</sub>S y la superficie de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reyes et al.<sup>[61]</sup> estudiaron las cualidades de distintos precursores y distintos soportes en catalizadores de Pt en la hidrogenación de tolueno y su sulforesistencia. Los catalizadores fueron preparados mediante la técnica de impregnación por humedad incipiente utilizando como precursores metálicos PdCl<sub>2</sub> y acetilacetonato de Pd, la carga metálica fue del 1% wt Pt. Los soportes utilizados fueron: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>. Las experiencias de hidrogenación las realizaron en un reactor microcatalítico de lecho fijo a presión atmosférica y una temperatura entre 373 y 393 K. Mediante XPS determinaron que en todos los catalizadores el metal se encontraba como Pt<sup>0</sup> y los catalizadores en base al precursor clorado presentaban mayor acidez, explicado a partir del Cl residual presente en estas muestras. No existe una gran diferencia de actividad entre los distintos soportes pero en los catalizadores en base a acetilacetonato de paladio muestran mejor actividad y sulforesistencia. Observan una fuerte desactivación irreversible, debido al H<sub>2</sub>S que queda irreversiblemente adsorbido sobre los sitios metálicos, proveniente de la hidrogenólisis del tiofeno en las condiciones de reacción.

Ting-Chia Huang et al.<sup>[62]</sup> estudiaron la tioresistencia de catalizadores de Pt y Pd soportados sobre alúmina conteniendo boro en la reacción de hidrogenación de naftaleno. Observaron que los catalizadores de Pt a medida que más boro tienen mayor su acidez coincidiendo con su mayor actividad y sulforesistencia, aunque observaron también que los catalizadores que tienen boro tienen un perfil más uniforme de metal dentro del pellet mientras los que no contienen boro tienen un perfil de metal tipo egg-white. En los catalizadores de Pd se observó el mismo comportamiento que para los de Pt salvo que la actividad y sulforesistencia era menor a estos. Con respecto a la temperatura observaron que

al aumentar la temperatura de reacción aumentaba la sulforesistencia, esto coincide con los resultados de otros autores<sup>[63, 64]</sup>.

### **III.1.3. Información Proveniente de Patentes**

En esta sección se menciona la bibliografía más relevante para el tema en interés que se encuentra en este medio de divulgación del conocimiento.

Siqin<sup>[65]</sup> utilizó catalizadores de Pd soportado sobre mezcla de  $\alpha$  y  $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  dopado con tierras alcalinas y metales alcalinos en la hidrogenación de naftas de pirólisis. Sugiere que este catalizador es más estable química y térmicamente y produce menos coque que los industriales, prolongando los ciclos de vida del catalizador. Estos catalizadores no fueron probados en la presencia de compuestos envenenantes. Vicari<sup>[66]</sup> utilizó catalizadores metálicos del grupo VIII, para la hidrogenación de olefinas entre  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{20}$  en fase gas. Shyr<sup>[67]</sup> utilizó catalizadores de Ni, Cu o Pd soportados sobre sílica para la hidrogenación de polímeros insaturados, el polímero es primero diluido en un solvente y luego pasa a través de un reactor de lecho fijo. Bobsein<sup>[68]</sup> utilizó catalizadores que contienen tres especies, primero platino o paladio, segundo un metal alcalino o alcalino terroso y tercero un soporte que puede ser alúmina, sílice o alúmina-sílice. Este catalizador es utilizado para la reducción del grado de insaturación de polímeros, como ser estireno-butadieno.

Para la hidrogenación de compuestos acetilénicos y olefínicos, Gartside<sup>[69]</sup> utilizó catalizadores de Pd con metales del grupo IB sobre diferentes soportes inorgánicos de baja área específica para la hidrogenación de olefinas y diolefinas. Ryu<sup>[70]</sup> utilizó catalizadores con Pd, Pt, Ir, Ru, Co y Ni en conjunto con Ag, Zn y Bi soportado sobre materiales de elevada porosidad. Liu X<sup>[71]</sup> utilizó Pd soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde el metal en solución fue

depositado por medio de un atomizador. Cheung<sup>[72]</sup> utilizó Pd tratado con una sal de ioduro de potasio y de esa manera logró reducir la formación de productos pesados. Gubitosa<sup>[73]</sup> utilizó catalizador de Pd-Cu-K soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ryu<sup>[74, 75]</sup> utilizó Ni con adición de Cu, Re, Pd, Zn, Mg, Mo, Ca y Bi para mejorar la actividad catalítica y la estabilidad. Moliner<sup>[76]</sup> utilizó tres constituyentes en su catalizador; como primer constituyente Ni o Pt, segundo metales del grupo 1 o 10 y como tercero metales del grupo 11 y 12 soportados sobre alúmina además menciona que son mejores formadores de goma que los catalizadores de Pd. Kitamura<sup>[77]</sup> presentaron un catalizador de Pd con estructura predominantemente (100) y (110) soportado sobre alúmina, en su descargo dicen que esto genera dos picos de desorción de hidrógeno dependiendo de la temperatura, el primero de baja temperatura se encuentra entre 313 a 363 K y el segundo entre 393 a 443 K lo cual lo relacionan con la baja generación de depósito carbonoso sobre el catalizador. Long<sup>[78]</sup> utilizó catalizadores de Ni-Mo-W soportados sobre  $\gamma$ -alúmina,  $\eta$ -alúmina,  $\theta$ -alúmina,  $\delta$ -alúmina y  $\chi$ -alúmina, estos catalizadores son más activos que los tradicionales. Van Beek<sup>[78]</sup> elabora un catalizador de Ni entre 1 y 40% en peso del metal soportado sobre alúmina para reacciones de hidrogenación de olefinas. Himelfarb<sup>[80]</sup> modificó las condiciones de proceso, temperatura, presión y flujo de alimentación para prolongar la vida útil al envenenamiento por compuestos tiofénicos de los catalizadores de Ni soportados. Wright<sup>[81]</sup> realizó tratamientos sucesivos a alta temperatura de reducción y oxidación sobre catalizadores bimetálicos soportados de, MoNi, NbNi, MnNi, AlNi, TiNi, TiPt, ZrPt, de esta manera aumentan la sulfuresistencia de los catalizadores. En EP1331033<sup>[82]</sup> obtuvieron catalizadores de partículas esféricas mediante el uso de polisacáridos durante la preparación de los catalizadores, los metales empleados son Fe, Ni, Cu, Zn y utilizan como agentes dopantes Mg, Ca, Mn, Mo, Cr, Fe or Zn. Iki<sup>[83]</sup> preparó un catalizador con soporte inorgánico en base a óxido de aluminio, fósforo y silicio, sobre este soportan un metal del grupo VIII y uno del grupo VI, obteniendo mayores tasas de



hidrogenación. Blankenship<sup>[84]</sup> elaboró un catalizador de Pd conteniendo otro metal del grupo IB y utilizan un soporte de baja área.

Degnan<sup>[85]</sup> utilizó metales Pt, Pd, Rh e Ir soportado para reducir el nivel de instauración de olefinas presente en lubricantes, sobre todo en los sintéticos.

En los trabajos de Larson<sup>[86]</sup> y Birkenstock<sup>[87]</sup> se presentan métodos de elaboración para obtener catalizadores Nikel-Raney, utilizados para la hidrogenación de olefinas. Mu<sup>[88]</sup> prepara un catalizador amorfo, principalmente a base de Ni (entre 60 y 98%) y Fe (entre 0 y 20%), utilizando otro metal como dopante, como ser: Cr, Co, Mo, Mn, W y Al.

Los trabajos de Yu<sup>[89]</sup>, Kittrell<sup>[90]</sup>, Seamans<sup>[91-94]</sup>, de Jong<sup>[95]</sup> y Kukes<sup>[96]</sup> muestran procesos de pasivación con compuestos sulfurados o presulfurización de catalizadores metálicos del grupo VIII o VIB soportados sobre, alúmina, sílice, alúmina-sílice, zeolita u otro soporte inorgánico. Los procesos que utilizaron fueron: impregnación sobre los catalizadores metálicos u óxidos de los mismos de moléculas que contienen azufre en su estructura como ser: H<sub>2</sub>S, RSH, R-S-R o R-S<sub>x</sub>-R donde R es una cadena carbonada y x la cantidad de átomo de azufre que se repite, los procesos utilizados para su impregnación son en fase gas, líquida o por sublimación. Estos tratamientos en algunos casos mejoran la actividad, disminuyen la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador, aumenta su estabilidad, reduce la temperatura de reducción o alarga la vida útil de los catalizadores.

Antonio Barrio Calle<sup>[97]</sup>, Ramezani<sup>[98]</sup>, Yoshikawa<sup>[99]</sup>, Takaya<sup>[100, 101]</sup>, Kishimoto<sup>[102]</sup>, Marks<sup>[103]</sup> y Sayo<sup>[104]</sup> utilizaron catalizadores complejos para la hidrogenación de olefinas de forma homogénea, estos catalizadores también son utilizados para la reducción de la insaturación de algunas gomas y polímeros.

## III.2. CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup>"Fluid Catalytic Cracking Handbook", R. Sadeghbeigi, Gulf Publishing Company, Houston Texas, 2000.
- <sup>2</sup>"From Hydrocarbon to Petrochemicals", L.F. Hatch y S. Matar, Gulf Publishing Company, Texas, 1981.
- <sup>3</sup>"Petrochemical Processes. Technical and Economic Characteristics. Synthesis-Gas Derivatives and Major Hydrocarbons (Vol 1)"; A. Chauvel y G. Lefebvre (Eds), Éditions Technip, Paris, 1989.
- <sup>4</sup>"Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 27). Catalytic Hydrogenation ", L. Červený (Ed), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986.
- <sup>5</sup>D. E. Grove. *Platinum Metals Rev.* 47(1) (2003) 44.
- <sup>6</sup>J. Dunleavy. *Platinum Metals Rev.* 50(2) (2006) 110.
- <sup>7</sup>B.W. Hoffer, R.L.C Bonn . A.D. van Langeveld, C. Griffiths, C.M. Lok y L.A. Moulijn; *Fuel.* 83 ( 2004) 1.
- <sup>8</sup>K.H. Bourne, P.D. Holmes y R.C. Pitketly, *Proc. Int. Congress in Catalysis.* 2 (1965) 1400.
- <sup>9</sup>Patente US4097370; W. Krönig, A. Meckelburg y B. Schlepplinghoff, 1961.
- <sup>10</sup>"Preparation of Catalysts I, Proc. 1st Int. Symp. On de Scientific Preparation of heterogeneous Catalysts", B. Delmon, P. Jacobs y G. Poncelet (Eds), J. Cosyns, M.T. Chenebaux, J.F. Le Page y R. Montarnal (Autores), Elsevier, Amsterdam, Pag: 459-472, 1976.
- <sup>11</sup>T.A. Nijhuis, F.M. Dautzenberg y J.A. Moulijn; *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 1113.
- <sup>12</sup>H.A. Smits, J.A. Moulijn, W.Ch. Glasz y A. Stankiewicz; *React. Kinet. Catal. Lett.* 60(2) (1997) 351.
- <sup>13</sup>S. David Jackson, Lindsay y A. Shaw; *Appl. Catal. A: General.* 134 (1996) 91.
- <sup>14</sup>Patente US6673237B2; W. Liu. Corning Incorporated. 2004.
- <sup>15</sup>J. Sepúlveda y N.S. Fígoli; *React. Kinet. Catal. Lett.* 53 (1994) 155.
- <sup>16</sup>S. Hub, L Hilaire y R. Touroude, *Appl. Catal.* 36 (1988) 307.
- <sup>17</sup>A.A. Andreev, M.N. Vassileva, K.K Tenchev, D.M. Shopov y G.A. Savelieva; *React. Kinet. Catal. Lett.* 23 (1983) 381.
- <sup>18</sup>E.E. Gonzo y M.J. Boudart; *J. Catal.* 30 (1973) 146.
- <sup>19</sup>D. Duca, L.F. Liotta y G. Daganello; *J. Catal.* 154 (1995) 69.
- <sup>20</sup>S.D. Jackson y L.A. Shaw; *Appl. Catal. A: General.* 134 (1996) 91.
- <sup>21</sup>U.R. Pillai y E. Sahle-Demessie; *J. Mol. Catal.* 222 (2004) 153.
- <sup>22</sup>B.A. Wilhite, M.J. McCready y A. Varma; *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 3345.
- <sup>23</sup>W-H. Leung, H. Zheng, J. L.C. Chim, J. Chan, W-T. Wong y I.D. Williams; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 423.
- <sup>24</sup>V.I. Pârvulescu, V. Pârvulescu, D. Macovei y L. Frunza; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93(9) (1997) 1827.
- <sup>25</sup>V.I. Pârvulescu, G. Filoti, Viorica Pârvulescu, N. Grecu, E. Angelescu y I.V. Nicolescu; *J. Mol. Catal.* 89 (1994) 267.

- <sup>26</sup>S. Damyanova, L. Daza y J.L.G. Fierro; *J. Catal.* 159 (1996) 150.
- <sup>27</sup>B.W. Hoffer, R.L.C Bonné. A.D. van Langeveld, C. Griffiths, C.M. Lok y L.A. Moulijn; *Fuel.* 83 (2004) 1.
- <sup>28</sup>C. Merckle, S. Haubrich y J. Blümel; *J. Org. Chem.* 627 (2001) 44.
- <sup>29</sup>B. Punji, J.T. Mague y M.S. Balakrishna; *J. Organ. Chem.* 691 (2006) 4265.
- <sup>30</sup>D. Zhao, P.J. Dyson, G. Laurency y J.S. McIndoe; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 214 (2004) 19.
- <sup>31</sup>R.A. Sanchez-Delgado, A. Andriollo, José Puga y G. Martín; *Inorg. Chem.* 26, (1987) 1867.
- <sup>32</sup>J.P. Másson, A.A. Bahoun, M.T. Youinou y J.A. Osborn; *C.R. Chimie.* 5 (2002) 303.
- <sup>33</sup>P. Merécot, E. Paraíso, J.M. Dumás y J. Barbier; *Appl. Cat. A: General.* 80 (1992) 79.
- <sup>34</sup>P.C. L'Argentièrre y N.S. Fígoli; *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 69 (1997) 261.
- <sup>35</sup>P. Alphonse, F. Moyen, D. Galletti y P. Mauret; *J. Chim. Phys.* 89 (1992) 2029.
- <sup>36</sup>B. Pawelec, P. Castaño, J.M. Arandes, J. Bilbao, S. Tomás, M.A. Peña y J.L.G. Fierro; *Appl. Cat. A: General.* 317 (2007) 20.
- <sup>37</sup>L.A. Arrua, B.J. McCoy y J.M. Smith; *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1050.
- <sup>38</sup>N.S. Fígoli y P.C. L'Argentièrre; *Cat. Today.* 5 (1989) 403.
- <sup>39</sup>A. Arcoya, X.L. Seoane. N.S. Fígoli y P.C. L'Argentièrre; *Appl. Catal.* 62 (1990) 35.
- <sup>40</sup>X.L. Seoane, P.C. L'Argentièrre, N.S. Fígolic y A. Arcoya ; *Cat. Lett.* 16 (1992) 137.
- <sup>41</sup>P.C. L'Argentièrre y N.S. Fígoli; *Appl. Catal.* 61 (1990) 275.
- <sup>42</sup>P.G. Menon y J. Prasad; *Preprints 6th Int. Congress on catalysis, London, 1976, paper B-45.*
- <sup>43</sup>N.S. Fígoli y P.C. L'Argentièrre ; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 122 (1997) 141.
- <sup>44</sup>P.C. L'Argentièrre y N.S. Fígoli ; *React. Kinet. Catal. Lett.* 64(2) (1998) 221.
- <sup>45</sup>N.T. Kulishkin y A.V. Máshkina; *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 1, (1991) 41.
- <sup>46</sup>P.C. L'Argentièrre, M.M. Cañon y N.S. Fígoli; *Appl. Surf. Sci.* 68 (1993) 41.
- <sup>47</sup>"Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 11). Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis", V. Ponc (Autor), B. Imelik (Ed), Elsevier, Amsterdam, Pag 63, 1982.
- <sup>48</sup>N.S. Fígoli, P.C. L'Argentièrre, A. Arcoya y X.L. Seoane ; *J. Catal.* 155 (1995) 95.
- <sup>49</sup>P.C. L'Argentièrre y N.S. Fígoli; *Cat. Lett.* 53 (1998) 149.
- <sup>50</sup>P.C. L'Argentièrre, M.G. Cañon y N.S. Fígoli; *App. Surf. Sci.* 89 (1995) 63.
- <sup>51</sup>L. Hu, G. Xia, L. Qu, C. Li, Q. Xin y D. Li; *J. Mol. Catal.* 171 (2001) 169.
- <sup>52</sup>L. Hu, G. Xia, L. Qu, M. Li, C. Li, Q. Xin y D. Li; *J. Catal.* 202 (2001) 220.
- <sup>53</sup>A. Arcoya, X.L. Seoane y L.M Gómez-Sainero; *Appl. Surf. Sci.* 211 (2003) 341.
- <sup>54</sup>A.M. Venezia, V. La Parola, B. Pawelec y J.L.G. Fierro; *Appl. Catal. A: Gen.* 264 (2004) 43.
- <sup>55</sup>H. Yang, H. Chen, J. Chen, O. Omotoso y Z. Ring; *J. Catal.* 243 (2006) 36.
- <sup>56</sup>R.M. Navarro, B. Pawelwc, J.M.Trejo, R. Mariscal y J.L. Fierro; *J. Catal.* 189 (2000) 184.
- <sup>57</sup>S. Jongpatiwut, Z. Li, D.E. Resaco, W.E. Alvarez, E.L. Sughrue y G.W. Dodwell; *Appl. Cat. A: General.* 262 (2004) 241.
- <sup>58</sup>K. Tomás, C. Binet, T. Chevreau, D. Cornet y J.P. Gilson; *J. Catal.* 212 (2002) 63.
- <sup>59</sup>Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, H. Harada, Y. Ichihashi, K.K. Bando, H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita y T. Kameoka; *Appl. Cat. A: General.* 322 (2007) 152.
- <sup>60</sup>C.R. Apesteguía, S.M. Trevizán, T.F. Garetto J.F. Plaza de los Reyes y J.M. Parera; *React. Kinet. Catal. Lett.* 20 (1982) 1.

- <sup>61</sup>P. Reyes, G. Pecchi, M. Morales y J.L.G. Fierro; *Appl. Catal. A: General.* 163 (1997) 145.
- <sup>62</sup>T-C Huang y B-C Kang; *J. Mol. Catal.* 103 (1995)163.
- <sup>63</sup>Y. Berthier, M. Perdereau y J. Oudar; *Surf. Sci.* 36 (1973) 225.
- <sup>64</sup>W. Heegemann, K.H. Meister, E. Brchtold y K. Hayek; *Surf. Sci.* 49 (1975) 161.
- <sup>65</sup>Patente US6575586B2; S. Li, Petrochina Company Limited. 2003.
- <sup>66</sup>Patente US6037510; M. Vicari; BASF Aktiengesellschaft. 2000.
- <sup>67</sup>Patente US4629767; Y-S Shyr, Phillips Petroleum Co. 1986.
- <sup>68</sup>Patente US4560817; R. Bobsein, Phillips Petroleum Company. 1985.
- <sup>69</sup>Patente US7301062; R. Gartside, ABB Lummus Global Inc. 2007.
- <sup>70</sup>Patente US7288686; J.R. Yong, Catalytic Distillation Technologies. 2007.
- <sup>71</sup>Patente US4762956; L.X. Xin. Beijing Research Inst of Chemi. 1988.
- <sup>72</sup>Patente US5866735; T-T Cheung, Phillips Petroleum Company. 1999.
- <sup>73</sup>Patente EP0567198; G. Gubitosa, Mini. Ricerca Scient Tecnolog. 1996.
- <sup>74</sup>Patente US7196035; J.Y. Ryu, Catalytic Distillation Technologies. 2007.
- <sup>75</sup>Patente US7022645; J.Y. Ryu, Catalytic Distillation Technologies. 2006.
- <sup>76</sup>Patente US7153807; M. Molinier, Exxon Mobil Chemical Patents Inc. 2006.
- <sup>77</sup>Patente US6084140; T. Kitamura, Sud-Chemie Nissan Catalyst, Inc. 2000.
- <sup>78</sup>Patente EP1880760; X. Long, China Petroleum & Chemical Corporation. 2008.
- <sup>79</sup>Patente US4920089; V. Beek; P. Wilhelmus, Unilever Patent Holdings B.V. 1990.
- <sup>80</sup>Patente US7230148; P.B. Himelfarb, Shell Oil Co. 2007.
- <sup>81</sup>Patente US5081083; R.B. Wright, The United States of America as represented by the Secretary of the Department of Energy, Washington D.C. 1992.
- <sup>82</sup>Patente EP1331033; B.V. Maatschappij, Shell Internationale. 2003.
- <sup>83</sup>Patente EP1772189; H. Iki, Nippon Oil Corporation. 2007.
- <sup>84</sup>Patente EP1773487; S.A. Blankenship, Sud-Chemie, Inc. 2006.
- <sup>85</sup>Patente US5573657; T.F. Degnan, Mobil Oil Corporation. 1996.
- <sup>86</sup>Patente US3839011; J. Larson, The International Nickel Company, Inc. 1974.
- <sup>87</sup>Patente US5090997; U. Birkenstock, Bayer Aktiengesellschaft. 1992.
- <sup>88</sup>Patente US6368996; X. Mu, China Petroleum Corporation. 2002.
- <sup>89</sup>Patente US6365542; S. Yu, China Petrochemical Corporation and Research Institute of Petroleum Processing. 2002.
- <sup>90</sup>Patente US4089930; J.R. Kittrell, New England Power Service Company. 1978.
- <sup>91</sup>Patente EP0359356; J.D. Seamans, CRI Ventures Inc. 1992.
- <sup>92</sup>Patente US5215954; J.D. Seamans, CRI International, Inc. 1993.
- <sup>93</sup>Patente US5681787; J.D. Seamans, CRI International, Inc. 1997.
- <sup>94</sup>Patente US4943547; J.D. Seamans, CRI International, Inc. 1990.
- <sup>95</sup>Patente US5139990; J.I. de Jong, Akzo NV. 1992.
- <sup>96</sup>Patente US4814315; S.G. Kukes, Phillips Petroleum Company. 1989.
- <sup>97</sup>Patente US5321175; J.A. B.Calle,. Repsol Quimica S.A. 1994.
- <sup>98</sup>Patente US5254714; M. Ramezani, Ethyl Corporation. 1993.
- <sup>99</sup>Patente US4691037; S. Yoshikawa, Takasago Perfumery Co., Ltd. 1987.

<sup>100</sup>Patente US4739084; H. Takaya, Takasago Perfumery Co., Ltd. 1988.

<sup>101</sup>Patente US4739085; H. Takaya, Takasago Perfumery Co., Ltd. 1988.

<sup>102</sup>Patente US4673714; Y. Kishimoto, Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha. 1987.

<sup>103</sup>Patente US4668773; T.J. Marks, Northwestern University. 1987.

<sup>104</sup>Patente US4766227; N. Sayo, Takasago International Corporation. 1988.

# *Capítulo IV*

## **EXPERIENCIAS DE CARACTERIZACIÓN**

---

## **IV.1. CONSIDERACIONES DE LOS CATALIZADORES UTILIZADOS**

En esta sección se realizará una breve descripción de las principales pautas consideradas en el diseño y preparación de los catalizadores, como ser: elección de los soportes empleados, técnica de deposición de las especies activas sobre el soporte y tratamientos térmicos.

También se presentan todos los catalizadores empleados con sus respectivos contenidos metálicos teóricos y reales además de la denominación de los mismos empleada en la escritura de la tesis, con la finalidad de facilitar la comprensión de los resultados.

### ***IV.1.1. Elección de los metales***

Para la elección de los metales utilizados en los catalizadores se tuvo en cuenta una serie de factores como el comportamiento de los mismos en las reacciones de hidrogenación de olefinas, diolefinas y de dobles ligaduras exocíclicas, como así también el comportamiento hacia los compuestos potencialmente venenosos presentes en las corrientes industriales provenientes de los cortes de petróleo. Otro factor que se consideró cuando se seleccionaron los metales fue el precio internacional y su proyección en el tiempo, como se puede observar en el Capítulo I.

Es interesante resaltar que tanto la hidrogenación de los enlaces vinílicos como la del anillo aromático del reactivo o del solvente, no están limitados termodinámicamente en las condiciones de reacción empleadas; es importante recordar que un catalizador no puede realizar una reacción que no sea termodinámicamente posible. El catalizador actúa afectando

la velocidad de reacción, energía de activación y naturaleza de las especies intermedias o de transición.

Luego de un intensivo análisis bibliográfico en donde se tuvo en cuenta las características y condiciones de reacción, se seleccionaron los metales utilizados para la elaboración de los catalizadores los cuales fueron: paladio, platino, rodio, rutenio y níquel.

Durante la búsqueda de información se observó que las sales precursoras de los metales tienen una incidencia sobre las propiedades finales del catalizador, tales como la dispersión, superficie específica, tamaño del volumen de poro, etc. Como el objetivo de esta tesis no sólo es evaluar la incidencia del metal sino también la del precursor utilizado, se eligieron precursores metálicos de distinta naturaleza para la preparación de las soluciones de impregnación.

De manera conjunta con la selección de los metales se realizó la de los soportes. Los soportes fueron elegidos teniendo en cuenta que muchas veces las propiedades de los catalizadores dependen de la interacción que presenta el metal con la superficie o grupos superficiales de los mismos.

Para los ensayos catalíticos iniciales y como patrón de comparación de los resultados se utilizaron catalizadores comerciales a base de Pd de las marcas Axens y ENGELHARD.

#### ***IV.1.2. Elección de la carga metálica***

Los términos “carga metálica” o “contenido metálico” en la tesis se utilizaron indistintamente para hacer referencia a la cantidad de metal activo que posee el catalizador generalmente expresado como porcentaje en masa. El contenido metálico es un factor muy importante a tener en cuenta en los catalizadores, no sólo por la condición de su



comportamiento durante las reacciones y propiedades físicas, sino también por la incidencia en el precio final de los mismos, lo que se puede observar directamente reflejado en el valor de los productos finales en los que estuvieron involucrados; es decir, cuanto menor sea el costo del catalizador, se tendrá un producto o proceso más económico y como consecuencia más competitivo en el mercado.

Los catalizadores de bajo contenido metálico presentan una ventaja económica pero conllevan el problema de que muchas técnicas de caracterización no son lo suficientemente sensibles para permitir obtener información confiable de las propiedades químicas del mismo, complicando la interpretación de los resultados obtenidos.

En el presente trabajo de tesis y en función de los objetivos, se ajustaron las condiciones de preparación de los catalizadores para obtener distintas cargas metálicas; comprendidas entre 0,06 y 1,60 % w.

#### ***IV.1.3. Elección del soporte***

Los catalizadores metálicos soportados representan la mayor parte de los catalizadores utilizados industrialmente además de ser los de mayor importancia económica<sup>[1]</sup>. Los catalizadores soportados utilizados en reacciones heterogéneas son elaborados depositando una pequeña porción de especie catalíticamente activa, sobre una superficie porosa generalmente inerte también conocida como soporte. Los soportes poseen una variedad de formas como ser: pellet, anillos, extrudados, en polvo, etc. y son los encargados de dar la forma al catalizador. En la Tabla IV.1 se presentan soportes comúnmente utilizados para la elaboración de los catalizadores.

Algunas ventajas de usar catalizadores soportados son:

- *Los costos:* generalmente el componente activo de los catalizadores soportados son metales muy costosos, por lo que se trata de soportar la especie activa de manera de obtener una gran dispersión del metal sobre la superficie, representando el metal una pequeña fracción del catalizador. Esta es una manera práctica de incrementar la superficie de sitios activos por masa de catalizador.
- *Actividad:* generalmente presentan elevada actividad, disminuyen los tiempos de operación y aumenta la tasa de producción.
- *Selectividad:* facilitan la obtención de máximos rendimientos, eliminación de productos indeseados y disminuyen los costos de purificación de los productos. Este parámetro es de prioridad para el desarrollo de los catalizadores.
- *Regeneración:* colabora a que los costos del proceso sean bajos.

**Tabla IV.1:** Principales soportes usados en catalizadores y sus aplicaciones<sup>[1]</sup>.

SopORTE	Sup. Especifica [m <sup>2</sup> /g]	Usos
<b>Alumina</b>		
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	160-300	Craqueo, hidrogenación, deshidrogenación, metastasis
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-10	Hidrogenación selectiva de acetileno, oxidación selectiva
<b>Aluminosilicato</b>	> 180	Reacciones de craqueo, deshidratación, isomerización, amino oxidación
<b>Silica SiO<sub>2</sub></b>	200-1000	Polimerización, hidrogenación, oxidación, reducción de NO <sub>x</sub>
<b>Titania TiO<sub>2</sub></b>	40-200	Oxidación, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> oxidación selectiva
<b>Carbón activado</b>	600-1200	Vinilación con acetileno, hidrogenación selectiva con metales nobles (química fina)
<b>Cerámica de corundum</b>	0,5-1	Oxidación selectiva
<b>Tierra de diatomea</b>	>200	Hidrogenación
<b>Clays</b>	50-300	Hidrogenación, condensación
<b>Zeolitas</b>	300-600	Procesos de refinación, catálisis bi-funcional, síntesis orgánica
<b>Cordenita monolítica</b>		SopORTE mecánico para catalizadores de automóviles

Algunas de las funciones del soporte son: fijar el componente activo, formación de partículas altamente dispersas, estabilización de los componentes activos y aumentar la superficie específica de la especie activa.

Numerosas consideraciones en la naturaleza física y química de los materiales utilizados como soporte deben ser tenidas en cuenta al momento de la elaboración de los catalizadores. Algunas de estas consideraciones más importantes se presentan en la Tabla IV.2.

**Tabla IV.2:** Pautas de selección para la elaboración de catalizadores<sup>[2]</sup>.

Aspectos físicos	Aspectos químicos
Área superficial específica (actividad y distribución de compuestos activos).	Actividad específica (adaptación a la evolución del calor).
Porosidad (fenómenos de transporte de materia y calor).	Interacción con los compuestos activos (selectividad; catalizadores bi-funcionales).
Forma y tamaño de partícula (difusión en los poros, caída de presión).	Desactivación catalítica (estabilización, sinterización y desactivación).
Estabilidad mecánica (abrasión y durabilidad)	Que no interaccione con los reactivos o solventes.
Estabilidad térmica (tiempo de vida útil y regeneración).	
Densidad (cantidad de componente activo contenido por unidad de volumen de reactor).	
Dilución de fase muy activa (evolución de calor y capacidad para evitar hot spots).	
Recuperación (filtración y recuperación del catalizador).	

En los catalizadores de metales soportados, el soporte no solo asegura una elevada dispersión del metal sino que también puede existir interacción entre el soporte y el metal ocasionada por varios efectos físicos y químicos que pueden llegar a influir en el desempeño del catalizador. Estos efectos pueden estar dados por:

- Efectos electrónicos.
- Fuerzas adhesivas de interacción (fuerzas de van der Waals).
- Formación de especies reducidas del soporte sobre la superficie del metal.
- Formación de nuevas fases en la superficie del catalizador.

En base a lo explicado en esta sección se decidió utilizar para la elaboración de los catalizadores metálicos un soporte de naturaleza inorgánica sobre el que se posee amplia información, un soporte de naturaleza totalmente orgánica y un soporte mixto (de propia autoría) compuesto de manera conjunta por elementos de naturaleza orgánica e inorgánica.

Como soporte se utilizaron: a) inorgánico:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CK300 (confirmada la fase por medio de difracción de rayos X), b) orgánico: carbón activado RX-3 EXTRA, provisto por la empresa NORIT, y c) dos compuestos mixtos de polímeros y alúmina (Composites), elaborados durante el desarrollo de la presente tesis y denominados BTAI y UTAI; los detalles de preparación se encuentran descriptos en la Sección Experimental (Capítulo II).

#### **IV.1.4. Preparación y contenido metálico de los catalizadores**

Todos los catalizadores fueron preparados utilizando el método de impregnación por humedad incipiente, utilizándose una solución de concentración conocida de la especie metálica activa. En la Tabla IV.3 se presenta la denominación de los catalizadores empleados en la redacción de la tesis, el precursor utilizado para la preparación, la carga teórica ( $C_p^{Teo}$ ) y real ( $C_p^{Real}$ ) de metal determinada mediante espectroscopía de absorción atómica (EAA), salvo para el rutenio que se determinó por titulación complejométrica.

Todos los soportes impregnados fueron secados en estufa a 373 K durante 24 h. Los catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> luego de ser secados fueron separados en dos partes, una se almacenó en desecador y la restante fue calcinada en flujo de aire con un caudal de 100 cm<sup>3</sup>/min durante 3 h a una temperatura de 773 K y luego almacenadas en desecador.

**Tabla IV.3:** Denominación y contenido metálico teórico y real de los catalizadores elaborados durante el presente trabajo de tesis.

Catalizador	Soporte	Forma	Precursor	$C_p^{Teo}$	$C_p^{Real}$
				[g metal/100 g cat]	[g metal/100 g cat]
<b>PdNAI0,06</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-80 mesh	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,062	n/d
<b>PdCIAI0,06</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-80 mesh	PdCl <sub>2</sub>	0,062	n/d
<b>PtCIAI0,06</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-80 mesh	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,063	n/d
<b>RhCIAI0,06</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-80 mesh	RhCl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	0,058	n/d
<b>RuCIAI0,06</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-80 mesh	RuCl <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O	0,059	n/d
<b>RuCAI0,06</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-80 mesh	RuC <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub>	0,057	n/d
<b>PdNAI0,35</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-80 mesh	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,33	0,31
<b>PdCIAI0,35</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-80 mesh	PdCl <sub>2</sub>	0,35	0,34
<b>PtCIAI0,35</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-80 mesh	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,35	0,33
<b>RhCIAI0,35</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-80 mesh	RhCl <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	0,35	0,32
<b>RuCIAI0,35</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-80 mesh	RuCl <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O	0,34	0,30
<b>RuCAI0,35</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-80 mesh	RuC <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>6</sub>	0,34	0,29
<b>PdNAI1,3</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pellet	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1,32	1,29
<b>PdCIAI1,3</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pellet	PdCl <sub>2</sub>	1,34	1,31
<b>PtCIAI1,3</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pellet	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1,32	1,24
<b>RuCIAI1,3</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pellet	RuCl <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O	1,29	1,15
<b>NiNAI1,3</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pellet	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,29	n/d
<b>NiCIAI1,3</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pellet	NiCl <sub>2</sub>	1,29	n/d
<b>NiNAI10</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pellet	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,95	n/d
<b>NiCIAI11</b>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pellet	NiCl <sub>2</sub>	10,93	n/d
<b>PdNRX</b>	RX3	Pellet	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1,38	1,08
<b>PdCIRX</b>	RX3	Pellet	PdCl <sub>2</sub>	1,62	1,61
<b>PtCIRX</b>	RX3	Pellet	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1,71	1,70
<b>RuCIRX</b>	RX3	Pellet	RuCl <sub>3</sub> . H <sub>2</sub> O	1,28	1,24
<b>NiNRX</b>	RX3	Pellet	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,95	n/d
<b>NiCIRX</b>	RX3	Pellet	NiCl <sub>2</sub>	11,49	n/d
<b>PdBTAI1,2</b>	BTAI	Pellet	PdCl <sub>2</sub>	1,37	1,03
<b>PdUTAI1,2</b>	UTAI	Pellet	PdCl <sub>2</sub>	1,36	1,22
<b>PdBTAI0,3</b>	BTAI	Pellet	PdCl <sub>2</sub>	0,41	0,27
<b>PdUTAI0,3</b>	UTAI	Pellet	PdCl <sub>2</sub>	0,41	0,25

## IV.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

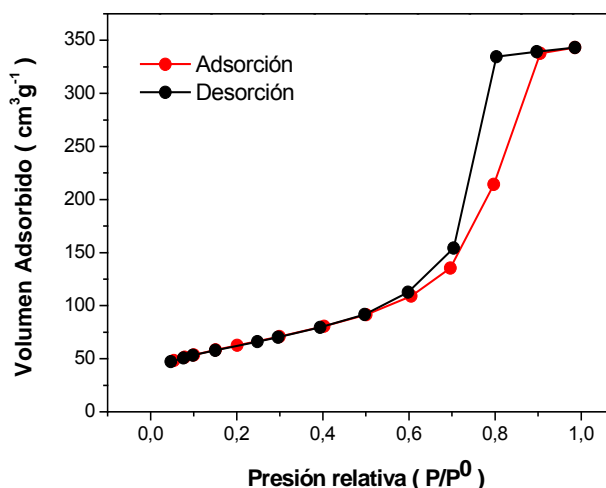
En esta sección se presentarán todos los resultados obtenidos a partir de las diferentes técnicas de caracterización empleadas sobre los catalizadores empleados en el trabajo de tesis.

Los resultados aquí obtenidos serán relacionados con los resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno y su comportamiento ante la presencia de compuestos orgánicos sulfurados.

### IV.2.1. Determinación de superficie específica, textura y tamaño de poro

Como se aclaró en la sección Experimental para el cálculo de superficie específica de los diferentes catalizadores se empleó el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET). En la Figura IV.1 se presenta la isoterma de adsorción-desorción obtenida para el soporte alúmina CK300.

La isoterma de adsorción-desorción corresponde a una isoterma tipo IV y a un bucle de histéresis tipo H2 según la nomenclatura de la IUPAC<sup>[3]</sup>, este comportamiento está asociado a alúminas mesoporosas<sup>[3]</sup>, como también se reporta en el trabajo de Pawelec et al.<sup>[4]</sup>.



**Figura IV.1:** Isotherma de adsorción-desorción obtenida en el soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CK300

Para la determinación del diámetro promedio ( $d_{MED}$ ) y volumen de poro del soporte y los catalizadores preparados sobre alúmina CK300 se utilizó el método BJH<sup>[5]</sup>.

En la Tabla IV.4 se presentan los resultados obtenidos de superficie específica como de volumen y diámetro de poro promedio para los catalizadores preparados a partir de  $Al_2O_3$  CK300 y Composite ( $Al_2O_3$ -Polímero).

De los resultados de superficie BET para el soporte  $Al_2O_3$  se obtuvo 224  $m^2/g$  presentando muy poca desviación de este valor los catalizadores PdClAl1,3, PdNAl1,3 y PtClAl1,3. En los catalizadores RuClAl1,3 y NiClAl1,1 se obtuvieron valores inferiores al del soporte siendo mas pronunciado para el catalizador de Ni con un valor de 144  $m^2/g$ .

En los catalizadores Composites, como era de esperarse por la forma de elaboración de los soportes, se obtuvieron valores bajos se superficie comparados con los obtenidos para las muestras de  $Al_2O_3$ .

**Tabla IV.4:** Resultados de superficie BET, diámetro promedio de poro ( $d_{MED}$ ) y volumen promedio de poro ( $V_{MED}$ ) obtenido para los catalizadores soportados sobre  $Al_2O_3$  y Composite.

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$d_{MED}$ (nm)	$V_{MED}$ ( $cm^3/g$ )
$Al_2O_3$ -CK300	224	9,6	0,5364
PdClAl1,3	234	9,8	0,5059
PdNAl1,3	230	9,7	0,5102
PtClAl1,3	225	9,9	0,5576
RuClAl1,3	194	10,0	0,4853
NiClAl1,1	144	10,4	0,3772
PdBTAl1,2	1,13	n/d	n/d
PdUTAl0,3	0,62	n/d	n/d

Analizando el  $d_{MED}$ , se puede observar que no se observan grandes variaciones entre los resultados obtenidos de los distintos catalizadores soportados sobre alumina.

Para la determinación de las propiedades superficiales del carbón RX3-Extra y los catalizadores preparados a partir del mismo se utilizó el “método  $t^*$ ”<sup>[3,6]</sup> para materiales carbonosos (método CB o Carbon Black)<sup>[5]</sup> que permite determinar el volumen de micro poros ( $V_{MI}$ ) en la presencia de meso poros. El proceso empleado es similar al utilizado en la obtención de superficie BET, pero permite cuantificar la superficie y volumen de micro poros presentes en la muestra.

En la muestra de carbón RX3 se obtuvo un valor de  $S_{BET}$  igual a  $1063 \text{ m}^2/\text{g}$  y una  $S_{MI}$  de  $258 \text{ m}^2/\text{g}$ , valores muy similares se obtuvieron para los catalizadores PdCIRX y PtCIRX.

Los catalizadores PdNRX y RuCIRX presentaron un aumento en la  $S_{BET}$  con respecto al carbón RX3, siendo mucho mas notable la diferencia en la muestra PdNRX.

Los catalizadores NiNRX y NiCIRX no mostraron mayor desviación de los valores de  $S_{BET}$  hallados para el carbón RX3, pero si se verificó una disminución en la  $S_{MI}$ .

En la Tabla IV.5 se presentan todos los resultados de  $S_{BET}$ ,  $S_{MI}$  y  $V_{MI}$  obtenidos para los catalizadores preparados a partir de carbón RX3.

**Tabla IV.5:** Resultados de superficie BET, superficie de micro poros ( $S_{MI}$ ) y volumen medio de micro poros ( $V_{MI}$ ) obtenido para los catalizadores soportados sobre carbón RX3.

Muestra	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{MI}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{MI}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
<b>RX3-Extra</b>	1063	258	0,388
<b>PdCIRX</b>	1066	253	0,449
<b>PdNRX</b>	1398	953	0,299
<b>PtCIRX</b>	1073	268	0,464
<b>RuCIRX</b>	1158	187	0,495
<b>NiCIRX</b>	1086	183	0,391
<b>NiNRX</b>	1047	150	0,425



### **IV.2.2. Quimisorción de gases**

La superficie específica del metal en los catalizadores soportados es uno de los parámetros más importantes en la catálisis heterogénea. El conocimiento de esta propiedad es fundamental, en muchos casos, para entender el funcionamiento del catalizador durante las reacciones catalíticas. Existen muchas técnicas para estimar la dispersión del metal o especie activa en el catalizador, pero la técnica de quimisorción de especies gaseosas es una de las técnicas relativamente más sencilla, confiable y económica en comparación a las demás posibilidades<sup>[7]</sup>.

Para la obtención de resultados de dispersión se utilizaron los siguientes métodos: a) quimisorción de H<sub>2</sub>, y b) titulación de oxígeno quimisorbido con H<sub>2</sub>. Por la cantidad de información existente, simplicidad de operación, confiabilidad de los resultados y disponibilidad de equipamiento; se optó por utilizar el método de quimisorción dinámica.

El método de quimisorción consiste en determinar la cantidad de moléculas necesarias para formar una monocapa de adsorbato sobre el metal, generalmente es proporcional al número de átomos de metal expuestos o presentes, y a través del conocimiento de la cantidad real de átomos metálicos se puede determinar la dispersión, el tamaño promedio de partículas y la superficie específica del metal<sup>[7]</sup>.

#### **IV.2.2.1. Quimisorción de H<sub>2</sub>**

El procedimiento empleado para la obtención de resultados utilizando quimisorción de H<sub>2</sub> se encuentra explicado en el Capítulo II- Experimental. Para el cálculo de la dispersión metálica (D) se utilizó la Ecuación IV-1.

$$D(\%) = \frac{\nu \cdot V_{HAds}^{(CNPT)} \cdot PA}{22414 \cdot w \cdot M} \cdot 10^3 \quad (\text{Ec. IV-1})$$

Donde:

$D(\%)$ : dispersión metálica porcentual en el catalizador.

$V_{HAds}^{(CNPT)}$ : volumen de hidrógeno quimisorbido en condiciones normales de presión y temperatura o CNPT ( $\text{cm}^3$ ).

$PA$ : masa atómica del metal (g/mol).

$w$ : contenido metálico porcentual en el catalizador (g metal/100 g catalizador).

$M$ : masa de la muestra utilizada en la experiencia (g)

$\nu$ : factor estequiométrico de la quimisorción del gas en el metal igual a los átomos de metal ocupados por una molécula de  $\text{H}_2$ .

Como todos los metales utilizados en la tesis son reconocidos por su naturaleza disociativa sobre el hidrógeno, sobre todo en las condiciones empleadas en las experiencias de quimisorción se adoptó una relación  $\nu$  de 2 átomos de metal por molécula de hidrógeno o lo que es lo mismo una relación atómica  $\text{H/Metal} = 1$ <sup>[8-14]</sup>.

La técnica de quimisorción de  $\text{H}_2$ , además de permitirnos calcular la dispersión metálica, nos ofrece la posibilidad de obtener estimación de la superficie específica ( $S$ ) y el tamaño promedio de partículas metálicas ( $d$ ) en los catalizadores.

Para el cálculo de superficie específica se empleó la Ecuación IV-2 reportada por Paryjczac y Szymura<sup>[11]</sup>.

$$S = \frac{2 \cdot N \cdot V_m^{CNPT}}{w \cdot V_N \cdot \sigma \cdot x} \quad (\text{Ec. IV-2})$$

Donde:

$S$ : superficie específica de metal ( $\text{m}^2/\text{g}$  catalizador).

$V_m^{CNPT}$ : volumen en CNPT de la monocapa del adsorbato ( $\text{cm}^3/\text{g}$  de catalizador)

$N$ : Número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ )

$w$ : contenido de metal por gramo de catalizador

$V_N$ : Volumen molar del adsorbato en CNPT ( $22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ).

$\sigma$ : número de átomos metálicos por  $\text{m}^2$ . ( $\text{átomo}/\text{m}^2$ ).

$x$ : estequiometría de adsorción (número de átomos adsorbidos de hidrógeno/átomo metálico).

Existe amplia información en la bibliografía sobre catálisis de los procedimientitos y ecuaciones utilizadas para estimar el tamaño medio de partícula metálica a través de datos de quimisorción. Las diferencias entre las ecuaciones que aparecen en los textos se deben principalmente al metal utilizado y a la adopción de un modelo de partícula metálica esférica o cúbica formada sobre la superficie del soporte<sup>[11,14-17]</sup>.

En nuestro caso para la determinación del tamaño de partículas metálicas se decidió adoptar el modelo de partícula esférica y utilizar una ecuación más general que permita ser utilizada en todos los catalizadores<sup>[17-19]</sup>, la misma se presenta en la Ecuación IV-3. La utilización del modelo de partícula esférica fue adoptado según un trabajo publicado por los autores Paryjczak y Szymura<sup>[11]</sup>, luego de un intensivo estudio utilizando microscopía electrónica donde consideran que ese modelo es el que mejor ajusta en la determinación del tamaño de partículas utilizando la técnica de quimisorción de gases.

$$d = \frac{6 \cdot \sigma \cdot PA}{\rho \cdot N \cdot D} \cdot 10^{10} \quad (\text{Ec. IV-3})$$

Donde:

$d$ : diámetro promedio de la partículas metálicas en el catalizador (Å)

$\sigma$ : número de átomos metálicos por  $m^2$ . (átomo/ $m^2$ ).

$PA$ : masa atómica del metal (g/mol).

$\rho$ : densidad del metal ( $g/m^3$ )

$N$ : Número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ )

$D$ : dispersión metálica en tanto por 1 [ $D$  (%)/100]

El problema para estimar la superficie específica y tamaño de partículas con las Ecuación IV-2 y Ecuación IV-3 es que se debe conocer el parámetro  $\sigma$ , difícil de determinar cuantitativamente. En nuestro caso seguimos el procedimiento habitualmente empleado que consiste en adoptar un valor promedio de los planos de bajo índice, como lo son los planos (100), (110) y (111)<sup>[20,21]</sup>. En la Tabla IV.6 se presentan los valores de  $\sigma$  de todos los metales presentes en los catalizadores utilizados en el desarrollo de la tesis.

**Tabla IV.6:** Valores de densidad y concentración superficial de átomos ( $\sigma$ )<sup>[20,21]</sup>.

<b>Metal</b>	<b>Densidad (g M / m<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\sigma</math> (átomos/m<sup>2</sup>)</b>
Paladio	$12,02 \times 10^6$	$1,27 \times 10^{19}$
Platino	$21,45 \times 10^6$	$1,25 \times 10^{19}$
Rodio	$12,40 \times 10^6$	$1,33 \times 10^{19}$
Rutenio	$12,30 \times 10^6$	$1,63 \times 10^{19}$
Níquel	$8,90 \times 10^6$	$1,54 \times 10^{19}$

En la Tabla IV.7 se presentan los valores de volumen de  $H_2$  en CNPT de la monocapa del adsorbato ( $V_m^{CNPT}$ ), superficie metálica específica y dispersión determinadas a partir de los resultados de quimisorción de  $H_2$  de los catalizadores reducidos.

**Tabla IV.7:** Resultados de dispersión (D) determinada por los métodos de quimisorción de H<sub>2</sub> y titulación de O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, superficie específica de metal (S) y tamaño de partícula (d) determinados por quimisorción de H<sub>2</sub>.

Catalizador	Tem. Red. (K)	V <sub>m</sub> <sup>(CNPT)</sup> (cm <sup>3</sup> /g cat)	Disp. H <sub>2</sub> (%)	Disp. O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> (%)	S <sub>Cat</sub> (m <sup>2</sup> /g cat)	S <sub>Met</sub> (m <sup>2</sup> /g met)	d (Å)
PdCIA10,35-673	673	0,13567	37,9	37,0	0,574	169	30
PdCIA10,35-353	353	0,12637	35,3	36,3	0,535	157	32
PdNA10,35-673	673	0,07845	24,0	26,5	0,332	107	47
PdNA10,35-423	423	0,07464	22,9	27,1	0,316	102	49
PtCIA10,35-673	673	0,07572	39,9	35,2	0,326	99	28
RhCIA10,35-673	673	0,08084	23,2	26,4	0,327	102	47
RuCIA10,35-673	673	0,01101	3,3	2,7	0,036	12	403
PdCIA11,3-673	673	0,62199	45,1	44,5	2,632	201	25
PdCIA11,3-473	473	0,58602	42,5	n/d	2,480	189	26
PdCIA11,3-358	358	0,66661	48,3	n/d	2,821	215	23
PdNA11,3-673	673	0,24458	17,9	19,3	1,035	80	63
PtCIA11,3-673	673	0,57403	80,6	n/d	2,468	199	14
RuCIA11,3-673	673	0,01115	0,9	1,4	0,037	3	1526
NiCIA11-673	673	0,23656	1,3	n/d	0,826	9	781
NiNA110-673	673	0,56222	3,5	n/d	1,962	24	286
SC-PdCIA11,3-673	673	0,24757	17,9	n/d	1,048	80	62
SC-PdCIA11,3-473	473	0,27302	19,8	n/d	1,155	88	57
SC-PdCIA11,3-358	358	0,60833	44,1	n/d	2,574	197	25
SC-PdNA11,3-673	673	0,19187	14,0	15,6	0,812	62	80
SC-PtCIA11,3-673	673	0,59764	83,9	n/d	2,570	207	13
SC-RuCIA11,3-673	673	0,04908	3,8	5,2	0,162	14	347
SC-NiCIA110-673	673	0,19758	1,1	n/d	0,690	7	936
SC-NiNA110-673	673	0,57501	3,6	n/d	2,007	24	280
PdCIRX	673	0,0629	4,0	4,2	0,266	18	281
PdNRX	673	0,0816	7,2	6,7	0,345	26	156
PtCIRX	673	0,0406	4,2	n/d	0,175	11	270
RuCIRX	673	0,0258	1,9	2,5	0,085	7	712
NiCIRX	673	0,1741	1,0	n/d	0,607	7	999
NiNRX	673	0,7858	3,7	n/d	2,742	25	270
PdCIBTA11,2	473	0,03761	3,6	n/d	0,159	16	311
PdCIUTA11,2	473	0,01738	1,7	n/d	0,074	7	659

#### IV.2.2.2. *Titulación de O<sub>2</sub> químisorbido con H<sub>2</sub> (Titulación O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>)*

Debido a que para el cálculo y comparación de los resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación y envenenamiento se utiliza la actividad por sitios metálicos expuestos, conocida en el idioma inglés como Turnover Frequency (TOF), es sumamente importante asegurar que la dispersión metálica estimada para cada catalizador sea la correcta. Con el objetivo asegurar el cálculo de dispersión metálica de los catalizadores, no solo se repitieron las experiencias de quimisorción con hidrógeno sino que se decidió emplear un método adicional de cálculo, adaptándose el de titulación de O<sub>2</sub> químisorbido mediante H<sub>2</sub> conocido más comúnmente como método de titulación O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>.

La técnica de determinación de dispersión metálica a partir del método de titulación O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> se encuentra descrita en el Capítulo II – Sección experimental, en donde para la determinación numérica se utiliza la misma fórmula que para la quimisorción con H<sub>2</sub> pero utilizando las siguientes relaciones atómica ( $x$ ) par cada metal: H/Pd = 3<sup>[22-24]</sup>, H/Pt = 3<sup>[22,25,26]</sup>, H/Rh = 3<sup>[27]</sup> y H/Ru = 5<sup>[23,24]</sup>.

Esta técnica no fue aplicada a todos los catalizadores, sino solo a algunos con el fin de corroborar los resultados obtenidos mediante quimisorción de H<sub>2</sub>. Con fines comparativos, en la Tabla IV.7, se presentan los resultados de titulación de O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> juntos con los de quimisorción de H<sub>2</sub>.

### **IV.2.2.3. Interpretación resultados de dispersión**

De la observación de los valores de dispersión presentados en la Tabla IV.7 se puede inferir, salvo algunas excepciones, que no existen diferencias significativas entre los valores calculados con el método de quimisorción de H<sub>2</sub> y el de titulación O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>.

Como primera observación de los resultados, se puede decir que la dispersión metálica en los catalizadores depende de los tratamientos térmicos efectuados sobre la muestra y en mayor medida de la naturaleza química de los soportes empleados.

#### **IV.2.2.3.1. Dispersión en catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

En los catalizadores calcinados de Pd soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa que tanto en la serie de 0,35% w como 1,35% w de contenido metálico, el catalizador preparado a partir del precursor clorado posee mayores valores de dispersión que los obtenidos a partir del precursor conteniendo nitrógeno [Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], haciéndose más marcada esta diferencia a medida que se incrementa el contenido metálico. La mayor dispersión de los catalizadores de Pd obtenidos a partir de precursor clorado, se puede deber a la presencia de especies superficiales complejas representadas como: (Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub>), formadas durante el tratamiento de calcinación. La presencia de estas especies mejoraría la dispersión metálica del catalizador debido a que presentan una mayor interacción con la superficie del soporte, que la especie óxido de paladio (PdO)<sup>[28-32]</sup>. En los catalizadores calcinados PdClAl0,35 y PdNAI0,35 no se puede decir que existan cambios en la dispersión por efectos de la temperatura de reducción; este comportamiento también se observa para el catalizador calcinado de mayor carga metálica PdClAl1,3, en estos catalizadores no se observa un fenómeno de coalescencia de las

partículas metálicas con el aumento de la temperatura en atmósfera de hidrógeno, fenómeno que empieza a tener lugar a partir de los 923 K<sup>[33]</sup>. Sin embargo el catalizador sin calcinar SC-PdClAl<sub>1,3</sub> presenta una disminución en la dispersión y como consecuencia un aumento en el tamaño de partícula metálica ocasionado por el aumento de la temperatura de reducción siendo mas pronunciado el efecto cuando la temperatura de reducción pasa de 358 K a 473 K, pasando de un valor de dispersión de 44,1% a uno de 19,8%.

Los catalizadores de platino tanto los de baja como alta carga metálica, comparando sus respectivas series de igual contenido metálico, son los que presentan los mayores valores de dispersión. La explicación de que los catalizadores de Pt soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenten mayores valores de dispersión que los otros catalizadores de igual contenido metálico, se encuentra asociado al igual que como ocurre en los catalizadores de paladio a la presencia de especies superficiales sobre el soporte, en este caso oxiclорuros de platino IV (Pt<sup>IV</sup>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub>). Estas especies al igual que como sucede en el catalizador de paladio, se forman durante el tratamiento de calcinación a temperaturas superiores a los 773 K<sup>[34]</sup>. Sin embargo existen trabajos en donde se informa la formación de estas especies con fuerte interacción con el soporte durante el tratamiento de secado a 373 K, sin necesidad de efectuar el tratamiento de calcinación a mayor temperatura<sup>[35]</sup>. Este último comportamiento explicaría la poca diferencia existente en la dispersión de los catalizadores de platino con y sin el tratamiento térmico de calcinación, preparados en el trabajo de tesis.

Los catalizadores de Ru soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan dispersiones muy bajas inferiores al 5%, sin embargo existen datos bibliográficos de dispersiones similares a la obtenida en la tesis para catalizadores de rutenio con los mismos tratamientos térmicos que los nuestros<sup>[13,14,36-40]</sup>.

Las dispersiones obtenidas en las muestras conteniendo Ni y Rh, son valores convencionales que se presentan en este tipo de catalizadores.



#### ***IV.2.2.3.2. Dispersión en catalizadores soportados sobre carbón RX3***

Toda la serie de catalizadores que utilizan carbón NORIT RX3 como soporte presentan valores de dispersión metálica inferiores al 6%. Estos bajos valores han sido reportados en trabajos científicos sobre otros soportes de carbón<sup>[41-43]</sup>, carbón grafito<sup>[44,45]</sup> y carbón NORIT RX3<sup>[46]</sup>. Los bajos valores de dispersión obtenidos en estos catalizadores elaborados sobre carbón activado pueden estar relacionados con la temperatura de reducción utilizada (673 K), debido a que se observó en algunos trabajos efectuados sobre soportes de carbón activado que a mayor la temperatura de reducción se obtiene menor dispersión metálica<sup>[47,48]</sup>. También es sabido que la dispersión metálica en catalizadores soportados sobre carbón activado dependen de la naturaleza del soporte como ser: a) la estructura de los poros, b) la presencia de grupos oxigenados y c) interacción específica del precursor metálico con defectos superficiales o quiebres en los grafitos<sup>[45,49,50]</sup>.

#### ***IV.2.2.3.3. Dispersión en catalizadores soportados sobre Composites***

Con respecto a los catalizadores metálicos de Pd elaborados a partir de los soportes Composites, como son materiales nuevos que recién estamos estudiando solo se puede decir que se obtuvieron valores de dispersión de 3,6% y 1,7% respectivamente para los catalizadores PdBTA11,2 y PdUTA11,2 reducidos a 473 K.

En esta instancia, por la falta o inexistencia de información en bases de datos sobre materiales de esta naturaleza utilizados en catálisis, no se explicarán los resultados obtenidos, dejando planteado esto como una inquietud a ser tratada cuando se terminen de presentar todos los resultados de las distintas técnicas de caracterización realizada sobre estas muestras.

### ***IV.2.3. Reducción a Temperatura Programada (RTP)***

Con la finalidad de determinar la temperatura de activación de los catalizadores (obtención de la fase metálica a partir de la reducción de las especies oxidadas) y el grado de reducción de los mismos, se realizaron experiencias de reducción a temperatura programada (RTP). El procedimiento y las condiciones utilizadas para la obtención de resultados a partir de esta técnica se encuentran detallados en el Capítulo II - Sección experimental.

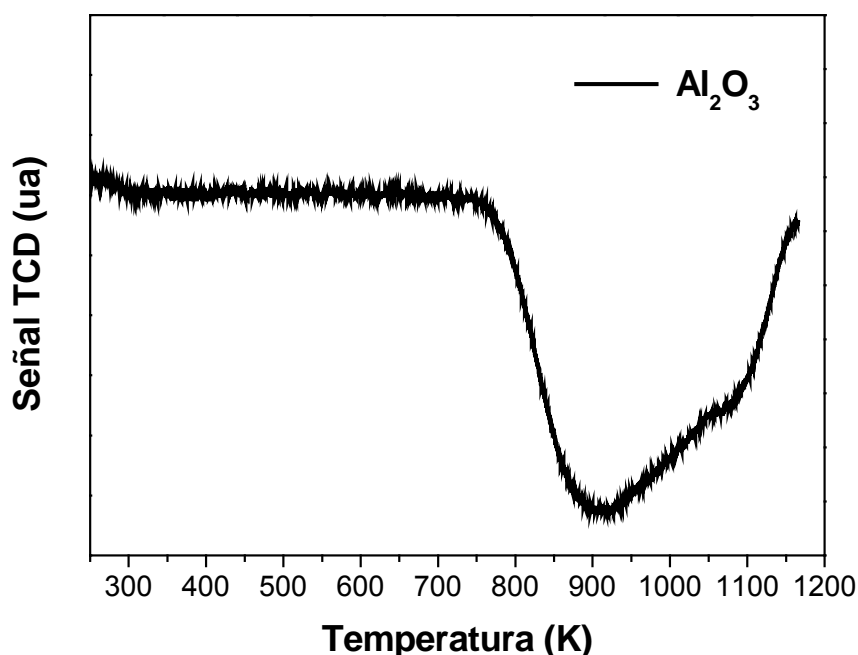
Para poder obtener información sobre la reducción de especies oxidadas en los catalizadores por debajo de la temperatura ambiente, el reactor, luego del tratamiento de desgasificado y posterior enfriamiento en flujo de argón, es inmerso en un baño termostático a 200 K, luego se habilita el flujo de la mezcla 5% v/v de H<sub>2</sub> en Ar y se deja el reactor dentro de baño termostático el tiempo necesario para alcanzar la estabilización de la señal del detector. Cuando la señal del detector se encuentra estabilizada se retira el baño termostático y se procede a iniciar el calentamiento del reactor. Durante este procedimiento, cuando se retira el baño termostático se observa una señal a bajas temperatura (200 K) en los perfiles de RTP, este comportamiento es debido al inicio de calentamiento y no al consumo de hidrógeno por reducción de alguna especie presente, este comportamiento también fue reportado por Park et al<sup>[51]</sup>.

#### ***IV.2.3.1. Determinaciones por RTP para los catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***

El primer perfil de RTP que se presenta (Figura IV.2) corresponde a la muestra Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizada como soporte en la elaboración de los catalizadores. Esta experiencia se realizó para evitar efectuar falsas asignaciones de reducción de especies en las experiencias de RTP de los

catalizadores metálicos, los picos de reducción no debidos a la reducción de las especies activas pueden provenir de la reducción del soporte o de impurezas presentes en el soporte.

En el perfil de RTP de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aproximadamente a los 770 K, se empieza a producir un decaimiento en la señal del detector TCD, la cual a partir de los 900 K cambia su comportamiento comenzando a aumentar. En este momento, resulta conveniente aclarar que en nuestros reportes de RTP, la señal correspondiente al consumo de hidrogeno debido a los procesos de reducción de las especies superficiales se manifiesta en una señal positiva (hacia la parte superior) de la línea base.

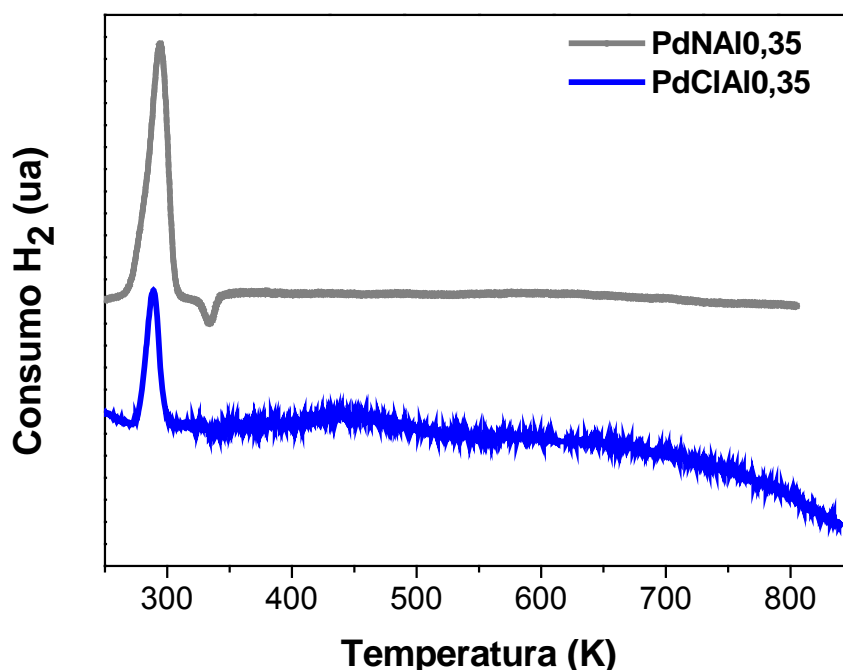


**Figura IV.2:** Perfiles de RTP obtenido para la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizada como soporte en los catalizadores.

El comportamiento observado en el perfil de RTP de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se puede deber a la disminución del área superficial (sinterización) con la temperatura, este suceso va acompañado de un proceso de liberación de  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[52]</sup>. La liberación de  $\text{H}_2\text{O}$  comienza a ocurrir próximo a los 773 K, por este motivo se eligió esta temperatura como la adecuada para la

calcineración de los catalizadores debido a que no existen modificaciones notables sobre la superficie específica de la alúmina en ese rango de temperaturas<sup>[52]</sup>. El cambio en el comportamiento en la señal de TCD a los 900 K, se debe a que a partir de esa temperatura la cantidad de H<sub>2</sub>O liberada empieza a disminuir notablemente<sup>[52]</sup>.

Los perfiles de reducción obtenidos para los catalizadores de Pd soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PdClAl<sub>0,35</sub> y PdNAl<sub>0,35</sub>) con carga metálica de 0,35%, tamaño de partículas 35-80 mesh y calcinados a 773 K durante 3 h, se presentan en la Figura IV.3.



**Figura IV.3:** Perfiles de RTP de los catalizadores 0,35% Pd; PdNAl<sub>0,35</sub> y PdClAl<sub>0,35</sub>.

Los catalizadores preparados a partir de los precursores Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O y PdCl<sub>2</sub> denominado PdNAl<sub>0,35</sub> y PdClAl<sub>0,35</sub> respectivamente, presentan un pico de consumo de H<sub>2</sub> a 291 K y un pico en sentido inverso a 335 K; además, el catalizador PdClAl<sub>0,35</sub> presenta un pico ancho entre 400 y 500 K, con un máximo a 449 K; éste pico no es observado en el catalizador PdNAl<sub>0,35</sub>.

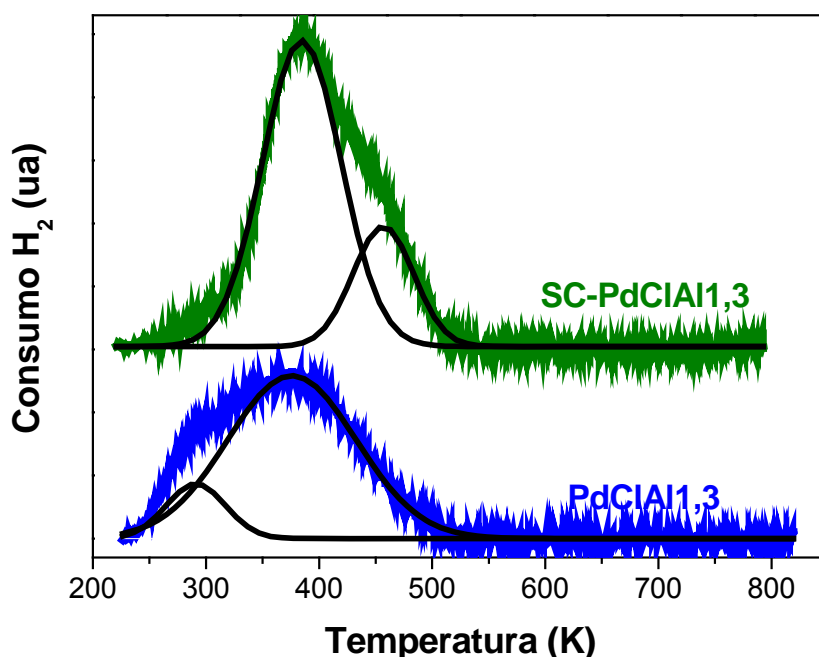
El pico cercano a la temperatura ambiente se debe a la presencia de partículas cristalinas de PdO de fácil reducción, formadas sobre el soporte durante el proceso de calcinación, como es ampliamente reportado en la bibliografía<sup>[53-59]</sup>. La existencia de un pico inverso cercano a 335 K se debe a la descomposición de la fase  $\beta$ -hidruro de paladio ( $\beta$ -HPd)<sup>[8,54,56-66]</sup>, formada durante el proceso de reducción a bajas temperaturas de las partículas de PdO<sup>[8]</sup>. Existe amplia información sobre la posibilidad de que el paladio a temperatura ambiente y presiones de H<sub>2</sub> mayores a 2 kPa forme la fase  $\beta$ -HPd debido a la adsorción de hidrógeno por fenómenos superficiales<sup>[54]</sup>. La formación de la fase  $\beta$ -HPd se encuentra favorecida por la presencia de grandes partículas de Pd<sup>[54,55,67,68]</sup>.

Es importante notar que los valores de temperatura de reducción obtenidos para nuestros catalizadores (PdO  $\approx$  291 K y  $\beta$ -HPd  $\approx$  335 K), se encuentran próximos a los valores de temperatura de reducción reportados por Chou et al<sup>[69]</sup> para el perfil de RTP de PdO puro sin soportar (PdO  $\approx$  280 K y  $\beta$ -HPd  $\approx$  360 K), en donde la pequeña discrepancia se pueden deber a diferencias en la variables operativas utilizadas en el método de RTP, como queda demostrado en la revisión de Hurst et al<sup>[35]</sup>.

El catalizador PdClAl<sub>0,35</sub>, además de los picos a 290 K y 335 K, presenta un pico a 449 K, el cual no se presenta sobre el catalizador PdNAl<sub>0,35</sub>. Algunos autores<sup>[32,54,70,71]</sup> asignan valores de reducción próximos a temperaturas de 449 K a la reducción de PdO que tiene una fuerte interacción con el soporte. Otros autores sugieren que el consumo de H<sub>2</sub> cercano a esas temperaturas se debe a la reducción de especies Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> o a la reducción de iones residuales de Pd<sup>2+</sup> estabilizados por iones próximos de Cl<sup>-</sup>, remanentes del proceso de calcinación<sup>[56,57,66]</sup>. El comportamiento de que se formen especies complejas del metal sobre la superficie del soporte sea dependiente del precursor metálico, obteniéndose especies complejas cuando se utiliza un precursor metálico clorado ocurre lo inverso cuando no lo es., fue observado en catalizadores a base de platino donde, cuando se utiliza una sal

precursora conteniendo cloro durante el proceso de calcinación se produce la especie compleja superficial  $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_x\text{O}_y$ , y si no contiene cloro se produce  $\text{PtO}_2$ <sup>[34]</sup>.

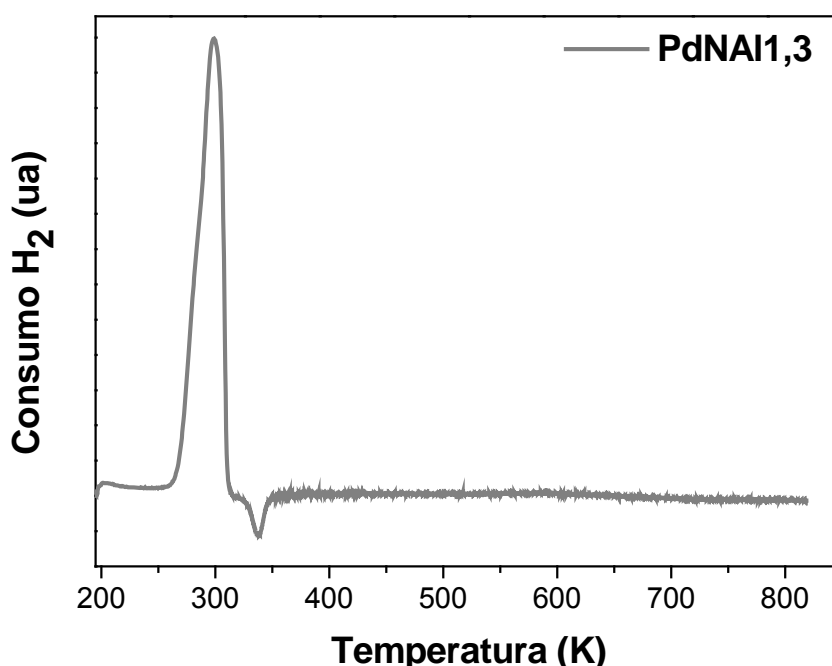
En las Figuras IV.4 y IV.5 se presentan los resultados de los perfiles de RTP obtenidos para los catalizadores conteniendo 1,35% de Pd, muestras calcinadas: PdClAl1,3 y PdNA11,3 y sin calcinar SC-PdClAl1,3. Con el objetivo de hacer una mejor interpretación de los resultados, el perfil del catalizador PdClAl1,3 fue deconvolucionado mediante un ajuste gaussiano, el mismo es presentado en la Figura IV.4 junto con el espectro obtenido del catalizador SC-PdClAl1,3.



**Figura IV.4:** Perfiles de RTP de los catalizadores 1,35% Pd; PdClAl1,3 y SC-PdClAl1,3

El comportamiento de los catalizadores calcinados PdClAl1,3 y PdNA11,3 es muy similar a los obtenidos en los catalizadores conteniendo 0,35% de Pd. Tanto el perfil del catalizador PdNA11,3 como el perfil deconvolucionado del catalizador PdClAl1,3 presentan un pico de reducción próximo a los 290 K, asignado a la reducción de PdO; sin embargo, para el catalizador PdClAl1,3 no se alcanza a observar el pico a 335 K que sí se observa en el

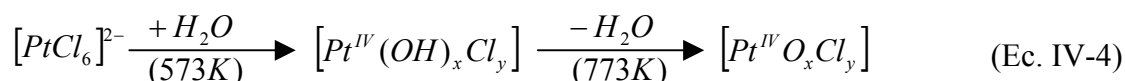
catalizador PdNA11,3 proveniente de la descomposición de la fase  $\beta$ -HPd, esto puede deberse a que la señal de descomposición de la fase  $\beta$ -HPd se encuentra enmascarada por el solapamiento de la reducción del PdO cristalino presente y otras especies de mayor dificultad de reducción. En el catalizador PdClA11,3 luego de la deconvolución del espectro se observa un pico a 378 K, debido a la reducción de especies  $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$  formadas en el proceso de calcinación como se mencionó con anterioridad.



**Figura IV.5:** Perfil de RTP del catalizador 1,35% Pd; PdNA11,3.

Al espectro del catalizador sin el tratamiento de calcinación SC-PdClA11,3, al igual que su homólogo calcinado, se le aplicó una deconvolución, en el que se obtuvieron dos picos. El pico a temperatura 382 K puede ser asignado a especies  $\text{Pd}_x\text{O}_y\text{Cl}_z$  formadas en la etapa de secado durante la preparación del catalizador y el segundo pico a mayor temperatura (463 K) se puede deber a la reducción de  $\text{PdCl}_2$  o  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  aún presentes en la muestra. Es interesante notar que el mismo no se obtuvo los picos correspondientes a la reducción de PdO ni el de descomposición de la fase  $\beta$ -HPd.

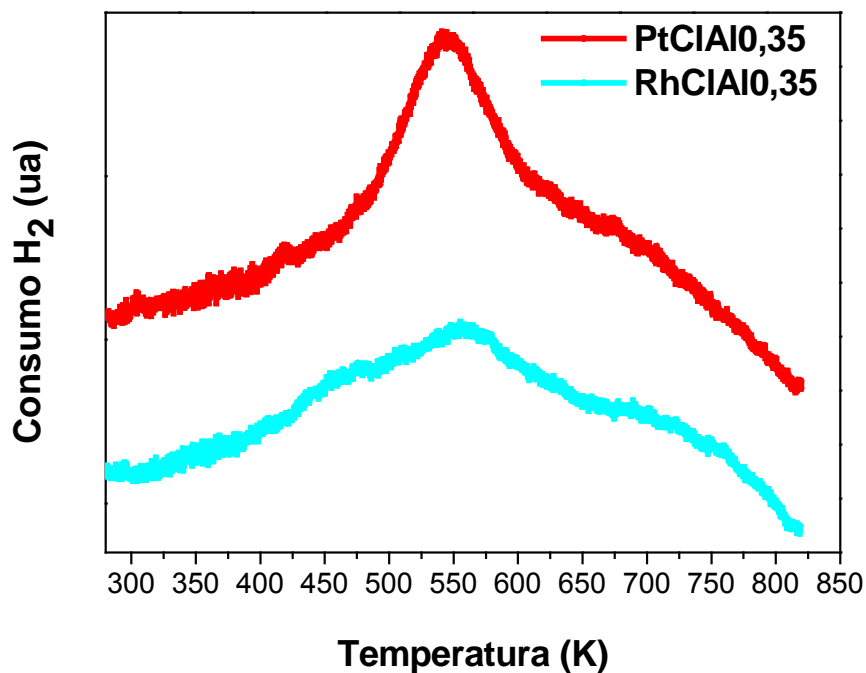
En las Figuras IV.6 y IV.7 se presentan los perfiles de reducción para los catalizadores PtClAl0,35 y PtClAl1,3. Ambos perfiles presentan un único pico de reducción ubicado a 544 K para el catalizador PtClAl0,35, y a 505 K para el PtClAl1,3. Hurst et al.<sup>[35]</sup> informan temperaturas de reducción de 410 K y 430 K para los compuestos puros de PtCl<sub>6</sub>H<sub>2</sub> y PtCl<sub>4</sub>, respectivamente; además, para el óxido de Pt<sup>4+</sup> reportaron la presencia de dos picos a 298 K y 348 K donde el primer pico corresponde a la reducción de Pt<sup>+4</sup> a Pt<sup>+2</sup> y el siguiente pico a la reducción de Pt<sup>+2</sup> a Pt<sup>0</sup>. Algunos autores en catalizadores calcinados de Pt soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observan un único pico de reducción entre 540 K y 553 K correspondiendo el consumo de hidrógeno a un proceso de 4 electrones<sup>[72,73]</sup>. Sin embargo Blanchard et al.<sup>[35]</sup> en resultados de RTP de Pt soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con y sin tratamiento de calcinación, obtuvieron para ambos perfiles el mismo comportamiento, con un máximo próximo a los 550 K, haciendo notar además que el mismo perfil se encuentra en catalizadores calcinados de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de otros autores, concluyendo que ocurre una interacción platino soporte y la misma se origina en el proceso de secado durante la preparación del catalizador. Lieske et al.<sup>[74]</sup> reportaron para catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de precursor clorado en su perfil de RTP dos picos de reducción debidos a especies superficiales complejas conteniendo cloro, uno a 533 K que lo asignan a especies [Pt<sup>IV</sup>(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>] y otro a 563 K asignado a [Pt<sup>IV</sup>O<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>], donde la formación de estas especies está influenciada por la temperatura de calcinación del catalizador<sup>[34]</sup>, como se puede ver en la Ecuación IV-4.



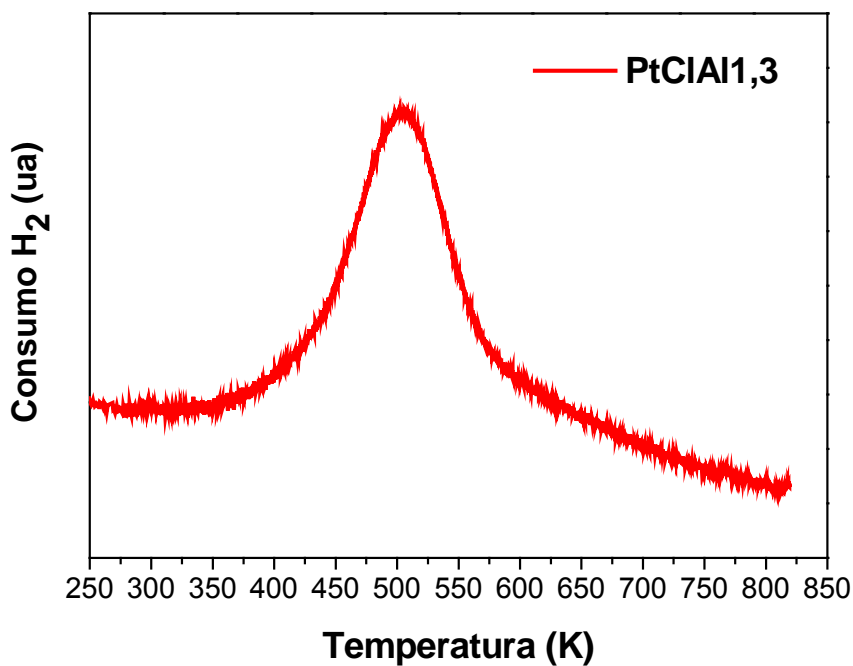
Reyes et al.<sup>[75]</sup> asignan los picos con máximos entre 420 K y 460 K a la reducción de PtO<sub>2</sub> y el pico con máximo próximo a los 600 K a la reducción de especies PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>. Por último Navarro et al.<sup>[59]</sup> en catalizadores de Pt preparados a partir de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> soportados sobre



alúmino silicatos observaron un pico ancho de reducción que se extendía de los 300 K a 700 K sugiriendo la reducción de varias especies, principalmente de la forma  $\text{Pt}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ ,  $\text{PtO}_x\text{Cl}_y$  y  $\text{PtO}_2$ .



**Figura IV.6:** Perfiles de RTP de los catalizadores 0,35% Metal: Catalizador PtCIA10,35 y RhCIA10,35.



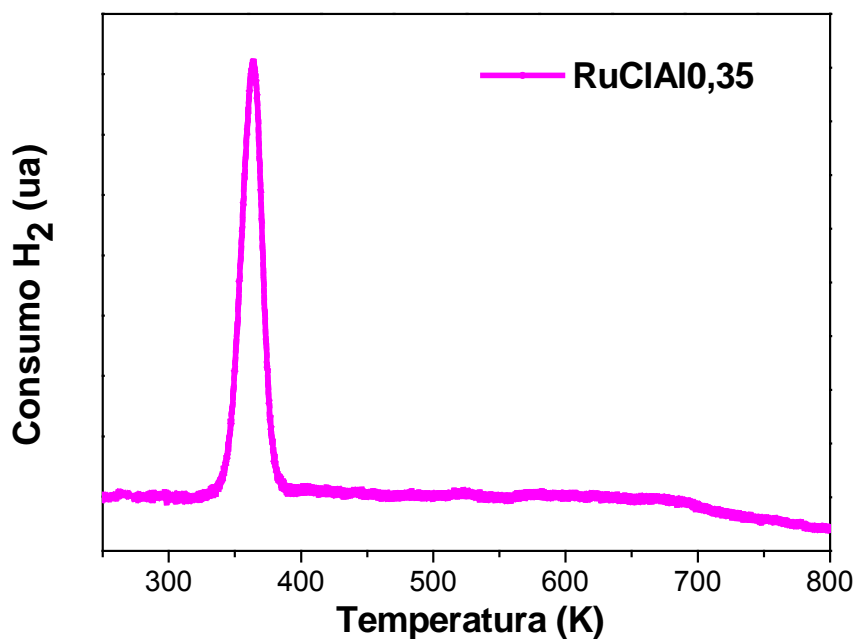
**Figura IV.7:** Perfil de RTP del catalizador 1,35% Pt Catalizador PtCIA11,3.

En función de los resultados obtenidos de los perfiles de reducción para las muestras PtClAl<sub>0,35</sub> y PtClAl<sub>1,3</sub> se puede decir que en la región comprendida entre 350 a 670 K se está reduciendo PtO<sub>2</sub> en conjunto con otras especies electrodeficientes de platino (Pt<sup>δ+</sup>) formadas en los procesos de secado o calcinación durante la preparación del catalizador.

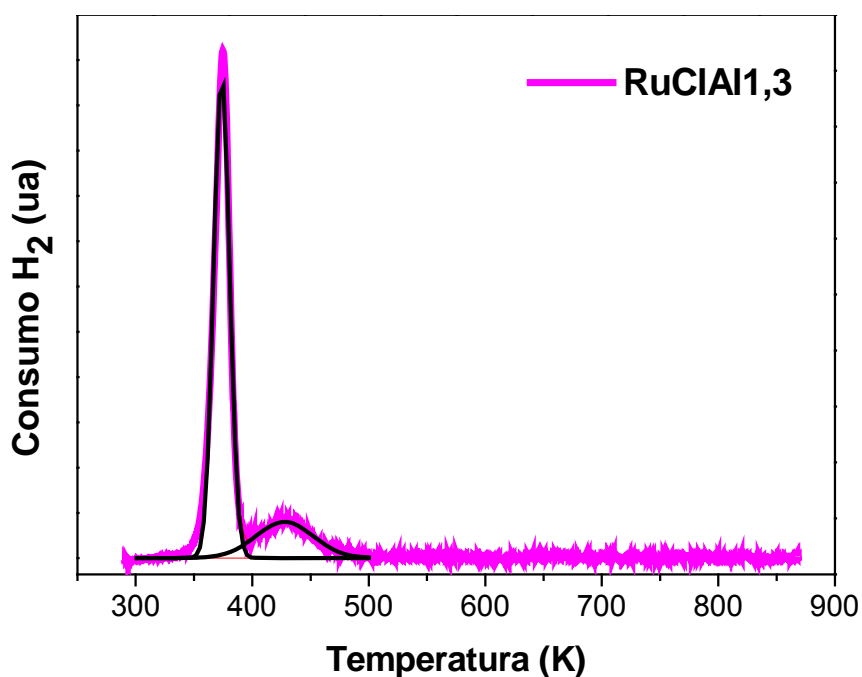
En la Figura IV.6 también se muestra el perfil de reducción del catalizador en base a Rh denominado RhClAl<sub>0,35</sub>, el mismo presenta dos picos de reducción uno a 475 K y otro a 556 K. El ancho de estos picos se puede deber a una fuerte interacción de los óxidos de rodio con el soporte, efecto que aumenta al incrementar la temperatura de calcinación del catalizador<sup>[76]</sup>. El aumento de interacción entre los óxidos de rodio y el soporte se debe a procesos de migración del óxido dentro de las subcapas de la alúmina durante el tratamiento de calcinación, sobre todo a temperaturas mayores a los 773 K<sup>[38,77]</sup>. En base a los resultados de RTP de nuestro catalizador y la bibliografía consultada se puede afirmar que la reducción a las temperaturas informadas, corresponde a la reducción de óxido Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferente grado de interacción con el soporte<sup>[38,76,78-80]</sup>.

Los resultados del perfil de reducción de los catalizadores de rutenio soportado sobre alúmina con contenidos de 0,35% y 1,35% de rutenio denominados RuClAl<sub>0,35</sub> y RuClAl<sub>1,3</sub> se presentan en las Figuras IV.8 y IV.9.

El perfil de reducción para el catalizador RuClAl<sub>0,35</sub> presenta un único pico a 364 K, mientras que el espectro del catalizador RuClAl<sub>1,3</sub> fue deconvolucionado en dos picos mediante un ajuste de curva gaussiano en el que se obtuvieron dos picos uno de mayor intensidad a 374 K y otro de menor intensidad a 432 K.



**Figura IV.8:** Perfil de RTP del catalizadores 0,35% Ru: Catalizador RuClAl0,35.



**Figura IV.9:** Perfil de RTP del catalizadores 1,35% Ru: Catalizador RuClAl1,35.

Wittayakun et al.<sup>[14]</sup> en catalizadores preparados de la misma manera y con similares valores de dispersión metálica que los nuestros, observan picos de reducción próximos a 373 K atribuidos a la reducción de partículas de óxido de rutenio de gran tamaño. Hadjivanov et al.<sup>[81]</sup> en un intensivo estudio de catalizadores de Ru/TiO<sub>2</sub>, observaron picos de reducción

entre 361 y 369 K, asignados a la reducción de especies de  $\text{Ru}^{n+}$  ( $1 \leq n \leq 3$ ). Qin et al.<sup>[82]</sup> observaron que en catalizadores de Ru soportado sobre soportes con diferente acidez la temperatura del pico de reducción del Ru se incrementaba a medida que se incrementaba la acidez del soporte. La temperatura de reducción era de 383 K para  $\text{SiO}_2$ , 427 K para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 478 K para  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y 496 K para Zeolita HY; sugiriendo que la interacción entre el Ru y el soporte se incrementa con la fuerza ácida del soporte. Sung-Cheng Hu y Yu-Wen Chen<sup>[83]</sup> realizaron experiencias de RTP de catalizadores de  $\text{Ru/SiO}_2$  preparados a partir de  $\text{RuCl}_3\text{xH}_2\text{O}$ , calcinados 5 hs a 773 K, presentan un único pico de reducción con un máximo aproximadamente a 400 K el cual es asignado a reducción de óxido fácilmente reducible es decir  $\text{RuO}$ . Estos mismos autores adoptando una estequiometría de reducción para el  $\text{RuO}$  ( $\text{Ru}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ru}^0$ ) obtienen un porcentaje de reducción del 98 % del rutenio sobre el catalizador. Nurunnabi et al.<sup>[84]</sup> en catalizadores de Ru preparados a partir de  $\text{RuCl}_3$  soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  encontraron picos entre 440 y 480 K, asignados a la reducción de  $\text{RuO}_2$ , utilizando la siguiente estequiometría para el calculo de grado de reducción:  $\text{Ru}^{4+} + 2\text{H}_2 = \text{Ru}^0 + 4\text{H}^+$ . La presencia de  $\text{RuO}_2$  fue verificada por XPS en el catalizador calcinado antes de reducir. da-Silva y Cobo<sup>[85]</sup> observan que el  $\text{RuO}_2$  soportado sobre  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  se reduce en una sola etapa a 460 K. En algunos trabajos<sup>[86,87]</sup> se reporta que la especie  $\text{RuCl}_3$  se reduce a 433 K.

De acuerdo a la bibliografía consultada se puede concluir que el pico obtenido en el perfil de RTP próximo a 370 K para ambos catalizadores de rutenio se debe a la reducción de la especie  $\text{RuO}$  y que el pico obtenido a una temperatura próxima a 435 se debe a la reducción de la especie  $\text{RuO}_2$ . La asignación de la temperatura de reducción para dichas especies, se encuentra en concordancia con el grado de reducción metálica observado para ambos catalizadores como se puede ver en las Tablas IV.8 y IV.9

En Tabla IV.8 y IV.9 se presentan, en forma resumida los resultados obtenidos de los perfiles de reducción de las experiencias de RTP para los catalizadores soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con carga metálica de 0,35% y 1,35%, respectivamente.

**Tabla IV.8:** Resultados de los perfiles de reducción de los catalizadores conteniendo 0,35% Metal sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

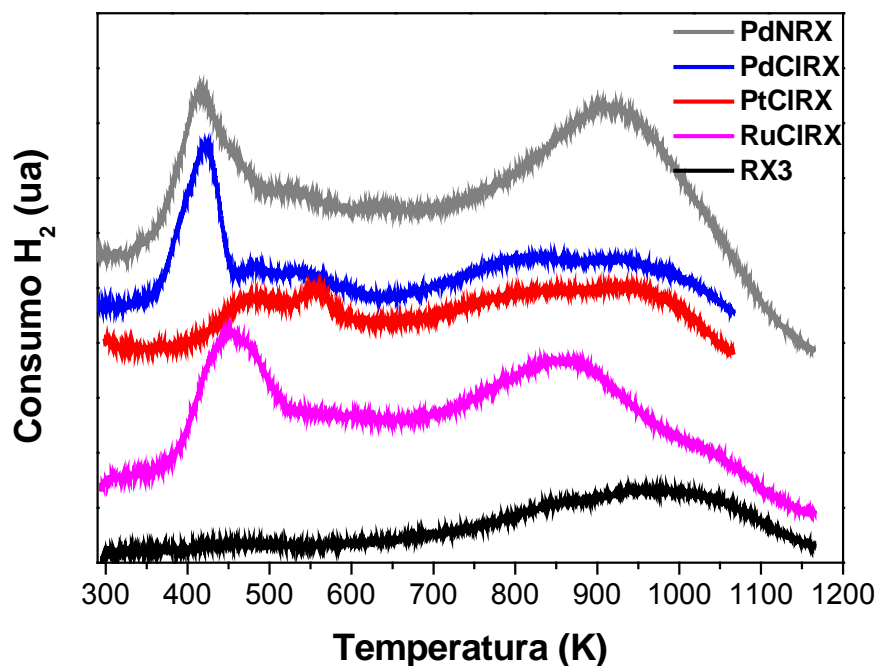
Catalizador (0,35 % M)	Temperatura (I) K			Temperatura (II) K		
	Inferior	Máxima	Superior	Inferior	Máxima	Superior
	PdCIAI0,35	270	290	313	395	449
PdNAI0,35	259	291	315	-	-	-
PtCIAI0,35	390	544	670	-	-	-
RhCIAI0,35	390	475	500	-	556	660
RuCIAI0,35	307	364	400	-	-	-

**Tabla IV.9:** Resultados de los perfiles de reducción de los catalizadores conteniendo 1,35% Metal sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Catalizador (1,35 % M)	Temperatura (I) [K]			Temperatura (II) [K]		
	Inferior	Máxima	Superior	Inferior	Máxima	Superior
PdCIAI1,3	227	290	-	-	378	500
SC-PdCIAI1,3	300	382	-	-	463	505
PdNAI1,3	253	296	322	-	-	-
PtCIAI1,3	350	505	630	-	-	-
RuCIAI1,3	322	374	397	397	435	497

#### IV.2.3.2. Determinaciones por RTP para los catalizadores soportados sobre carbón RX3

En la Figura IV.10 se presentan los resultados obtenidos de las experiencias de RTP para los catalizadores metálicos soportados sobre carbón NORIT RX3. En esta figura en la parte inferior se presenta con fines comparativos el perfil de RTP obtenido para el carbón NORIT RX3.



**Figura IV.10:** Perfil de RTP de los catalizadores elaborados con carbón NORIT RX3. Catalizador: PdNRX, PdCIRX, PtCIRX, RuCIRX.

Se puede apreciar en los perfiles de reducción que ambos catalizadores a base de Pd presentan similar comportamiento, observándose el pico de mayor intensidad aproximadamente a los 420 K y tres picos de menor intensidad próximos a los 470, 529 y 610 K. Una clara diferencia que se aprecia entre el catalizador PdCIRX y el PdNRX es que este último presenta un pequeño pico negativo a 326 K atribuido a la descomposición de la fase  $\beta$ -HPd proveniente de la fase metálica de Pd formada por la reducción a bajas temperaturas con pasaje de hidrógeno de especies oxidadas de paladio o provenientes de la preparación del catalizador<sup>[43]</sup>. Este mismo comportamiento reportaron otros autores para catalizadores de Pd soportados sobre carbón a partir de precursores clorados y nitrogenados<sup>[42,43]</sup>. La temperatura a la que aparecen los picos de reducción para los catalizadores de Pd soportados sobre RX3 no corresponde a la reducción típica de los óxidos de paladio, la cual es menor a 400 K<sup>[42]</sup>. Los picos de reducción en los catalizadores de Pd sobre carbón, sobre todo próximos a la temperatura que presentan nuestros catalizadores, son atribuidos mayoritariamente a la

reducción de especies de  $\text{Pd}^{2+}$  con fuerte interacción con la superficie del soporte carbonoso<sup>[43,88,89]</sup>. Del cálculo de consumo de  $\text{H}_2$  a partir del área bajo la curva de los perfiles se puede descartar que la reducción corresponda a óxidos de paladio, debido a que se obtiene valores muy superiores al 100 % de reducción. Las diferencias observadas en el consumo de hidrógeno y la aparición de varios picos de reducción pueden estar significando que el consumo de  $\text{H}_2$  no sólo se deba a la reducción de especies oxidadas del metal, sino también a la reducción de especies oxigenadas presentes en la superficie del carbón, donde el  $\text{H}_2$  quimisorbido disociativamente sobre el metal puede moverse mediante un fenómeno de spillover sobre la superficie del soporte<sup>[90,91]</sup> hacia sitios conteniendo oxígeno o cloruros quimisorbidos y competir de esta manera con la reducción de especies  $\text{Pd}^{\delta+}$  remanentes<sup>[42,45]</sup>.

Dos mecanismos son posibles para la formación de metal en estado completamente reducido durante la preparación del catalizador<sup>[42]</sup> los que se proceden a describir: 1) Es probable que las soluciones de sales o compuestos complejos posean propiedades oxidantes, en consecuencia pueden reaccionar con la superficie del carbón de manera similar a otros oxidantes (Ej: ácido nítrico, hipoclorito o iones de persulfato)<sup>[47,92]</sup>. En este mecanismo las reacciones de oxidación son acompañadas al mismo tiempo por una reducción del metal, como se observa que pasa con el platino que de  $\text{Pt}^{4+}$  pasa a  $\text{Pt}^{2+}$  o  $\text{Pt}^0$  <sup>[93-100]</sup>. El poder reductor del soporte decrece a medida que se incrementa la oxidación de los grupos superficiales del carbón, pero el poder reductor del carbón no solo depende del grado de oxidación del soporte sino que también de la naturaleza del oxidante, de su pH y de la temperatura<sup>[42]</sup>, por ejemplo [  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4$ ]<sup>2+</sup> a un pH igual a 8,5 no es reducido por el carbón<sup>[95]</sup>. 2) El otro mecanismo alternativo es que puede haber una hidrólisis parcial del complejo del metal durante la preparación del catalizador, resultando una deposición sobre la superficie del soporte de óxidos u hidróxidos fácilmente reducibles.

En la Figura IV.10 se observa que el catalizador PtCIRX presenta en su perfil de reducción dos picos cercanos entre cada uno con un máximos próximos a los 479 K el otro a 555 K. Silva et al.<sup>[101]</sup> y Gómez-Sainero et al.<sup>[89]</sup> sobre catalizadores de Pt soportados sobre carbón reportaron valores próximos a los nuestros asignados a la reducción de especies oxidadas presentes en el soporte. En nuestro catalizador de platino tampoco se puede descartar que exista platino en estado metálico antes del proceso de reducción proveniente de la preparación de los catalizadores como ya se menciona anteriormente.

El catalizador RuCIRX presenta en el perfil de la experiencia de RTP dos picos, uno intenso a 450 K seguido de un pico ancho con un máximo próximo a los 560 K. Gómez-Sainero et al.<sup>[89]</sup> presentaron valores similares en catalizadores de Ru soportado sobre carbón, asignando ambos picos a la reducción de especies sucesivas de rutenio según el siguiente mecanismo:  $\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^{2+} \rightarrow \text{Ru}^0$ . Otra explicación diferente es presentada por Pinna et al.<sup>[102]</sup> donde es sus resultados de RTP presentaron dos picos con valores similares a nuestro catalizador pero además realizaron experiencias de RTP de sustancias puras de óxido anhidro de rutenio con la fórmula  $\text{RuO}(\text{OH})$  y  $\text{RuCl}_3$  obteniendo picos de reducción a 473 K y 563 K respectivamente, como la preparación de los catalizadores implica la impregnación de superficies de carácter básico de carbón con  $\text{RuCl}_3$  es posible asignar los picos de reducción del catalizador próximo a los 473 K a óxidos de rutenio y los picos próximos a 563 K a cloruros u oxiclорuros de Ru.

Por último es importante notar el pico ancho que aparece a partir de los 700 K para todos los catalizadores soportados sobre el carbón RX3, inclusive para el mismo soporte sin ningún tratamiento. Se puede observar que este pico es más intenso para los catalizadores PdNRX y RuCIRX siendo el de los catalizadores PdCIRX y PtCIRX similar, el comportamiento en esta zona, al del soporte. Murthy et al.<sup>[41]</sup> asignan este pico a la gasificación del soporte. Los picos de alta temperatura también pueden deberse a que

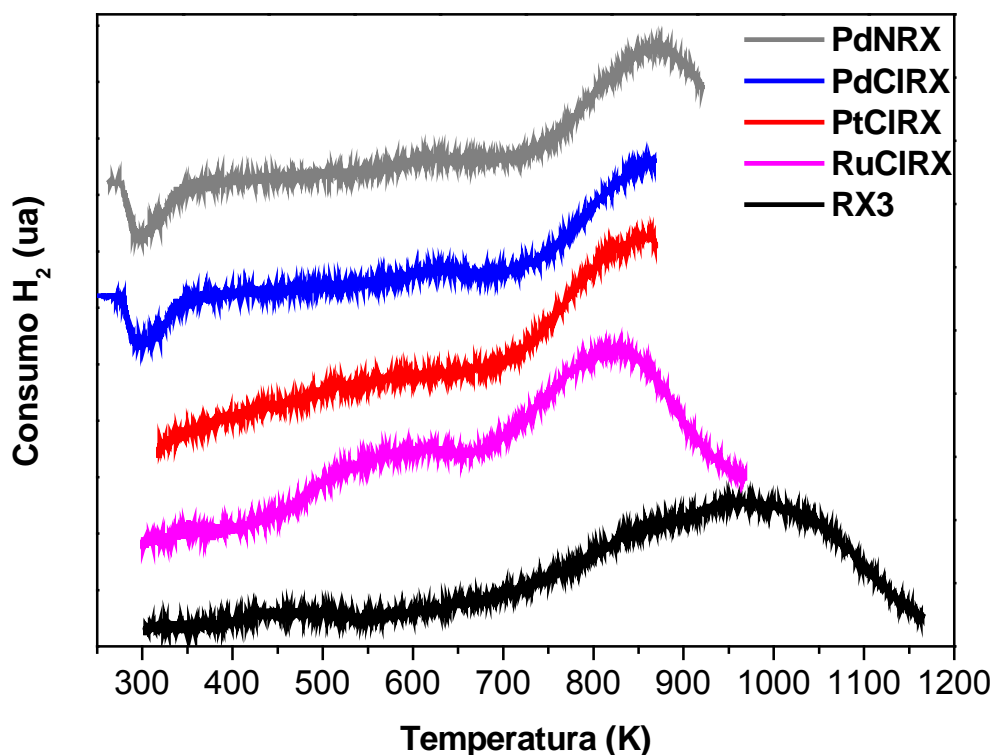


carbones de origen natural pueden contener entre 5 % a 6 % de impurezas como óxidos metálicos en donde algunos, bajo condiciones de reducción, pueden dar especies metálicas como los de Fe y Ni<sup>[102]</sup>. Es ampliamente conocido que los grupos superficiales presentes en los carbones se pueden descomponer a temperatura y en flujo de Ar para dar CO y CO<sub>2</sub>. Estos compuestos gaseosos presentan ciertas dificultades para ser detectadas en las experiencias que se utiliza argón como gas portador y un detector de conductividad, como ocurre con nuestras experiencias de RTP. El CO<sub>2</sub> posee una conductividad similar al argón, con lo que no se detectarían cambios en la señal del detector ante la presencia de CO<sub>2</sub> proveniente del soporte, pero el CO presenta una conductividad mayor por lo que su presencia debería denotar una señal negativa en el perfil de reducción, fenómeno no observado en nuestros catalizadores en las condiciones de análisis. Para concluir si durante nuestras experiencias de RTP de los catalizadores soportados sobre RX3 utilizados en la tesis se genera CO y/o CO<sub>2</sub> provenientes de la gasificación del carbón, al soporte se le realizó el mismo procedimiento que el descrito para las experiencias de RTP, pero la salida de los gases fue analizada con un espectrómetro de masa. En la experiencia de TPD-masa (la muestra se calentó hasta los 900 K), no se detectó la presencia de ninguno de los gases buscados, concordando con los resultados informados por Pinna et al.<sup>[102]</sup>. Descartando la posibilidad de que los picos a alta temperatura sean originados por la gasificación del soporte, cobra más fuerza que la presencia de los mismos se deban a la reducción de especies oxidadas sobre la superficie del carbón; además es ampliamente conocido, la presencia de especies oxidadas reducibles en los soportes de carbón como ser: carbonilos, fenoles y quinonas<sup>[103]</sup>. Aksoylu et al.<sup>[104]</sup> también observaron que cuando utilizaban HNO<sub>3</sub> en la preparación de los catalizadores, los que luego eran secados durante 24 h a 383 K en estufa, se modifica la señal de los picos de alta temperatura con respecto a los soportes que fueron sometidos a otros tratamientos. Esto es debido a que el

HNO<sub>3</sub> es un oxidante fuerte y puede modificar la naturaleza de los sitios superficiales del carbón.

Con la finalidad de demostrar que los picos que se presentan en los resultados de RTP, corresponden a especies metálicas complejas superficiales, los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento térmico en flujo de un gas inerte. El procedimiento consistió en colocar el catalizador en un reactor de lecho fijo y, en un flujo de 40 mL/min de argón, se elevó la temperatura a una velocidad de 10 K/min hasta 773 K, temperatura a la cual se dejó 3 h y luego se enfrió en el mismo gas hasta temperatura ambiente. A todos los catalizadores con este tratamiento se les realizó las experiencias de reducción en las mismas condiciones que los catalizadores presentados en la Figura IV.10.

En la Figura IV.11 se presentan los resultados de los catalizadores de carbón con el tratamiento térmico en atmósfera de argón. Ambos perfiles de los catalizadores de Pd presentan un pico de desorción a 298 K, atribuido a la liberación de H<sub>2</sub> proveniente de la descomposición de la fase β-HPd, luego no se observan los picos que se apreciaban entre 350 y 700 K para los catalizadores de Pd sin tratamiento térmico, posiblemente proveniente de Pd metálico formado a partir de la descomposición por el tratamiento térmico en gas inerte de las especies complejas presentes sobre la superficie del carbón. Para el catalizador de PtClRX con tratamiento térmico en argón tampoco se observan los picos entre 400 y 650 K que se observan en el perfil de reducción del mismo catalizador pero sin tratamiento térmico en argón. De la serie de catalizadores con tratamiento térmico en argón, el catalizador de rutenio es el único que presenta un pico de reducción ancho comprendido entre 439 y 665 K, diferenciándose de su homólogo sin tratamiento térmico el que presenta un pico definido con un máximo próximo a los 450 K. Todos los catalizadores de carbón con tratamiento térmico, al igual que el soporte sin tratamiento térmico presentan en sus perfiles un pico que comienza aproximadamente a partir de los 700 K.



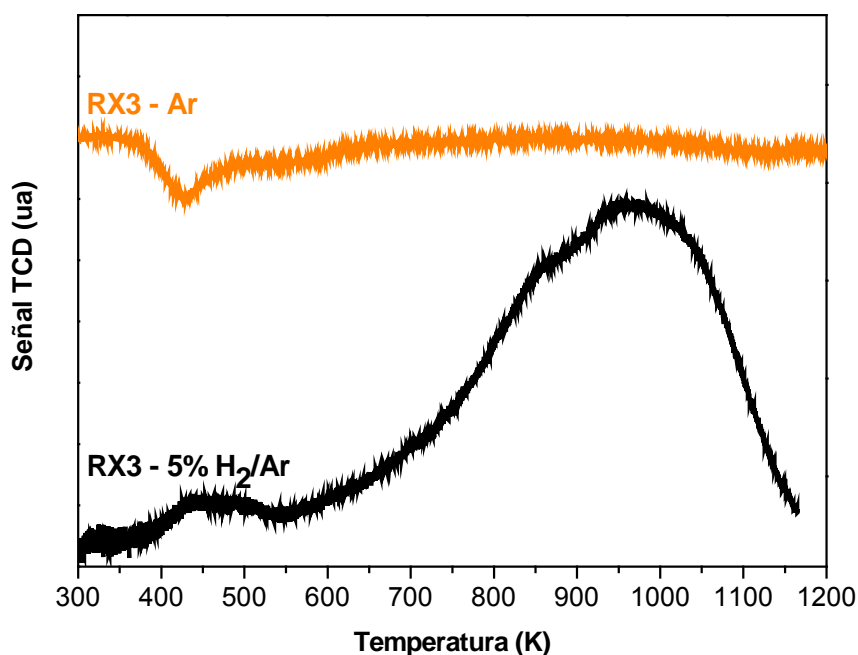
**Figura IV.11:** Perfil de RTP de los catalizadores RX3 tratados en Argón. Catalizador: PdNRX, PdCIRX, PtCIRX, RuCIRX y soporte NORIT RX3.

De la serie de RTP de los catalizadores metálicos soportados sobre carbón RX3 y sometidos a tratamiento térmico en flujo de gas Ar, se puede concluir que antes de la reducción de los catalizadores existen especies metálicas complejas sobre la superficie del carbón, las cuales se descomponen o reducen durante el tratamiento de reducción. A partir de los resultados se puede concluir que los picos que aparecen entre 350 K y 700 K se deben a la descomposición de los nitratos del precursor metálico o a la de grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón como ser del tipo lactona<sup>[105,106]</sup>. Otro comportamiento que se observa en común entre los catalizadores con tratamiento térmico, sin tratamiento térmico y el soporte es que los perfiles presentan un pico a elevada temperatura que comienza aproximadamente a los 700 K. Con el objetivo de determinar si este pico proviene de la reducción de grupos superficiales en presencia de hidrógeno o por la destrucción de especies orgánicas debido a la temperatura, al soporte RX3 se le realizó una experiencia de desorción a

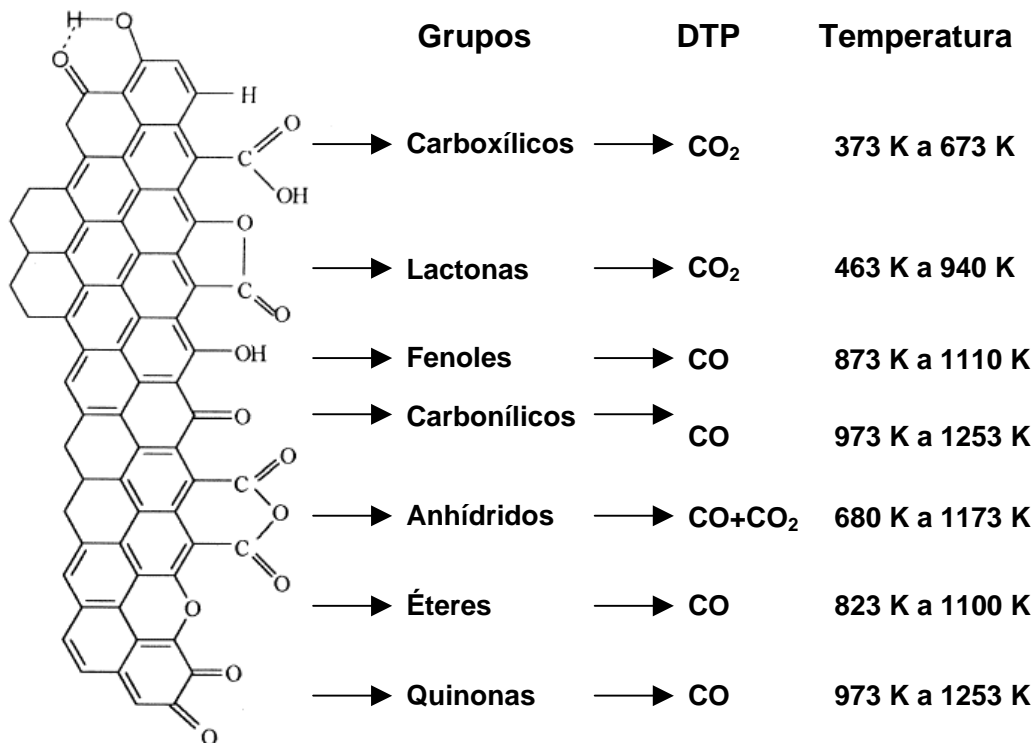
temperatura programada (DTP) en flujo de argón, los resultados se presentan en la Figura IV.12, en donde se aprecia que no aparece el pico a alta temperatura, con lo que se concluye que los picos que aparecen a altas temperaturas en las experiencias de reducción a temperatura programada se pueden deber a la reducción de especies oxigenadas del tipo fenólica, carboxílica, anhídridos, éteres y quinonas presentes en la superficie de los materiales carbonosos<sup>[105,106]</sup>. En la Figura IV.13 se pueden observar las temperaturas a las que se descomponen los grupos orgánicos presentes en los carbones dependiendo de su naturaleza química; estos datos fueron reportados en los trabajos de Figueiredo et al.<sup>[106]</sup> y Szymański et al.<sup>[107]</sup> como una recopilación de varios trabajos científicos.

Además el perfil del carbón RX3 en flujo de argón presentó un pico negativo a 423 K posiblemente debido a la desorción de agua adsorbida de manera física y química.

Para concluir el estudio de los catalizadores soportados sobre RX3 se calculó el consumo de H<sub>2</sub> obteniendo a partir del área bajo la curva de los perfiles de reducción hasta la temperatura de 700 K, observándose que ninguno de los catalizadores corresponde con la estequiometría de reducción de los posibles óxidos metálicos siendo el consumo de hidrogeno superior entre un 100 % al 300 % al del correspondiente óxido, dependiendo del catalizador. Estos resultados indicarían que existe también la reducción de especies oxigenadas presentes en la superficie del carbón.



**Figura IV.12:** Perfil de RTP del soporte RX3: — RX3 - Ar (en flujo de Ar) — RX3 - 5% H<sub>2</sub>/Ar (en flujo de 5% H<sub>2</sub>/Ar).



**Figura IV.13:** Temperatura de descomposición de los grupos orgánicos presentes en la superficie de los carbones utilizados como soportes.

#### IV.2.3.3. Grado de reducción de los catalizadores soportados sobre $Al_2O_3$

Utilizando el cálculo del área bajo la curva para estimar el consumo de hidrógeno y suponiendo una estequiometría de reducción de los óxidos metálicos, se puede tener una idea de la cantidad de metal que se encuentra en su estado de reducción total, es decir  $M^0$  (M: Pd, Pt, Ru y Rh).

Para poder obtener la estimación del consumo de  $H_2$  mediante el cálculo del área bajo la curva del perfil de reducción de los catalizadores es necesario previamente realizar una curva de calibrado con un compuesto para el que se conozca el consumo de hidrógeno por unidad de masa del mismo. En nuestro caso para la confección de la curva de calibrado se utilizó como material de calibración  $AgO$ , el que posee un consumo de  $95,0 \pm 0,3 \text{ cm}^3$  de  $H_2$  por gramo de óxido.

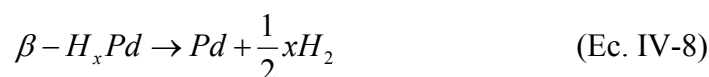
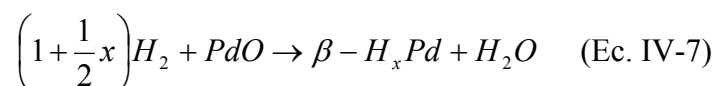
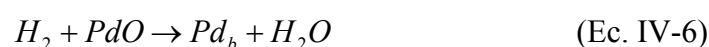
La Ecuación IV.5 representa la expresión matemática obtenida para la curva de calibrado.

$$H_2 [mol] = 1,04 \cdot 10^{-4} \cdot Area \quad (\text{Ec. IV-5})$$

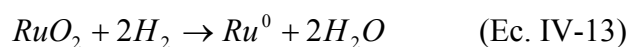
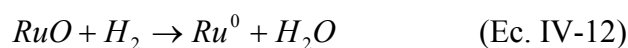
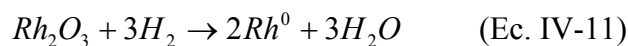
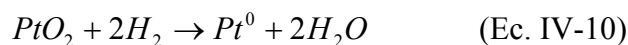
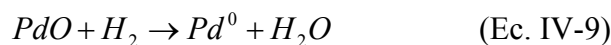
Donde el *Area* es el área obtenida de realizar la integral bajo la curva de la representación de los mV de la señal del TCD en función del tiempo, del perfil de reducción.

En la Tabla IV.10 y IV.11 se presenta el porcentaje de reducción de los metales para cada catalizador ( $M_{Red}/M_{Tot}$ ) para los catalizadores soportados sobre  $Al_2O_3$  conteniendo 0,35% y 1,35% de metal respectivamente. En estas tablas el Area 1 representa el consumo de  $H_2$  obtenido de la integral del primer pico y el Area 3 la del segundo pico positivo observado en el perfil de reducción. El Area 2 únicamente se presenta en los catalizadores de paladio y corresponde al pico negativo dado por la descomposición de la fase  $\beta$ -HPd. Para el cálculo del porcentaje de reducción, hay que tener presente que el consumo de  $H_2$  durante el proceso de

reducción de PdO ocurre en simultáneo con la formación de la fase  $\beta$ -HPd (Ecuaciones IV-6 y IV-7) por lo que el hidrógeno contabilizado para la reducción puede ser mayor debido al hidrógeno consumido por la formación de la fase  $\beta$ -HPd. Este inconveniente es resuelto debido a que, con el aumento de la temperatura, la fase  $\beta$ -HPd se descompone dando un pico negativo ocasionado por la liberación de  $H_2$ , Ecuación IV-8, con lo que el problema se soluciona restando el Area 2 a la suma del Area 1 con el Area 3.



Para el cálculo del porcentaje de reducción se utilizó la estequiometría de reducción del óxido asignado anteriormente en la discusión de los perfiles de reducción, las cuales son:  $H_2/Pd^{2+} = 1$  (Ecuación IV.9),  $H_2/Pt^{4+} = 2$  (Ecuación IV.10),  $H_2/Rh^{3+} = 3/2$  (Ecuación IV.11),  $H_2/Ru^{+2} = 1$  (Ecuación IV.12) y  $H_2/Ru^{+4} = 2$  (Ecuación IV.13).



Los catalizadores PdCIA10,35 y PdCIA11,3 presentan dos picos en el perfil de reducción; el primero fue asignado con seguridad a la reducción de PdO. Para el cálculo del segundo pico, asignado a la reducción de especies Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>, es imposible establecer una correlación entre el consumo de hidrógeno y la presencia de estas especies debido a su estequiometría desconocida, por este motivo y a los fines de poder efectuar el cálculo del porcentaje de reducción se adoptó la misma que la utilizada para el PdO. Para el catalizador SC-PdCIA11,3 también se adoptó una estequiometría de reducción igual a la del PdO.

**Tabla IV.10:** Porcentaje de reducción de los catalizadores 0,35% Metal soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	Especie Reducida	Area 1	Area (β-HPd) 2	Area 3	Area (1+3-2)	Mol H <sub>2</sub> /g cat	M <sub>Red</sub> /M <sub>Tot</sub> %
PdCIA10,35	PdO	0,03122	0,00395	0,02590	0,05317	9,83E-06	30
PdNA10,35	PdO	0,18300	0,01680	-	0,1662	3,07E-05	99
PtCIA10,35	PtO <sub>2</sub>	0,14331	-	-	0,14331	2,64E-05	74
RhCIA10,35	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1701	-	0,07307	0,24317	4,49195E-05	91
RuCIA10,35	RuO	0,1765	-	-	0,17650	3,26E-05	98
RuCIA10,35	RuO <sub>2</sub>	0,1765	-	-	0,17650	3,26E-05	49

**Tabla IV.11:** Porcentaje de reducción de los catalizadores 1,35% Metal soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	Especie Reducida	Area 1	Area (β-HPd) 2	Area 3	Area (1+3-2)	Mol H <sub>2</sub> /g cat	M <sub>Red</sub> /M <sub>Tot</sub> %
PdCIA11,3	PdO	0,0436	-	0,40315	0,44675	9,27E-05	74
SC-PdCIA11,3	PdO	0,7268	-	-	0,7268	1,51E-04	121
PdNA11,3	PdO	0,6664	0,0680	-	0,5984	1,24E-04	100
PtCIA11,3	PtO <sub>2</sub>	0,4627	-	-	0,4627	9,60E-05	70
RuCIA11,3	RuO	0,4888	-	-	0,4888	1,26E-04	79*
	RuO <sub>2</sub>	-	-	0,2155	0,2155	1,90E-04	17*

\* Grado de reducción del catalizador RuCIA11,3 es igual a la suma de ambos resultados (96%)

Del análisis de los resultados del grado de reducción obtenidos en los catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se puede observar que las muestras PdNA10,35, RhCIA10,35 y RuCIA10,35 (suponiendo estequiometría de reducción del RuO) presentan valores próximos al 100 % de



reducción de la especie metálicas. Las muestras PdClAl<sub>0,35</sub>, PtClAl<sub>0,35</sub>, PdClAl<sub>1,3</sub> y PtClAl<sub>1,3</sub> presentan un grado de reducción inferior al 75%, esto es posiblemente debido a la presencia de especies electrodeficientes Pd<sup>+δ</sup> y Pt<sup>+δ</sup> de difícil reducción sumado al desconocimiento de la estequiometría de este proceso.

En la serie de catalizadores 1,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para la muestra PdNA<sub>1,3</sub> se obtuvo una reducción del 100%, resultado similar al encontrado para la muestra de menor contenido metálico. En el catalizador PdClAl<sub>1,3</sub> se obtuvo un valor para el grado de reducción igual al 74% debido a la presencia de especies Pd<sup>+δ</sup> difícilmente reducibles, mientras que en su homólogo sin calcinar (SC-PdClAl<sub>1,3</sub>) se obtuvo un valor irreal de 121 %, debido a que se propuso como estequiometría de reducción para el cálculo fue la de la especie PdO, cuando en realidad las posibles especies presentes son Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>, PdCl<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> de estequiometría de reducción desconocida.

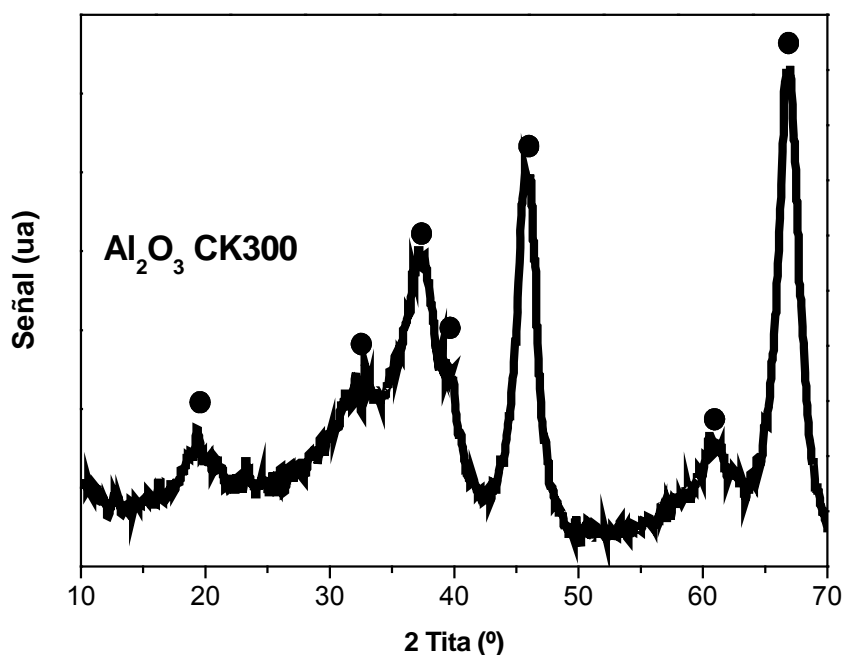
#### ***IV.2.4. Difracción de rayos X (DRX)***

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) para los catalizadores preparados con carga metálica superior al 1% w. Debido a que estos catalizadores se encuentran en forma de pellets, los mismos fueron molidos de manera de poder colocar la muestra en el porta muestra o celda del equipo.

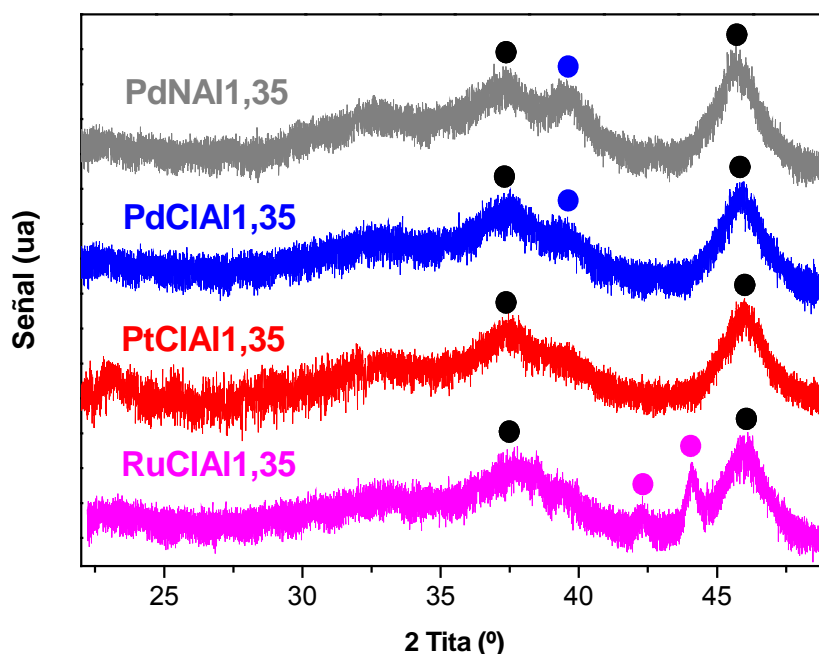
Como el objetivo es obtener datos de las especies metálicas involucradas en la reacción de hidrogenación, los catalizadores fueron previamente reducidos en flujo de hidrógeno a una temperatura de 673 K, terminado el proceso de reducción se colocó la muestra en la celda del equipo y se inició la adquisición de datos, adoptando así el procedimiento utilizado por otros investigadores<sup>[108-110]</sup>.

En las experiencias en donde se analizaban los metales soportados sobre alúmina se utilizó una velocidad de barrido de 0,25 grados/min y cuando el soporte era carbón se utilizó una velocidad de 0,5 grados/min.

En la Figura IV.14 se presentan los espectros de DRX obtenidos para la alúmina utilizada como soporte y en la Figura IV.15 los catalizadores calcinados soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una carga metálica próxima a 1,35% w, denominada serie MXAl1,35. En esta denominación, M hace referencia a los metales ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Ru}, \text{Rh}$  o  $\text{Ni}$ ) y X hace referencia a la sal del precursor metálico utilizado para la preparación de los catalizadores, así, se utilizó un precursor conteniendo cloro  $X = \text{Cl}$  y si el precursor es a base de nitrógeno  $X = \text{N}$ .



**Figura IV.14:** Difractograma de rayos X obtenido para la alúmina CK300 [ $\bullet$   $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]



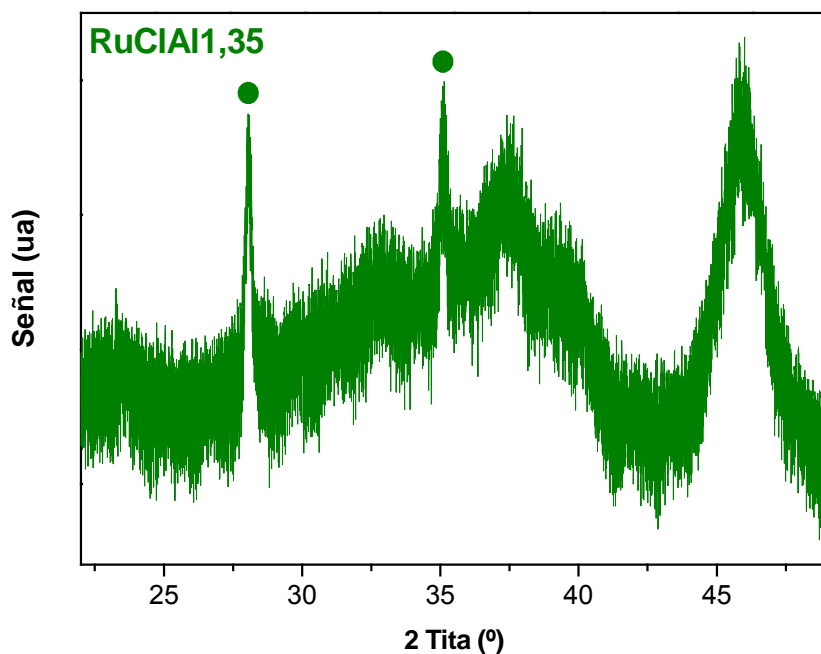
**Figura IV.15:** Difractograma de rayos X obtenido para los catalizadores M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [●Pd ●Pt ●Ru]

El espectro de difracción de rayos X de la alúmina CK300 utilizada como soporte presenta los tres picos de máxima intensidad a  $2\theta=37,7^\circ$ ,  $45,98^\circ$  y  $66,98^\circ$  correspondiente a la estructura de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[111]</sup>.

Para ambos catalizadores de paladio soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa un pico a  $2\theta = 39,8^\circ$  correspondiente a la estructura cristalina (111) del Pd<sup>0</sup><sup>[110]</sup>; este pico se encuentra muy encimado sobre el pico  $2\theta = 37,8^\circ$  característico del soporte. En los difractogramas de los catalizadores de Pd no se observaron picos correspondientes al PdO. En el catalizador de Pt no se alcanza a observar la presencia del pico  $2\theta = 39,9^\circ$  asignado a la presencia de Pt<sup>0</sup> con estructura (111)<sup>[44,112,113]</sup>, posiblemente debido a la presencia de partículas muy chicas por debajo del límite de sensibilidad de la técnica. En el espectro tampoco se visualiza la presencia de los picos correspondientes a la especie PtO<sub>2</sub> o la de Pt<sup>0</sup> con estructura (200). En el espectro del catalizador de Ru reducido se observa claramente la presencia de un pico

intenso en  $2\theta = 43,95^\circ$  y otro de menor intensidad a  $2\theta = 42,50^\circ$  correspondientes a las fases (100) y (101) del  $\text{Ru}^0$  [84,112,113]. No se observa la presencia de los picos correspondientes a la especie  $\text{RuO}_2$ .

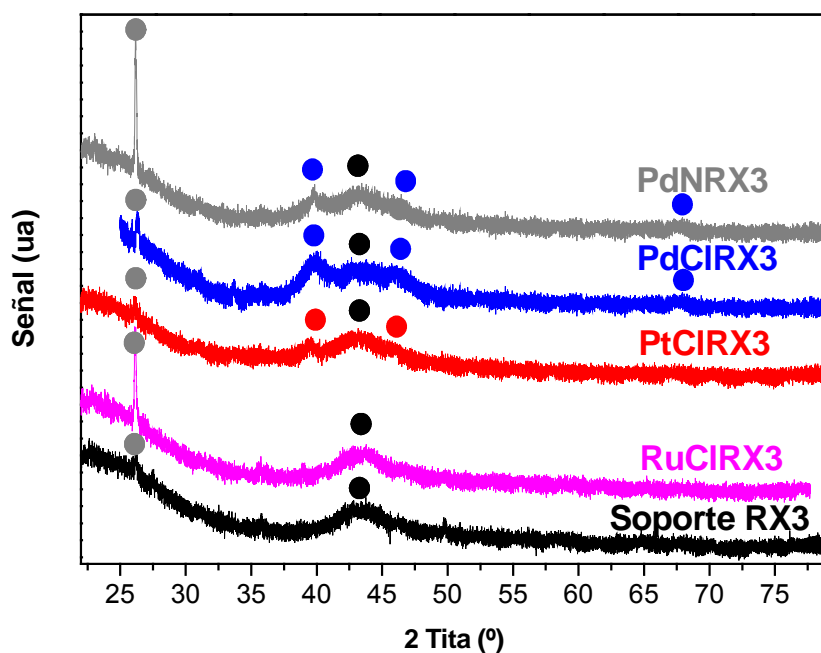
En la Figura IV.16 se presenta el difractograma del catalizador rutenio soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinado pero sin el proceso de reducción; en el mismo se observa la presencia de dos picos intensos a valores de  $2\theta = 34,96^\circ$  y  $28^\circ$  correspondientes a la especie  $\text{RuO}_2$  [84,113].



**Figura IV.16:** Difractograma de rayos X del catalizadores RuClAl1,35 calcinado y sin reducir[●RuO<sub>2</sub>]

En la Figura IV.17 se presentan los difractogramas obtenidos para la serie soportada sobre carbón RX3. El procedimiento empleado en estos catalizadores es el mismo al empleado en lo catalizadores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con la salvedad de que la velocidad de barrido empleada fue diferente.

En la Figura IV.17 en trazo negro se puede observar el difractograma del soporte el que presenta dos picos a  $2\theta = 43,3^\circ$  característico del soporte y  $26,4^\circ$ , este ultimo se puede asignar a la presencia de especie cristalina grafito<sup>[44,114]</sup>.



**Figura IV.17:** Difractograma de rayos X de los catalizadores RX3 [●Pd ●Pt ●RX3 ●Grafito]

Ambos catalizadores de Pd soportado sobre carbón presentan tres picos asignados al  $Pd^0$  a valores de  $2\theta = 39,9^\circ$ ,  $46,4^\circ$  y  $68,4^\circ$  <sup>[109,111]</sup>. Pinna et al.<sup>[102]</sup> reportaron resultados similares en sus experiencias sobre catalizadores de Pd/carbón. A pesar de la similitud que presentan ambos espectros existe una diferencia notable en la intensidad del pico  $2\theta = 26,4^\circ$  asignado al carbón en estructura cristalina del grafito, en donde es mucho más intenso para el catalizador PdNRX. Posiblemente esta estructura cristalina del carbón provenga de la reacción entre el ácido nítrico presente en la solución precursora del catalizador, el cual puede actuar como un agente oxidante de los grupos superficiales presentes en los carbones<sup>[42,92]</sup>.

El catalizador de Pt soportado sobre carbón presenta dos picos a valores de  $2\theta = 39,9^\circ$  y  $46,2^\circ$  característicos respectivamente de las estructuras cristalinas (111) y (200) del Pt<sup>0</sup>[44,111-113].

En el catalizador de rutenio soportado sobre carbón no se observa ningún pico correspondiente a la especie metálica u óxidos, esto se puede deber a que el pico principal del Ru<sup>0</sup> correspondiente a la fase cristalina (101) se encuentra aproximadamente en la misma posición que el pico  $2\theta = 43,3^\circ$  característico del soporte RX3; similar inconveniente reportaron Pinna et al.<sup>[102]</sup>. Es interesante notar que en el espectro de este catalizador aparece de manera intensa, al igual que en el espectro obtenido para la muestra PdNRX, el pico  $2\theta = 26,4^\circ$  correspondiente al grafito.

Para todas las muestras, a partir de los datos obtenidos por DRX, se realizó la estimación del tamaño de partícula de cada especie metálica presente. Para el cálculo del tamaño de partícula se utilizó la correlación de Debye-Scherrer (ver Capítulo II - Sección experimental) presentándose en la Tabla IV.12 los valores obtenidos.

**Tabla IV.12:** Tamaño de partícula (d) estimado mediante la ecuación de Debye-Scherrer

Catalizador	Especie	$2\theta$ (grados)	$\theta$ (radianes)	$\Delta(2\theta)$ (radianes)	$\cos\theta$	d (Å)
PdNAI1,3	Pd <sup>0</sup>	39,80	0,347	0,021	0,940	72
PdCIAI1,3	Pd <sup>0</sup>	39,80	0,347	0,014	0,940	105
PtCIAI1,3	Pt <sup>0</sup>	-	-	-	-	-
RuCIAI1,3	Ru <sup>0</sup>	43,95	0,384	0,007	0,927	215
RuCIAI1,3-Calcinado	RuO <sub>2</sub>	28,00	0,244	0,004	0,970	336
PdNRX	Pd <sup>0</sup>	39,90	0,348	0,011	0,940	132
PdCIRX	Pd <sup>0</sup>	39,90	0,348	0,019	0,940	78
PtCIRX	Pt <sup>0</sup>	39,90	0,348	0,026	0,940	58
RuCIRX	Ru <sup>0</sup>	-	-	-	-	-

#### ***IV.2.5. Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier de CO (FTIR-CO)***

Como ya se ha explicado en la Sección II – Experimental, en el trabajo de tesis se utilizó la técnica Espectroscopia Infrarroja por Transformadas de Fourier utilizando las frecuencias de vibración del gas CO adsorbido sobre la superficie del catalizador para obtener información del estado electrónico del metal y sobre los sitios con diferentes ambientes (planos cristalinos, bordes, escalones, tamaños de cristal e interacción metal-soporte).

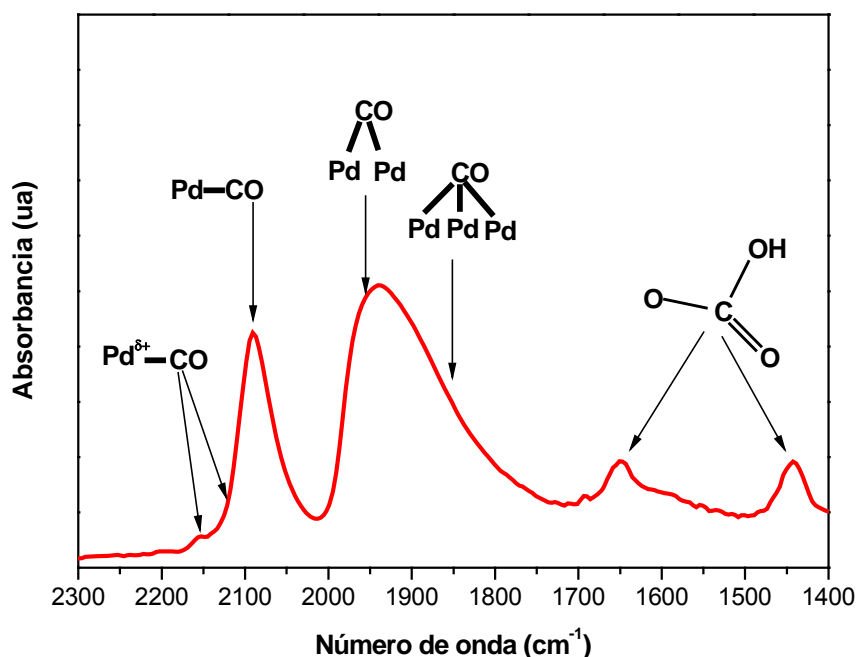
Debido a los resultados obtenidos de las experiencias catalíticas, la técnica FTIR-CO solo fue aplicada para la serie 1,35% w en metal de los catalizadores de paladio soportado sobre alúmina.

##### ***IV.2.5.1. Experiencias FTIR-CO en los catalizadores 1,35% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***

El espectro obtenido de los catalizadores mediante FTIR de la molécula de CO adsorbida sobre la superficie se puede separar en dos partes, una comprendida entre las bandas vibracionales 2000 cm<sup>-1</sup> y 2200 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la adsorción lineal y otra banda comprendida entre 1800 cm<sup>-1</sup> y 2000, cm<sup>-1</sup> asignada a la adsorción en forma de puente entre la molécula gaseosa y el metal sobre los sitios metálicos<sup>[4,22,115,116]</sup>. Dentro de este rango de frecuencias la banda comprendida entre 2100 cm<sup>-1</sup> y 2160 cm<sup>-1</sup> corresponde a especies de CO adsorbidas de manera lineal sobre sitios de paladio con diferentes estados electrónicos<sup>[24,116-119]</sup>. Las bandas comprendidas entre 1800 cm<sup>-1</sup> y 2000 cm<sup>-1</sup> están asociadas a la adsorción del CO de manera puente sobre diferentes planos cristalinos del metal<sup>[56,118,120]</sup>. En todos los espectros de FTIR-CO obtenidos se observó la presencia de dos bandas de adsorción en el

rango comprendido entre  $1400$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a la formación de carbonatos por presencia de la molécula de  $\text{CO}$ <sup>[121-125]</sup>.

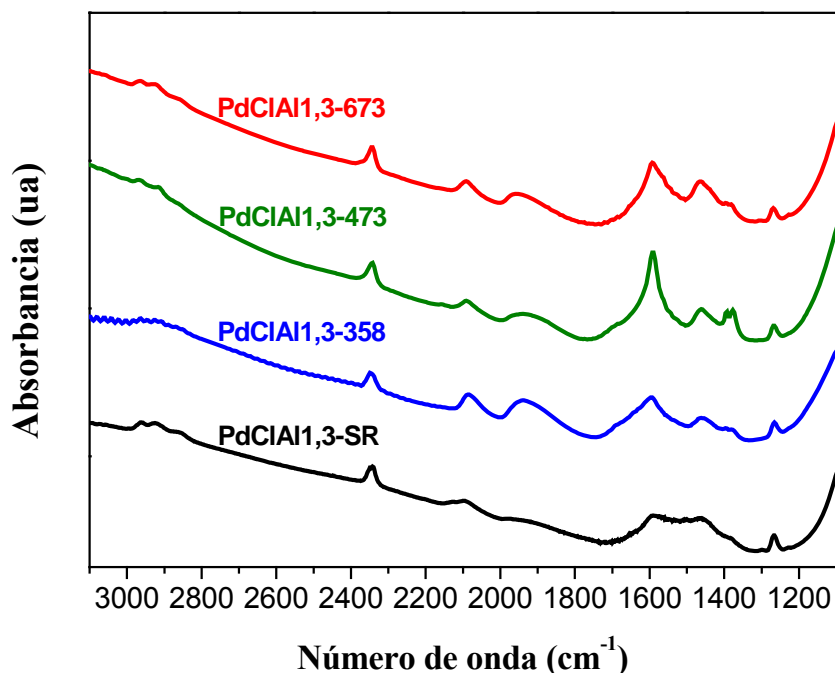
El espectro de la Figura IV.16 muestra las bandas de adsorción del  $\text{CO}$ , mencionada con anterioridad<sup>[116]</sup>.



**Figura IV.18:** Espectro FTIR-CO de distintas especies de  $\text{CO}$  adsorbidas.

En la Figura IV.19 se presentan los espectros de FTIR-CO obtenidos para las muestras sin reducir y reducidas en flujo de  $\text{H}_2$  a 358, 473 y 673 K, del catalizador 1,35%  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinado a 773 K, obtenido de impregnar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una solución preparada a partir de  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{HCl}$  ( $\text{PdClAl}_{11,35}$ ). En los espectros de FTIR presentados de la Figura IV.19 además de presenciarse las bandas de adsorción de  $\text{CO}$  sobre los sitios metálicos se ve la banda  $2349\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al  $\text{CO}_2$  gaseoso presente en el ambiente y picos entre  $1400$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la formación de carbonatos sobre el soporte<sup>[116]</sup>. El rango comprendido entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $2200\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las diferentes formas de adsorción de  $\text{CO}$  sobre los sitios metálicos.





**Figura IV.19:** Espectro FTIR-CO del catalizador calcinado PdClAl<sub>1,3</sub> reducido a diferentes temperaturas [Reducido a 673 K Reducido a 473 K Reducido a 358 K Sin reducir]

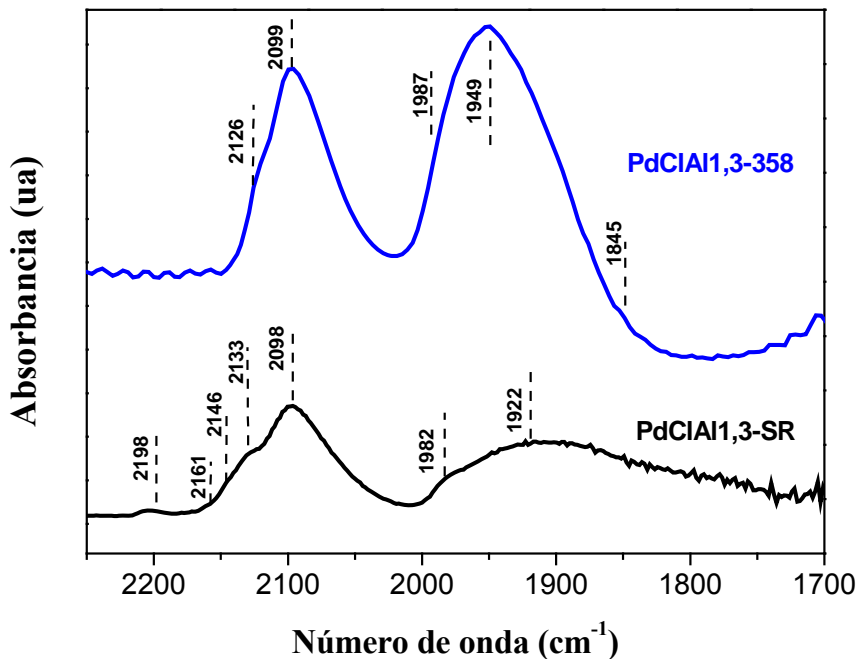
En la Figura IV.20. y Figura IV.21, se presentan los espectros a los que se realizó la substracción del espectro del catalizador que no se trató con CO, así de esta manera se puede observar netamente los efectos que nos interesan sin estar influenciados por la presencia de grupos del soporte que aparecen durante las mediciones de IR.

El espectro del catalizador calcinado sin reducir PdClAl<sub>1,3</sub>-SR, presenta un pequeño pico a 2198 cm<sup>-1</sup> asignada a la interacción de CO con sitios ácidos de Lewis débiles<sup>[116]</sup> o por la interacción con iones Al<sup>3+</sup> presentes en la superficie del soporte provenientes de la deshidratación de la alúmina<sup>[56]</sup>. Además presenta otros picos a 2146 cm<sup>-1</sup>, 2133 cm<sup>-1</sup>, 2098 cm<sup>-1</sup>, 1982 cm<sup>-1</sup> y uno ancho a 1922 cm<sup>-1</sup>. Los picos a ubicados en 2133 y 2146 cm<sup>-1</sup>, que aparecen como hombros del pico a 2090 cm<sup>-1</sup>, pueden ser asignados a la interacción del CO con sitios oxidados Pd<sup>δ+</sup> [24,53,116,126,127], y el el pico 2161 cm<sup>-1</sup> puede ser asignado a la especie Pd<sup>2+</sup> [128], específicamente a PdO [129]. La banda a 2098 cm<sup>-1</sup> es atribuida a la adsorción lineal del CO sobre Pd<sup>0</sup> [119], posiblemente proveniente de la reducción del paladio superficial por efecto del vacío ya que se observó que el catalizador de un color naranja pasó a un gris

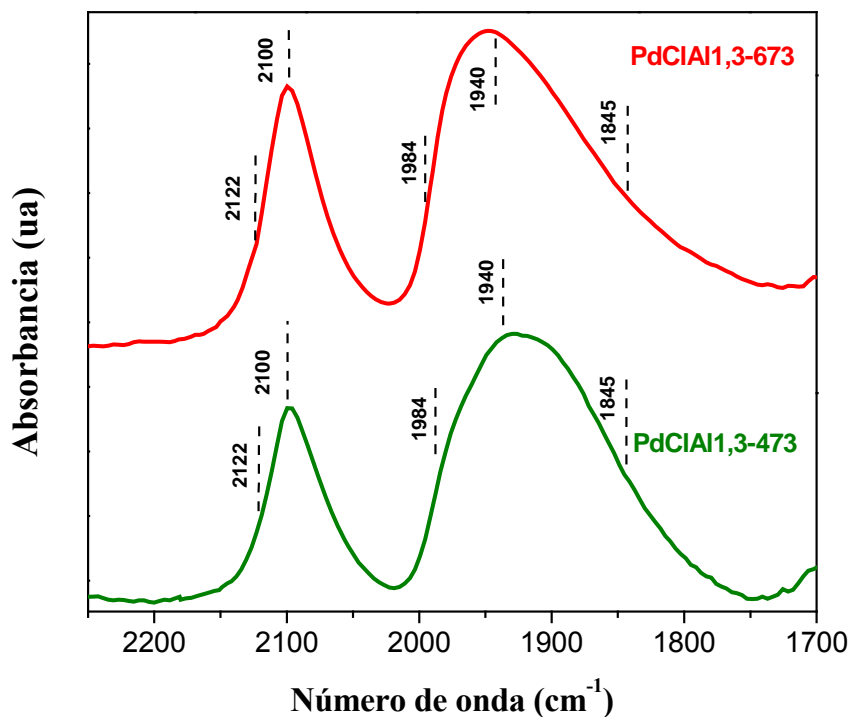
oscuro, color característico del catalizador reducido<sup>[4,24,56,116,126,130]</sup>. También presenta dos bandas a  $1982\text{ cm}^{-1}$  y  $1922\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la adsorción en forma puente del CO sobre los sitios metálicos.

Toda la serie reducida coincide en el pico de  $2098\text{ cm}^{-1}$  asignada a la interacción de lineal de CO con  $\text{Pd}^0$  <sup>[4,116,119,130-135]</sup>, esta banda también está asignado a las imperfecciones sobre la superficie metálica asociadas al tamaño de partícula, mientras menor sea el tamaño de partícula (mayor dispersión metálica y más irregularidades en la superficie) mayor la intensidad de la señal<sup>[19,115,122,136]</sup>. Por otro lado, toda la serie reducida de los catalizadores calcinados presenta picos como hombros de la señal a  $2098\text{ cm}^{-1}$  en una estrecha banda comprendida entre  $2120\text{ cm}^{-1}$  y  $2150\text{ cm}^{-1}$  asignada a especies de paladio electrodeficientes ( $\text{Pd}^{\delta+}$ )<sup>[24,53,116,126,127]</sup>.

En la serie de catalizadores calcinados también se observa un pico ancho comprendido entre  $1700\text{ cm}^{-1}$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la adsorción del CO de manera puente sobre los sitios metálicos. Esta región probablemente esté comprendida por varios picos debido a la presencia de diferentes especies de CO adsorbidas de manera doble [ $\text{Pd}_2(\text{CO})$ ] o triple [ $\text{Pd}_3(\text{CO})$ ] sobre diferentes planos cristalinos superficiales del metal; principalmente los planos (111) y (100)<sup>[4,115,118,120,123,126,128,137-139]</sup>. Se observa que esta región ligeramente se ensancha a medida que aumenta la temperatura de reducción; el ensanchamiento se produce hacia la región de  $1845\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a CO triplemente adsorbido [ $\text{Pd}_3(\text{CO})$ ] sobre planos (111) de Pd <sup>[19,116,119,120,123,126,140,141]</sup>. El pico comprendido entre  $1980$  y  $1990\text{ cm}^{-1}$ , más intenso en los catalizadores PdNA11,3 y SC-PdClA11,3 reducidos, es asignado a la adsorción de CO puente [ $\text{Pd}_2(\text{CO})$ ] sobre los planos cristalinos (100) del Pd <sup>[19,115,123,126,139-142]</sup>. La banda comprendida entre  $1930$  y  $1950\text{ cm}^{-1}$  es asignada a la adsorción de CO puente [ $\text{Pd}_2(\text{CO})$ ] sobre los planos cristalinos (111) del Pd <sup>[115,139,140,142]</sup>.



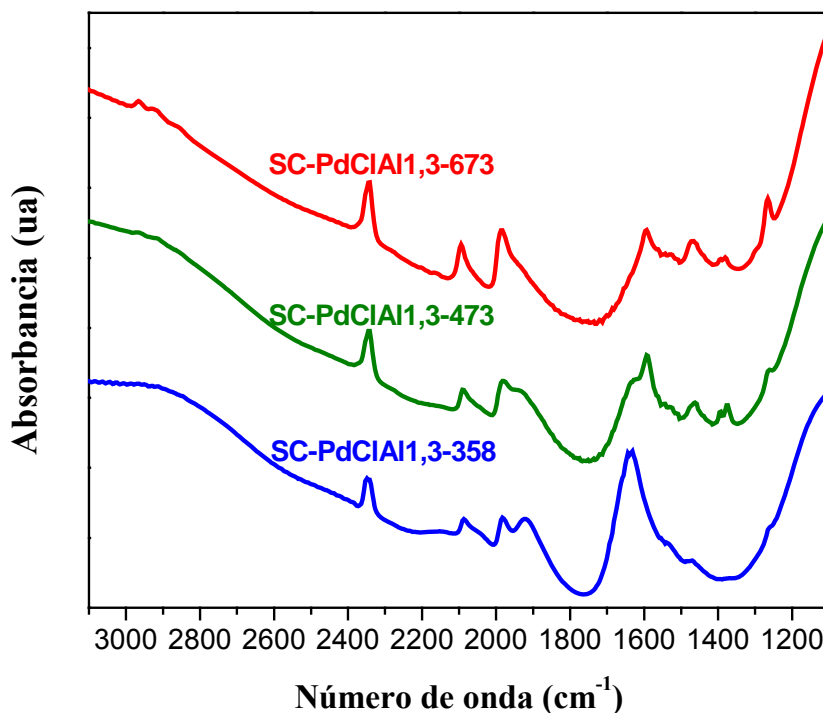
**Figura IV.20:** Espectro limpio FTIR-CO del catalizador PdClAl<sub>1,3</sub> calcinado [ █ Reducido a 358 K █ Sin reducir].



**Figura IV.21:** Espectro limpio FTIR-CO del catalizador PdClAl<sub>1,3</sub> calcinado [ █ Reducido a 673 K █ Reducido a 473 K].

En la Figura IV.22 se presentan los espectros obtenidos para los catalizadores sin calcinar (SC-PdClAl<sub>1,3</sub>) y reducidos a 358, 473 y 673 K, donde se observa la banda 2349 cm<sup>-1</sup> correspondiente al CO<sub>2</sub> gaseoso presente en el ambiente, la banda comprendida entre 1400

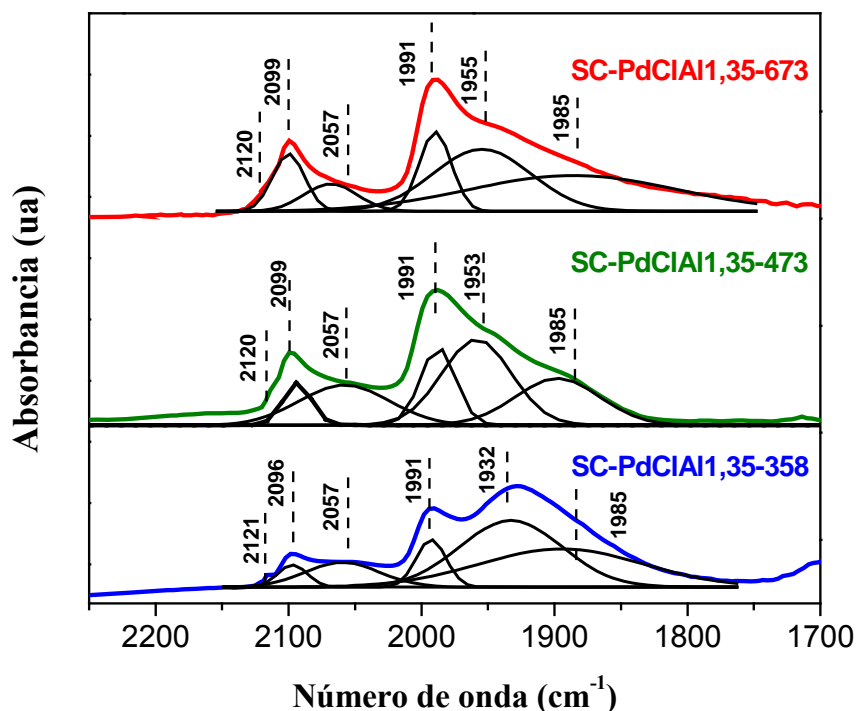
$\text{cm}^{-1}$  y  $1700 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la interacción del CO con el soporte y la región comprendida entre  $1700 \text{ cm}^{-1}$  y  $2200 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la interacción del CO con los sitios metálicos del catalizador.



**Figura IV.22:** Espectro FTIR-CO del catalizador sin calcinar SC-PdClAl<sub>1,3</sub> reducido a diferentes temperaturas [ — Reducido a 673 K — Reducido a 473 K — Reducido a 358 K ]

La Figura IV.23 presenta los diferentes espectros corregidos por la sustracción de los espectros sin CO de manera de limpiar el espectro de las bandas debido a señales provenientes de los grupos visibles en IR presentes en el soporte. Junto a los espectros, se presentan los resultados obtenidos de la deconvolución gaussiana de los resultados experimentales. Este procedimiento se realizó con el objetivo de delimitar mejor las zonas correspondientes a cada especie de CO adsorbida sobre los sitios metálicos.

En la Figura IV.23, se puede observar para los catalizadores reducidos la presencia de un pico u hombro en la región comprendida entre  $2115$  y  $2150 \text{ cm}^{-1}$ , asignada a la interacción del CO con sitios de paladio electrodeficiente ( $\text{Pd}^{\delta+}$ ).



**Figura IV.23:** Espectro limpio FTIR-CO del catalizador sin calcinar SC-PdClAl<sub>1,3</sub> [ ■ Reducido a 673 K ■ Reducido a 473 K ■ Reducido a 358 K ■ Deconvolución del espectro del catalizador reducido a 358 K ]

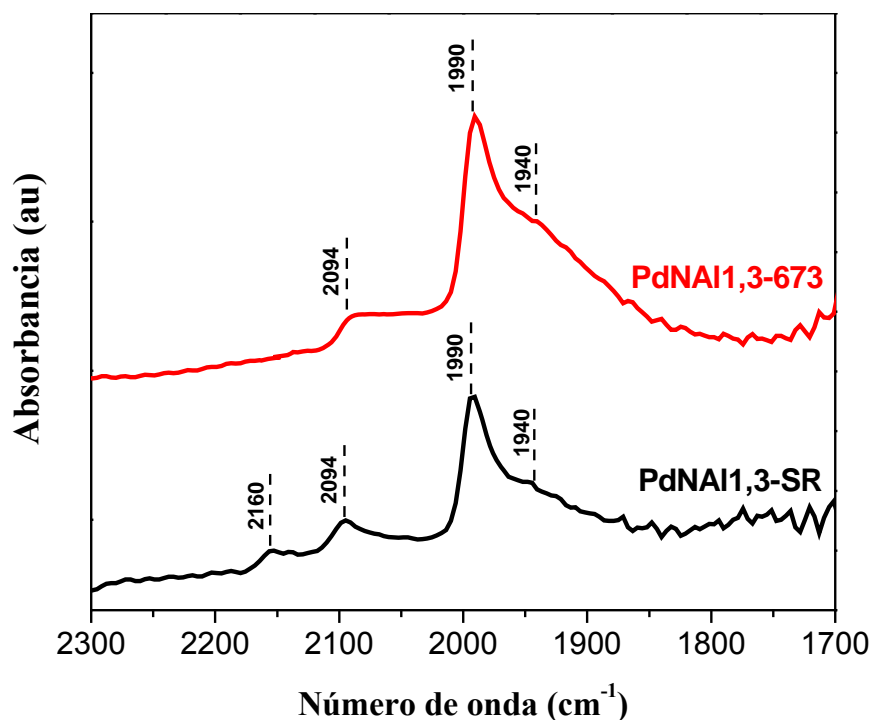
En todas las muestras no calcinadas y reducidas, en la región de adsorción lineal del CO, se observan una señal próxima a 2098  $\text{cm}^{-1}$  y otra a 2057  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la adsorción lineal del gas sobre diferentes planos cristalográficos del Pd como ser: aristas, bordes, pliegues o terrazas<sup>[19,126]</sup>, donde la presencia de dos picos de adsorción es atribuida a discontinuidades entre los diferentes planos<sup>[142]</sup>. La señal que aparece en 1991  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a la adsorción de CO de manera puente [ $\text{Pd}_2(\text{CO})$ ] sobre los sitios metálicos sobre los planos (100) del Pd, mientras que la ubicada entre 1930 y 1950  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la adsorción puente del CO [ $\text{Pd}_2(\text{CO})$ ] sobre los planos (111) del Pd. La banda observada en 1885  $\text{cm}^{-1}$  se puede asignar a la interacción del CO adsorbido de manera triple sobre el Pd [ $\text{Pd}_3(\text{CO})$ ]; en los planos cristalinos (111).

En esta serie de catalizadores sin calcinar, existe una marcada diferencia entre los espectros de FTIR-CO obtenido para el catalizador reducido a 358 K y los reducidos a 473 y 673 K. Esta diferencia se encuentra en la mayor intensidad en banda 1932  $\text{cm}^{-1}$  que se observa

para la muestra SC-PdClAl<sub>1,3</sub>-358; otro comportamiento que se puede apreciar es que a medida que se aumentó la temperatura de reducción ocurre una disminución en la intensidad de las bandas de adsorción próxima a los 1940 y 1880 cm<sup>-1</sup>.

En la Figura IV.24 se presentan los espectros de FTIR-CO para el catalizador de paladio preparado a partir del precursor Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> soportado sobre alúmina y calcinado, con y sin el tratamiento de reducción a 673K.

El catalizador sin reducir PdNA<sub>1,3</sub>-SR presenta un pico a 2160 cm<sup>-1</sup> asignado a Pd<sup>2+</sup> [4,24,56,128], proveniente del tratamiento térmico de calcinación. También se observa un pico a 2094 cm<sup>-1</sup> asignado a la adsorción lineal de CO sobre Pd<sup>0</sup>. El estado reducido del metal posiblemente se deba al proceso de vacío y temperatura que se le realiza al catalizador para evacuar el agua, en donde se observa un oscurecimiento de la superficie del catalizador, debido a la aparición de la especie metálica Pd<sup>0</sup>. Este pico también se observa para el catalizador reducido y la diferencia de intensidad en esta banda entre los catalizadores clorados y no clorados puede deberse a la diferencia del tamaño de partícula del metal. Además tanto el catalizador reducido como no reducido presentan un pico definido a 1990 cm<sup>-1</sup> asignado a la adsorción de CO puente [Pd<sub>2</sub>(CO)] sobre los planos (100) del Pd, este pico posee un hombro con un máximo próximo a los 1936 cm<sup>-1</sup> asignado a la adsorción puente del CO [Pd<sub>2</sub>(CO)] sobre los planos (111) del Pd.



**Figura IV.24:** Espectro limpio FTIR-CO del catalizador sin calcinar PdNAI<sub>1,3</sub> [ ■ Reducido a 673 K ■ Sin reducir]

Es interesante destacar que la región de adsorción en forma puente del CO sobre los planos (100) del Pd, comprendida entre 1970 y 1995  $\text{cm}^{-1}$  se consideran estructuras  $\text{Pd}_2(\text{CO})$  comprimidas asociadas a los planos metálicos más desarrollados presentes habitualmente en los tamaños de partículas metálicas grandes (bajas dispersión metálica en el catalizador)<sup>[128]</sup>, esto fue observado también por Piqueras et al.<sup>[123]</sup> en catalizadores preparados a partir de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , donde predominan las partículas grandes y las fase (100) del Pd. Esto coincide con los resultados obtenidos de dispersión en donde la serie de los catalizadores calcinados PdNAI<sub>1,3</sub> y sin calcinar SC-PdClAI<sub>1,3</sub>, son los que reportan menores valores en la dispersión metálica y mayor intensidad en la banda vibracional comprendida entre 1970 y 1995  $\text{cm}^{-1}$  en los estudios de FTIR-CO realizados. Sin embargo se tiene que observar que el catalizador de precursor clorado sin calcinar reducido a 358 K (SC-PdClAI<sub>1,3</sub>-358) presenta, a diferencia a la de sus pares reducidos a mayor temperatura, mayor valor en la dispersión metálica,

presentando en el espectro de FTIR-CO un pico de mayor intensidad en  $1936\text{ cm}^{-1}$  asignado a la presencia de  $\text{Pd}_2(\text{CO})$  sobre los planos (111) del Pd.

La serie de los catalizadores calcinados PdCIA11,3, claramente presentan una diferencia con las demás series, estos presentan en el estudio de FTIR-CO (dentro de la región de uniones puente del CO) un pico de mayor intensidad ubicado entre  $1920$  y  $1960\text{ cm}^{-1}$  asociado a la adsorción puente  $\text{Pd}_2(\text{CO})$  relajada generada en las fase (111) del Pd en catalizadores de elevada dispersión metálica (menor tamaño de partícula del Pd)<sup>[123,128]</sup>, como sucede en esta situación.

Con fines meramente comparativos, en la Tabla IV.13 se presentan las relaciones de adsorción CO puente sobre la adsorción lineal (P/L), calculada para los distintos catalizadores como el cociente del área bajo la curva de cada región. En donde todas las series muestran una tendencia ya sea ascendente o descendente con la temperatura de reducción en los valores de la relación P/L.

**Tabla IV.13:** Relación de área entre adsorción puente y lineal (P/L) obtenida de los espectros de FTIR en los distintos catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	Temperatura de Reducción (K)	Relación (P/L)
PdCIA11,35-SR	No	1,43
PdCIA11,35-358	383	2,21
PdCIA11,35-473	473	3,19
PdCIA11,35-673	673	3,23
SC-PdCIA11,35-358	383	5,85
SC-PdCIA11,35-473	473	5,01
SC-PdCIA11,35-673	673	4,89
PdNA11,35-SR	No	5,04
PdNA11,35-673	673	6,65



#### ***IV.2.6. Espectroscopía de Reflexión Difusa Infrarroja por transformada de Fourier (DRIFTS)***

Con la finalidad de ampliar la información sobre los catalizadores elaborados con carbón NORIT RX3; muestras de los mismos fueron analizadas con la técnica de DRIFTS.

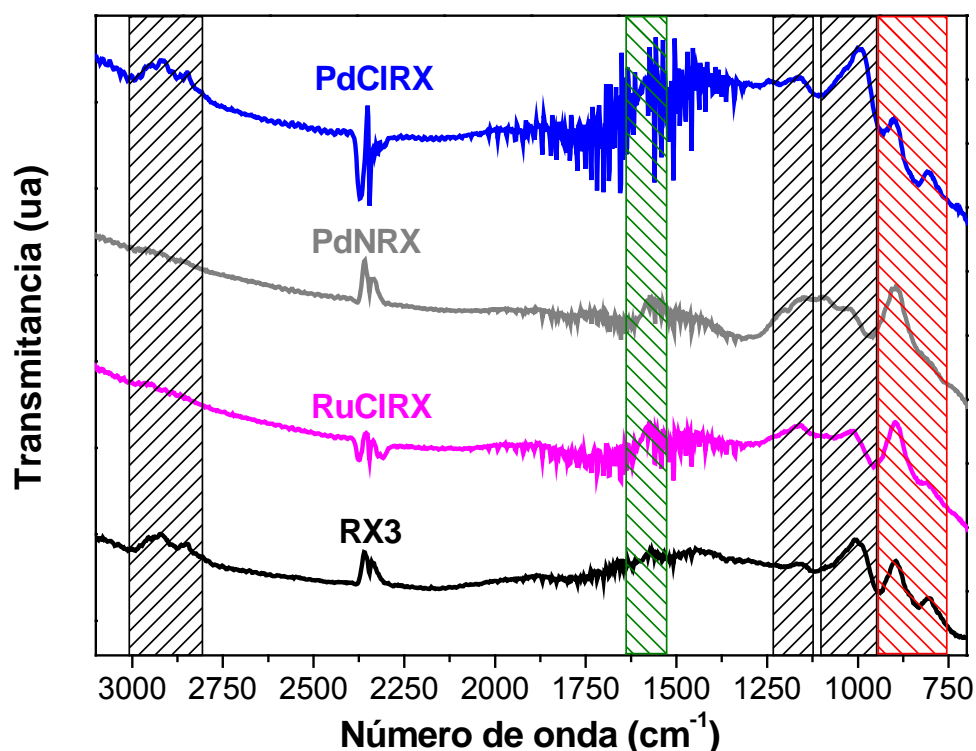
El empleo de la técnica DRIFTS en los catalizadores elaborados con el carbón NORIT RX3, nos permite obtener información adicional de los grupos orgánicos presentes en la superficie del soporte y cómo los mismos fueron modificados por las condiciones empleadas en la preparación de catalizadores.

El procedimiento empleado fue el mismo al reportado por Figueiredo et al.<sup>[106]</sup>. El primer paso consistió en moler, en un mortero de ágata, finamente las muestras de los catalizadores elaborados con carbón NORIT RX3. Una muestra del soporte sin tratamiento alguno fue sometida a un tratamiento de calentamiento en flujo de N<sub>2</sub> a una temperatura de 1173 K durante el periodo de 1 h, la misma fue utilizada para obtener el background y de esta manera obtener un mejor espectro disminuyendo el ruido de la señal. Los catalizadores, previamente a ser analizados, fueron reducidos en flujo de H<sub>2</sub> a 473 K durante el período de 1h.

Los espectros utilizando la técnica de DRIFTS, fueron obtenidos en el mismo equipo que el utilizado en las experiencias de FTIR-CO, utilizando el detector de reflexión difusa en una condición de 256 scans y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### IV.2.6.1 Resultados obtenidos en las experiencias de análisis por DRIFTS.

En la Figura IV.25 se presentan los espectros obtenidos por DRIFTS para los catalizadores reducidos PdCIRX, PdNRX, RuCIRX y el soporte RX3 sin ningún tratamiento.



**Figura IV.25:** Espectro obtenido mediante DRIFTS de los catalizadores metálicos: PdCIRX, PdNRX, RuCIRX y el soporte NORIT RX3.

En los espectros de DRIFTS obtenidos para los diferentes muestras analizando la zona comprendida entre 750 y 930 cm<sup>-1</sup> (área en color rojo), no se aprecia diferente comportamiento entre los catalizadores y el soporte; esta zona se puede asignar a las adsorción intensa que presentan los compuestos aromáticos en el intervalo de 690 a 900 cm<sup>-1</sup>, que se debe a flexiones del enlace C-H fuera del plano, este tipo de adsorción esta influenciada por el grado de sustitución del anillo aromático, es decir si el mismo es: monosustituido, disustituido en las posiciones orto, meta o para, trisustituido, etc<sup>[143]</sup>.

La región marcada en color verde, con un máximos en 1573 se puede deber a la presencia de grupos orgánicos con forma de quinonas<sup>[106]</sup> (zona en color verde), señal que se incrementa notablemente en los catalizadores PdNRX y RuCIRX,

Por último, analizando en conjunto las regiones comprendidas entre: 960 a 1060  $\text{cm}^{-1}$ , 1124 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  y 2806 a 3005  $\text{cm}^{-1}$ , zonas marcadas en color negro. Esta región se puede asignar a grupos fenólicos, presentes en la estructura molecular del soporte, donde la región comprendida entre 960 a 1060  $\text{cm}^{-1}$  (con un máximo en 1002  $\text{cm}^{-1}$ ) es asignada al comportamiento stretching C-OH, mientras que las regiones 1124 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  (con un máximo en 1160  $\text{cm}^{-1}$ ) y 2806 a 3005  $\text{cm}^{-1}$  son señales asignadas al enlace O-H. Habiendo establecido la asignación de las bandas de los grupos fenólicos se puede observar que el espectro DRIFTS del catalizador PdCIRX permanece sin cambios con respecto al del soporte RX3, mientras que los catalizadores PdNRX y RuCIRX presentan una clara desaparición de los picos asignados a los grupos fenólicos y aparecen nuevos en la región comprendida entre 1000 a 1280  $\text{cm}^{-1}$ , los que se pueden asignar a las bandas de stretching C-O de los éteres<sup>[106,144]</sup>.

El comportamiento de la desaparición de los grupos fenólicos presentes en el soporte y aparición de éteres, sobre el mismo, en la muestra PdNRX; se puede explicar recordando el procedimiento de preparación del catalizador en donde la solución impregnante se preparó con una solución de  $\text{HNO}_3$  1M. El ácido  $\text{HNO}_3$  es conocido por poseer propiedades de agente oxidante energético sobre la superficie de los carbones.

En el catalizador RuCIRX se observó un comportamiento en el espectro obtenido por DRIFTS, muy similar al del catalizador PdNRX. Sin embargo, esta muestra RuCIRX, al igual que el catalizador PdCIRX, fueron preparados a partir de una solución acidificada con HCl 1M y utilizando un precursor metálico clorado, observándose una clara diferencia entre ambos catalizadores. La muestra PdCIRX no presenta desaparición de grupos orgánicos fenólicos en

comparación con el soporte carbón RX3 y la muestra RuCl<sub>2</sub> muestra una desaparición de los grupos fenólicos y aparición de grupos éteres, posiblemente debido a un proceso de oxidación de los grupos fenólicos catalizado por el Ru y la temperatura de secado empleada en la elaboración del mismo.

#### ***IV.2.7. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)***

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una de las más empleadas para la caracterización de catalizadores. Esta permite obtener valiosa información sobre la naturaleza de las especies metálicas presentes en el catalizador como también la incidencia del soporte, tratamientos térmicos, naturaleza de las sales precursoras, etc. sobre el estado electrónico final de los metales.

Cuando el soporte del catalizador analizado fue Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se tomó como BE de referencia la señal correspondiente Al 2p<sub>5/2</sub> igual a 74,5 eV y cuando el soporte empleado fue Carbón RX3 o material compuesto Composites se tomó como referencia la BE del C 1s igual a 284,60 eV.

##### ***IV.2.7.1. Resultados de XPS de los catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***

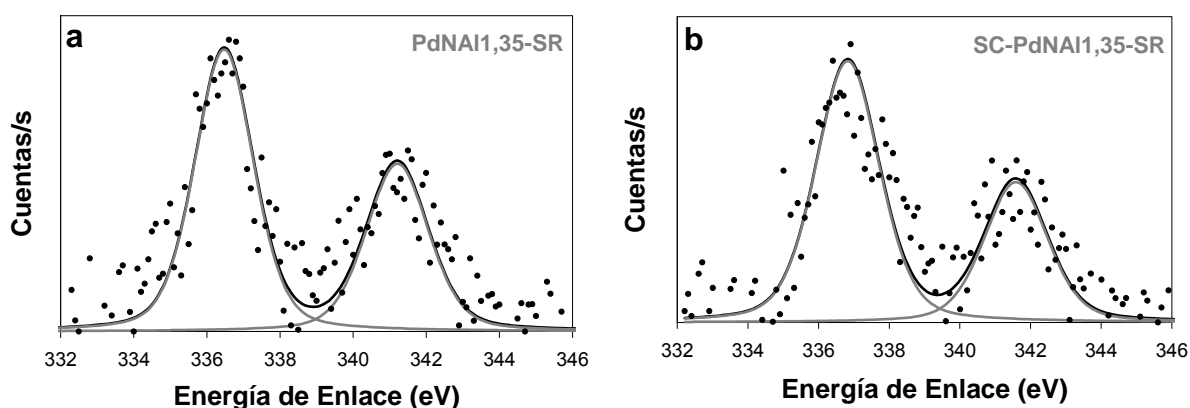
En esta sección se presentaron todos los resultados obtenidos por XPS de los catalizadores preparados a partir de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En función de los resultados obtenidos en las experiencias de hidrogenación de estireno a etilbenceno y las de envenenamiento con tiofeno

y tiofano, los que se presentarán en el Capítulo V, se concedió mayor atención a los catalizadores preparados a partir de Pd.

Con el objetivo de ordenar la presentación de los resultados obtenidos por esta técnica, primero se expondrán los obtenidos a partir de los catalizadores sin el tratamiento de reducción, es decir de los sometidos al tratamiento de calcinación en aire como a los que no se les realizó este tratamiento térmico.

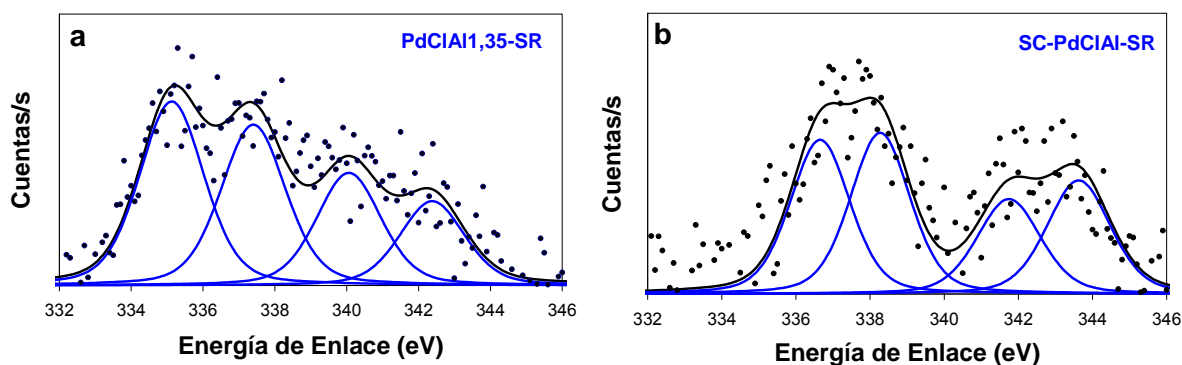
Los primeros resultados que se exponen son los obtenidos a partir de los catalizadores preparados a partir del precursor  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  sin el tratamiento de reducción. En las Figura IV.26-a y Figura IV.26-b se pueden observar los espectros de XPS obtenidos para el catalizador calcinado a 773 K durante 3 hs. en aire (PdNA11,3-SR) y el catalizador sin el tratamiento de calcinación (SC-PdNA11,3-SR), respectivamente. El catalizador PdNA11,3-SR presenta un único valor de BE de 336,6 eV correspondiente a la especie  $\text{PdO}^{[145-148]}$ .

En la serie de los catalizadores sin tratamiento de calcinación la muestra SC-PdNA11,35-SR presenta una única BE en  $\text{Pd}3d_{5/2}$  de 336,8 eV correspondiente a  $\text{PdO}^{[145-148]}$  provenientes de la descomposición del  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , durante el tratamiento de secado en la preparación o por el alto vacío empleado en la técnica de XPS; esto es confirmado por la ausencia de N en la superficie, además no se observó señal a 338,2 eV correspondiente a los valores reportados para la sal  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2^{[147]}$ .



**Figura IV.26:** Resultados de XPS de los catalizadores sin reducir de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados a partir de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ : a) catalizador calcinado PdNA11,3-SR, b) catalizador sin calcinar SC-PdNA11,3-SR.

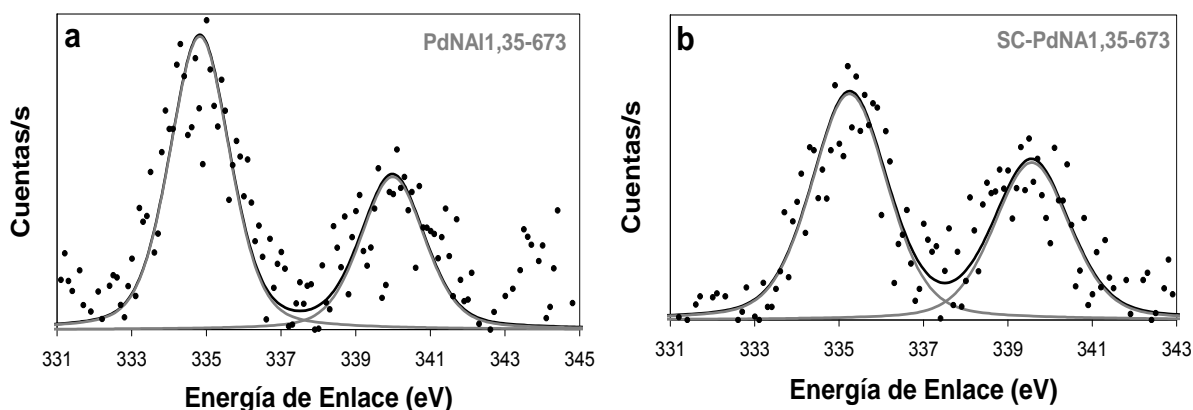
A los catalizadores de Pd preparados a partir de  $\text{PdCl}_2$  se le realizaron, de la misma forma que a los catalizadores preparados con  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , los análisis de XPS para la muestra con el tratamiento térmico de calcinación en aire a 773 durante 3 hs. ( $\text{PdClAl1,3-SR}$ ) y sin el tratamiento de calcinación ( $\text{SC-PdClAl1,3-SR}$ ); los resultados se presentan en las Figuras IV.27-a y IV.27-b, respectivamente. El catalizador calcinado y sin reducir  $\text{PdClAl1,3-SR}$  en el espectro de XPS presenta dos valores de BE  $\text{Pd}3d_{5/2}$  de 335,2 eV y 337,5 eV. El valor de 335, 2 eV corresponde a  $\text{Pd}^0$  [145-148] el que posiblemente proviene de la descomposición de  $\text{PdCl}_2$  o  $\text{PdO}$ , presente en la muestra sin calcinar, la que podría ocurrir debido al alto vacío utilizado en las experiencias de XPS [30,149]. El otro valor de 337,5 eV se puede asignar a  $\text{PdCl}_2$  [146,147] u  $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$ . En la muestra  $\text{SC-PdClAl1,3-SR}$  se obtuvieron dos señales de BE  $\text{Pd}3d_{5/2}$  de 336,6 eV y 338,4 eV donde la primera puede se asignada a la presencia  $\text{PdO}$  [145-147] o a especies superficiales electrodeicientes de Pd con la forma  $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$ . La especie  $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$ , según Gaspar y Dieguez [30], se encuentra comprendida entre la BE de  $\text{PdO}$  (336,3 eV) y la del  $\text{PdCl}_2$  (337,8 eV). La segunda señal puede ser asignada a la presencia de especies  $\text{PdCl}_2$  [146],  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  [43], o iones  $\text{Pd}^{2+}$  altamente dispersos y polarizados por la presencia de Cl próximos [4].



**Figura IV.27:** Resultados de XPS de los catalizadores sin reducir de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados a partir de  $\text{PdCl}_2$ : a) catalizador calcinado  $\text{PdClAl1,3-SR}$ , b) catalizador sin calcinar  $\text{SC-PdClAl1,3-SR}$ .

Establecidas las posibles especies presentes en la superficie de los catalizadores de Pd, se presentarán los resultados obtenidos para los mismos pero reducidos en H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (358, 473 y 673 K).

Los catalizadores preparados a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y reducidos a 673 K (PdNA11,3-673 y SC-PdNA11,3-673), presentan cada uno una única BE Pd3d<sub>5/2</sub> de 334,8 eV y 335,1 eV, respectivamente, asignado a la especie Pd<sup>0</sup>. Los espectros de XPS obtenidos para estas muestras se presentan en la Figura IV.28-a y IV.28-b.

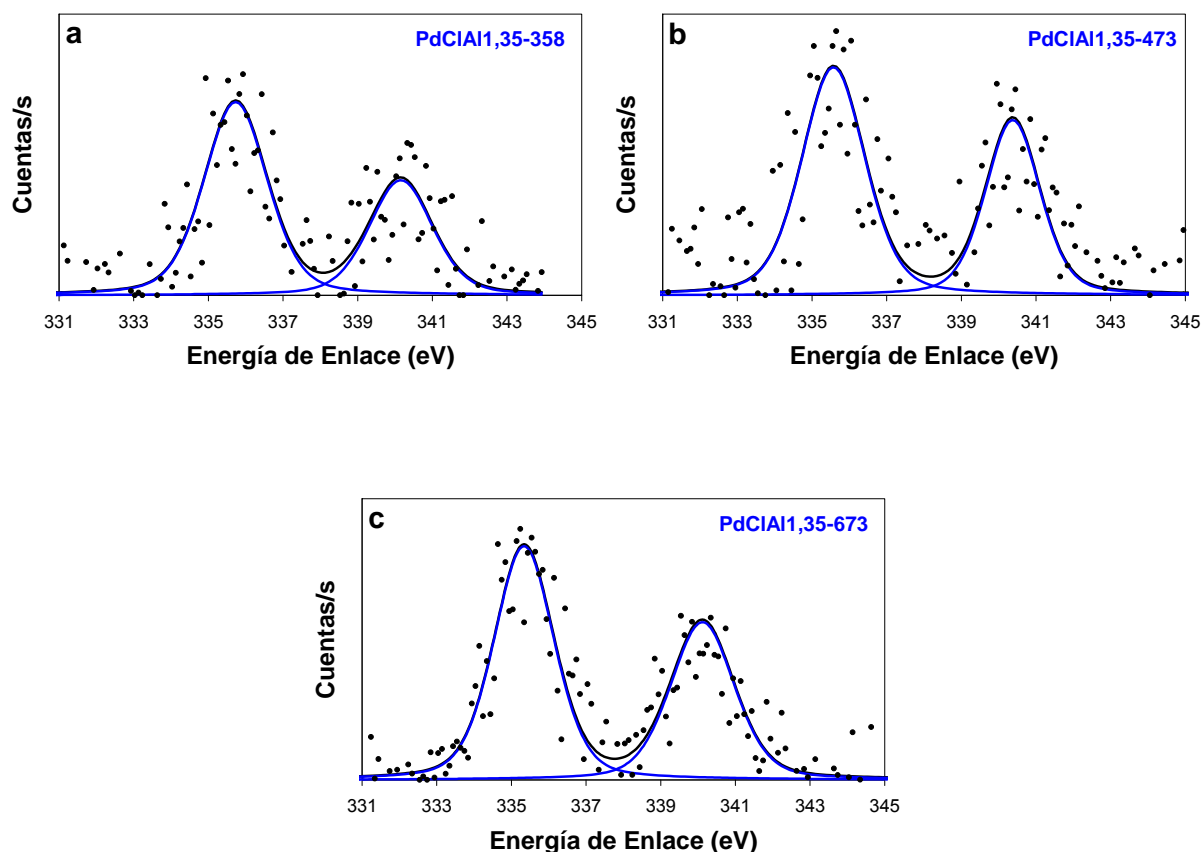


**Figura IV.28:** Resultados de XPS de los catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, reducidos a 673 K: a) catalizador calcinado PdNA11,3-673, b) catalizador sin calcinar SC-PdNA11,3-673.

Los catalizadores (calcinos y sin calcinar) preparados a partir de PdCl<sub>2</sub>, fueron sometidos a diferentes temperaturas de reducción (358, 473 y 673 K),

Los espectros de XPS obtenidos para las muestras sometidas al tratamiento de calcinación, se presentan en la Figura IV.29-a, IV.29-b y IV.29-c. En esta serie se obtuvieron los siguientes resultados de BE Pd3d<sub>5/2</sub>; PdClA11,3-358 = 335,8 eV, PdClA11,3-473= 335,6 eV y , PdClA11,3-673= 335,6 eV. En los resultados, se puede apreciar que el Pd no se encuentra en ninguna de las muestras como Pd<sup>0</sup> y se encuentran ligeramente electrodeficiente, existiendo un pequeño descenso de 0,2 eV en el valor de BE entre la muestra reducida a 358 K y 473 K y ninguna modificación entre esta última y la muestra reducida a 673 K.

Posiblemente, la electrodeficiencia del Pd se debe a la presencia de especies superficiales no reducidas de la especie  $Pd_xCl_yO_z$  o a la aparición de una nueva especie superficial formada durante el proceso de reducción, definida con al formula  $Pd^{n+} \dots H^{(1-n)+} \dots Cl^-$  [150,151].

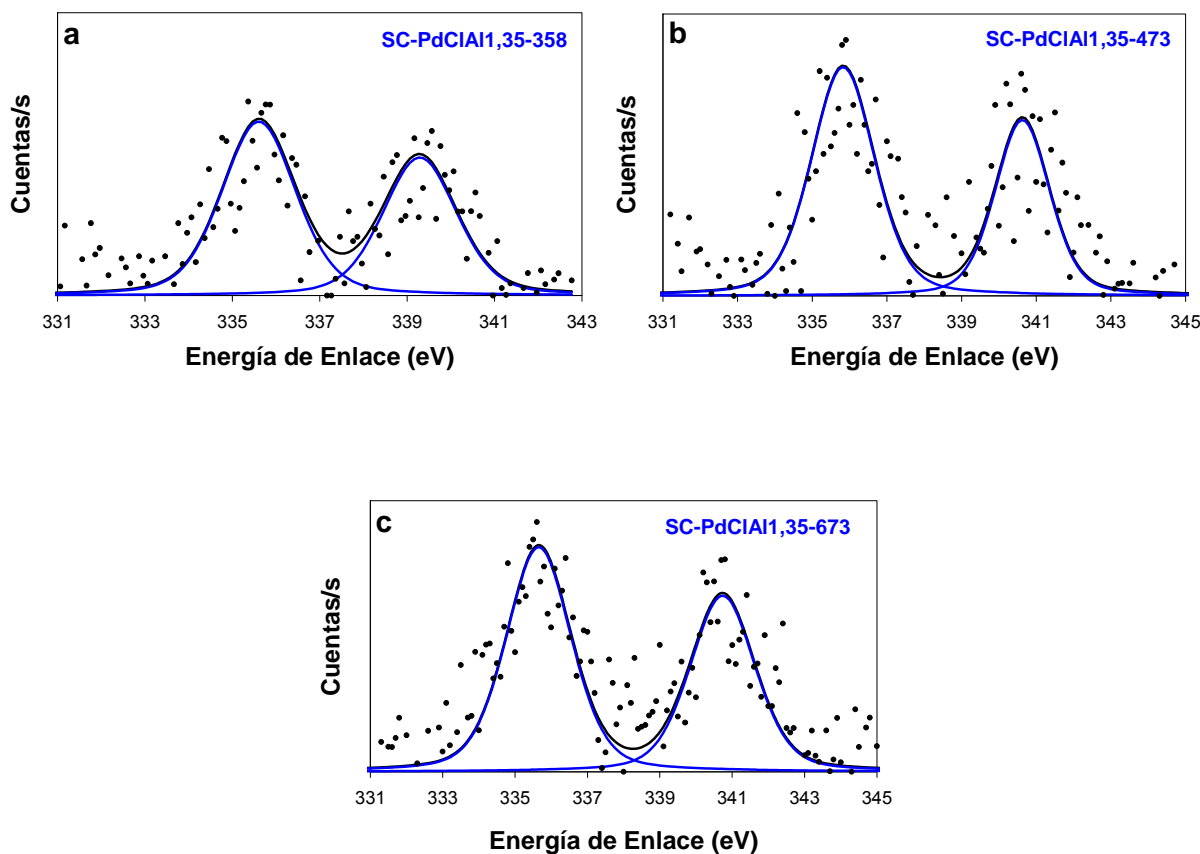


**Figura IV.29:** Resultados de XPS de los catalizadores calcinados Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de PdCl<sub>2</sub>, reducidos a distintas temperaturas: a) catalizador PdClAl<sub>1,3</sub>-358, b) catalizador PdClAl<sub>1,3</sub>-473, c) catalizador PdClAl<sub>1,3</sub>-673.

En los catalizadores sin calcinar preparados a partir de PdCl<sub>2</sub>, se obtuvieron diferentes valores de BE para el Pd que sus homólogos calcinados. Los espectros para las muestras sin calcinar y reducidas a 358, 473 y 673 K, se presentan en la Figura IV.30-a, IV.30-b y IV.30-c, respectivamente. En esta serie de catalizadores se obtuvieron para la BE Pd3d<sub>5/2</sub>; SC-PdClAl<sub>1,3</sub>-385= 336,2 eV, SC-PdClAl<sub>1,3</sub>-473= 335,9 eV y SC-PdClAl<sub>1,3</sub>-673= 335,8 eV.



Estos valores hallados se asignan a la presencia de especies electro deficientes de Pd ( $\text{Pd}^{+\delta}$  o  $\text{Pd}^{n+}$ ) originada por la presencia de  $\text{Cl}^-$  sobre la superficie del catalizador.

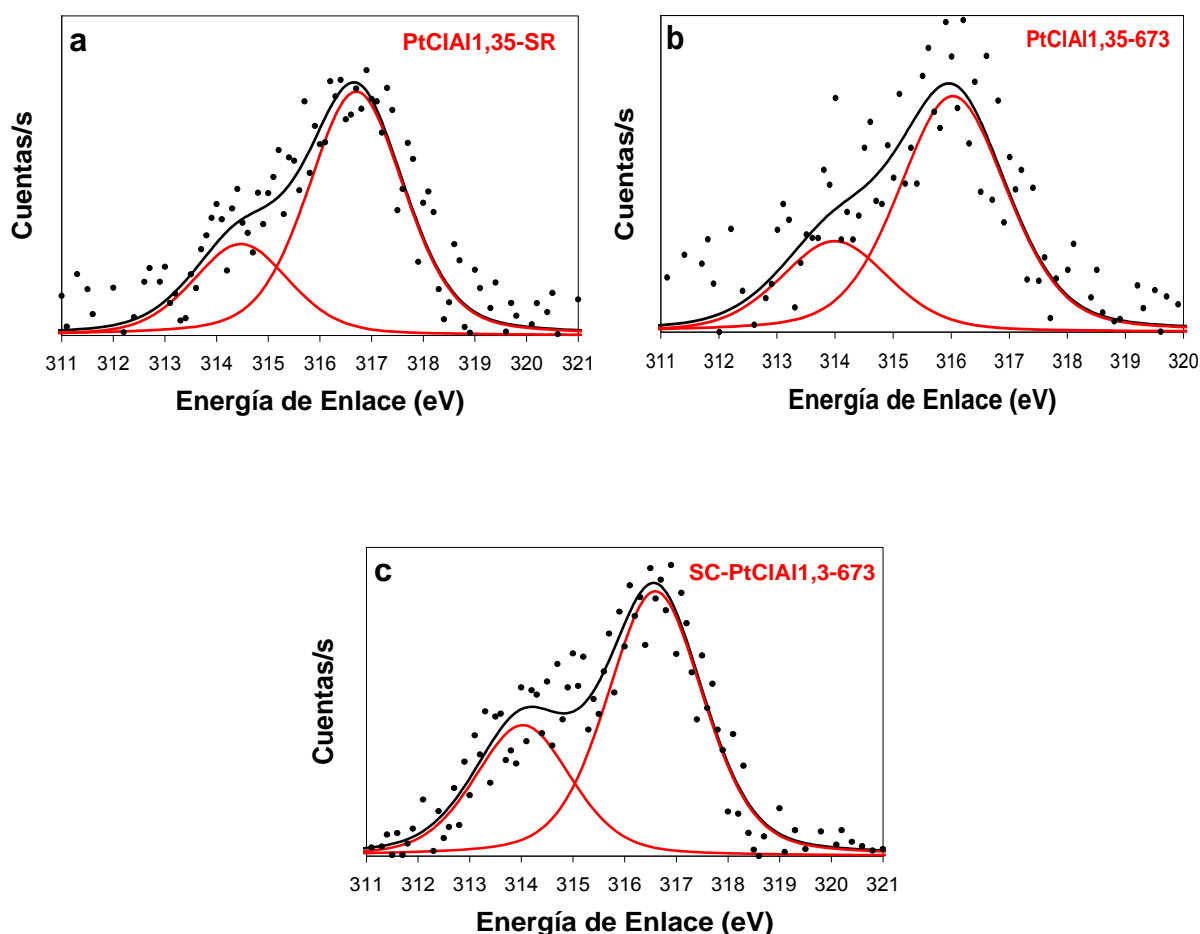


**Figura IV.30:** Resultados de XPS de los catalizadores sin calcinar Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de PdCl<sub>2</sub>, reducidos a distintas temperaturas: a) catalizador SC-PdClAl1,3-358, b) catalizador SC-PdClAl1,3-473, c) catalizador SC-PdClAl1,3-673.

Hasta aquí se presentaron todos los resultados obtenidos de XPS para los catalizadores de Pd utilizando como soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quedando aún los catalizadores de Pt, Ru, Rh y Ni.

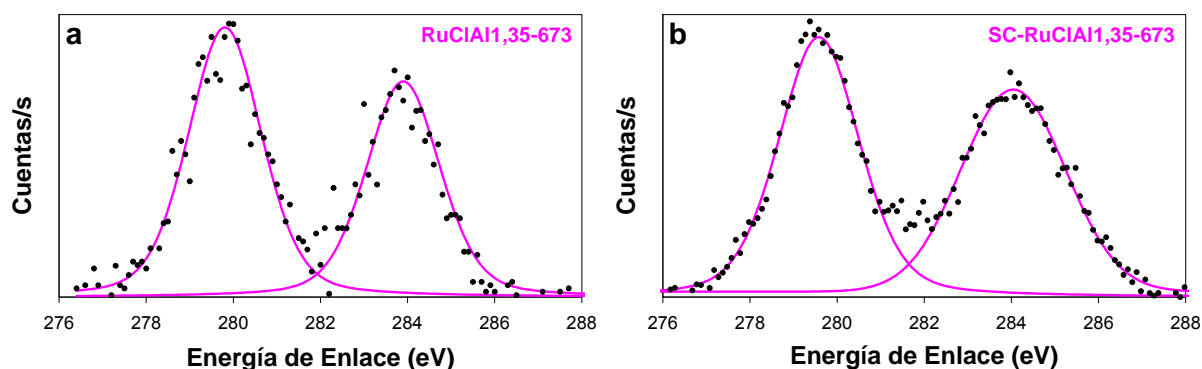
En los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se determinó la BE del Pt 4d<sub>5/2</sub> y no la BE 4f<sub>7/2</sub> de mayor intensidad debido al solapamiento de esta última con la señal 2p<sub>5/2</sub> del Al, presente en el soporte. El catalizador de Pt calcinado sin reducir denominado PtClAl1,3-SR, presentó los valores de BE Pt4d<sub>5/2</sub> de 314,7 eV y 316,9 eV, estos valores obtenidos se pueden asignar a la presencia de especies de Pt<sup>2+</sup> con estequiometría desconocida<sup>[152]</sup>. El catalizador calcinado

reducido a 673 K (PtClAl1,3-673) presentó valores de 314,0 eV correspondiente a la presencia  $Pt^0$  [146,147] y 316,0 eV, este valor en catalizadores de platino reducido se asigna a especies electrodeficientes  $Pt^{\delta+}$  o a especies oxidadas de Pt(II) remanentes, indicando una fuerte interacción entre el Pt y el soporte [152]. El catalizado de Pt sin calcinar y reducido a 673K (SC-PtClAl1,3-673) presentó dos valores de BE, uno a 313,9 eV asignado a  $Pt^0$  y otro a 316,2 eV asignado a especies electrodeficientes  $Pt^{\delta+}$  o a especies oxidadas de Pt(II) remanentes. Los espectros obtenidos para los XPS de los catalizadores de Pt soportados sobre  $Al_2O_3$ , se muestran en la Figura IV.31-a, 31-b y 31-c.



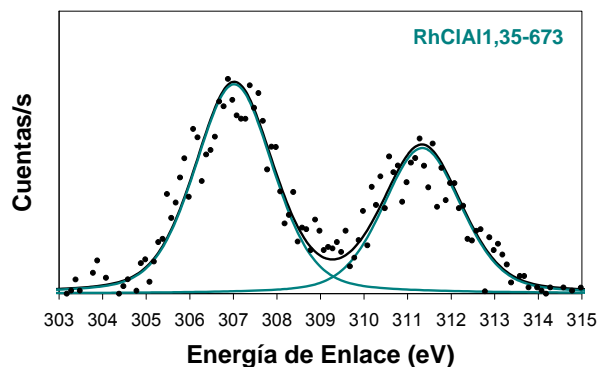
**Figura IV.31:** Resultados de XPS de los catalizadores Pt/ $Al_2O_3$  preparados a partir de  $PtCl_6H_2$ . a) catalizador calcinado sin reducir PtClAl1,3-SR, b) catalizador calcinado y reducido PtClAl1,3-673, c) catalizador sin calcinar y reducido SC-PtClAl1,3-673.

En los catalizadores de Ru soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tanto en la muestra calcinada como no calcinada y reducidas a 673 K denominadas RuCIA11,3-673 y SC-RuCIA11,3-673, se obtuvo el mismo de 279,8 correspondiente a la BE  $3d_{5/2}$ . El valor hallado corresponde a la presencia de la especie  $\text{Ru}^0$  [146-148]. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura IV.32-a y IV.32-b.



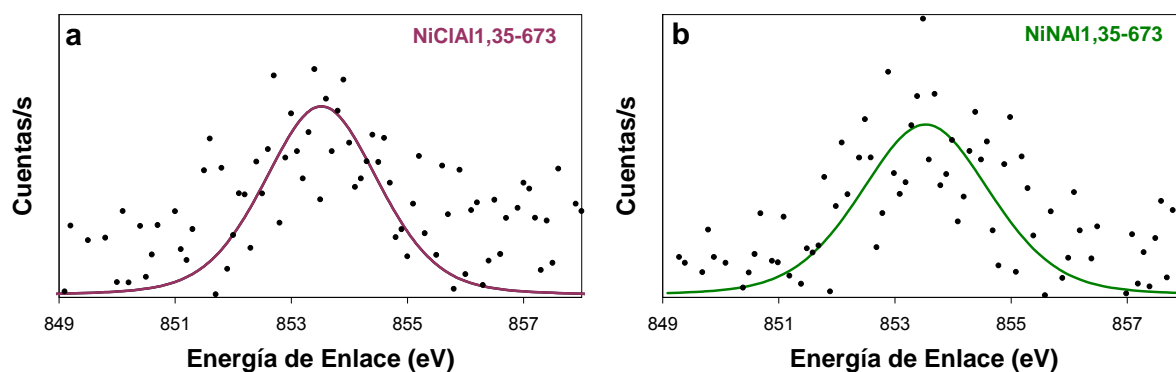
**Figura IV.32:** Resultados de XPS de los catalizadores  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados a partir de  $\text{RuCl}_3$ . a) catalizador calcinado y reducido RuCIA11,3-673, b) catalizador sin calcinar y reducido SC-RuCIA11,3-673.

El catalizador de Rh soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , calcinado y reducido a 673 K (RhCIA11,3-673) presentó una BE  $\text{Rh}3d_{5/2}$  igual a 306,9 eV, correspondiente a la especie metálica  $\text{Rh}^0$  [146-148]. El espectro obtenido para esta muestra, se presenta en la Figura IV.33.



**Figura IV.33:** Espectro de XPS obtenido para el catalizador calcinado y reducido  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (RhCIA11,3-673).

En los catalizadores de Ni soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinados y reducidos a 673 K preparado a partir de  $\text{NiCl}_2$  ( $\text{NiClAl1,3-673}$ ) o de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ( $\text{NiNA11,3-673}$ ). Para ambas muestras se obtuvo una BE en  $2p_{3/2}$  de 853,5 eV, la cual se puede asignar a la presencia de la especie  $\text{Ni}^0$  [146,148,153]. Los espectros de XPS obtenidos se presentan en la Figura IV.34-a y IV.34-b.



**Figura IV.34:** Espectros de XPS obtenido para los catalizadores  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinados y reducidos. a)  $\text{NiClAl1,3-673}$ , b)  $\text{NiNA11,3-673}$ .

En la Tabla IV.14 se presentan en forma resumida y ordenada todos los resultados obtenidos de XPS para los catalizadores metálicos soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Tabla IV.14:** Resultados de XPS de las muestras soportadas sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Catalizador	Elemento	Orbital	BE (eV)	FWHM (eV)	CI/M (at/at)
SC-PdCIAI1,35-SR	Pd	3d <sub>5/2</sub>	336,7 (48%)	1,90	4,43
			338,4 (52%)	1,90	
SC-PdNAI1,35-SR	Pd	3d <sub>5/2</sub>	336,8 (100%)	2,12	-
PdCIAI1,35-SR	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,2 (53%)	2,12	2,81
			337,5 (47%)	2,12	
PdNAI1,35-SR	Pd	3d <sub>5/2</sub>	336,6 (100%)	1,90	-
PtCIAI1,35-SR	Pt	4d <sub>5/2</sub>	314,7 (27%)	2,20	3,91
			316,9 (73%)		
SC-PdCIAI1,35-673	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,8 (100%)	2,12	1,34
SC-PdCIAI1,35-473	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,9 (100%)	2,00	1,83
SC-PdCIAI1,35-358	Pd	3d <sub>5/2</sub>	336,2 (100%)	2,00	7,00
SC-PdNAI1,35-673	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,1 (100%)	2,00	-
SC-PtCIAI1,35-673	Pt	4d <sub>5/2</sub>	313,9 (33%)	2,41	2,53
			316,2 (67%)		
SC-RuCIAI1,35-673	Ru	3d <sub>5/2</sub>	279,8 (100%)	2,20	-
PdCIAI1,35-673	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,6 (100%)	1,90	0,74
PdCIAI1,35-473	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,6 (100%)	2,00	1,01
PdCIAI1,35-358	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,8 (100%)	2,00	5,36
PdNAI1,35-673	Pd	3d <sub>5/2</sub>	334,8 (100%)	1,90	-
PtCIAI1,35-673	Pt	4d <sub>5/2</sub>	314,0 (27%)	2,10	2,14
			316,0 (73%)		
Rh CIAI1,35-673	Rh	3d <sub>5/2</sub>	306,9 (100%)	1,90	-
RuCIAI1,35-673	Ru	3d <sub>5/2</sub>	279,8 (100%)	2,0	-
NiCIAI1,35-673	Ni	2p <sub>3/2</sub>	853,5 (100%)	2,30	1,87
NiNAI1,35-673	Ni	2p <sub>3/2</sub>	853,5 (100%)	2,60	-

#### **IV.2.7.2. Resultados de XPS de los catalizadores soportados sobre carbón RX3**

En esta sección se informará los resultados obtenidos mediante la técnica de XPS de los catalizadores metálicos soportados sobre el carbón NORIT RX3.

Es importante destacar que en esta sección solo se realizaron los análisis de los catalizadores en las condiciones empleadas durante la reacción, es decir: las muestras previo a la realización del estudio fueron reducidas en flujo de H<sub>2</sub> a una temperatura de 673 K.

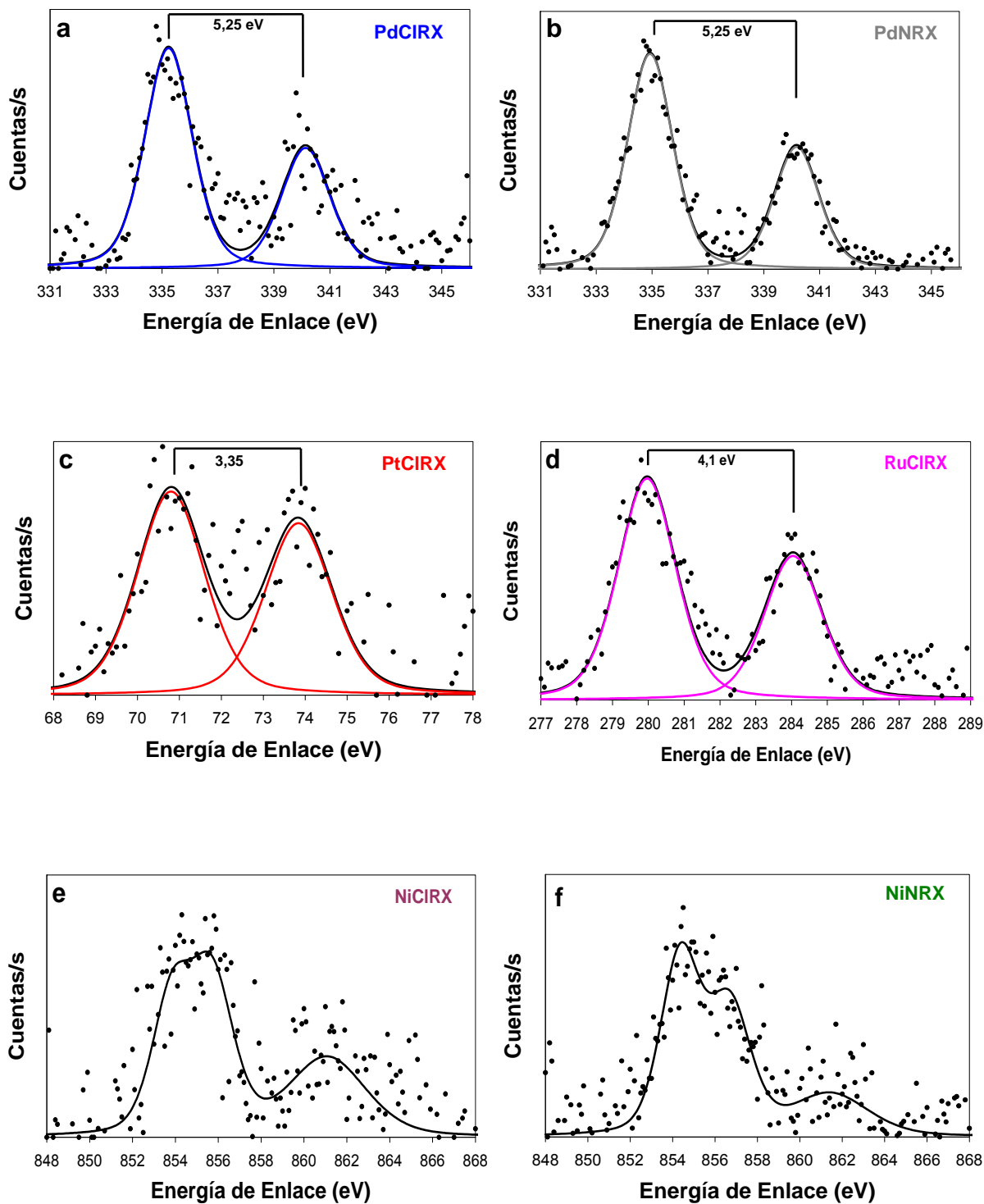
En el catalizador preparado a partir de PdCl<sub>2</sub>, denominado PdClRX, se obtuvo un valor de BE para el Pd 3d<sub>5/2</sub> de 335,3 eV y en el catalizador preparado a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, denominado PdNRX se obtuvo un valor de 334,9 eV, estos valores de BE corresponderían a la especie Pd<sup>0</sup>.

El catalizador de Pt, denominado PtClRX, presentó un valor de en la región de BE 4f<sub>7/2</sub> igual a 70,8 eV asignado a la presencia de Pt<sup>0</sup> [146-148].

El catalizador de Ru, presentó un valor de BE de 280,0 asignada a la especie Ru<sup>0</sup> [146-148].

En ambos catalizadores de Ni presentan una BE 2p<sub>3/2</sub> próxima a 854,1 eV, considerando estos valores y la forma obtenida de los espectros de XPS se puede afirmar que el Ni superficialmente se encuentra como NiO<sup>[148]</sup>.

Los espectros de XPS, obtenidos para los catalizadores elaborados con carbón NORIT RX3, se presentan en la Figura IV.35, mientras que los resultados numéricos de los análisis se presentan ordenados en la Tabla IV.16.



**Figura IV.35:** Espectros de XPS obtenido para los catalizadores preparados con carbón NORIT RX3 y reducidos a 673 K; a) PdCIRX, b) PdNRX, c) PtCIRX, d) RuCIRX, e) NiCIRX3 y f) NiNRX.

**Tabla IV.15:** Resultados de XPS de las muestras soportadas sobre carbón NORIT RX3

Catalizador	Elemento	Orbital	BE (eV)	FWHM
PdCIRX-673	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,3 (100%)	2
PdNRX-673	Pd	3d <sub>5/2</sub>	334,9 (100%)	1,9
PtCIRX-673	Pt	4f <sub>7/2</sub>	70,8 (100%)	1,9
RuCIRX-673	Ru	3d <sub>5/2</sub>	280,0 (100%)	1,9
NiCIRX-673	Ni	2p <sub>3/2</sub>	854,0 (100 %)	-
NiNRX-673	Ni	2p <sub>3/2</sub>	854,3 (100%)	-

#### IV.2.7.3. Resultados de XPS de los catalizadores de Pd-Composite

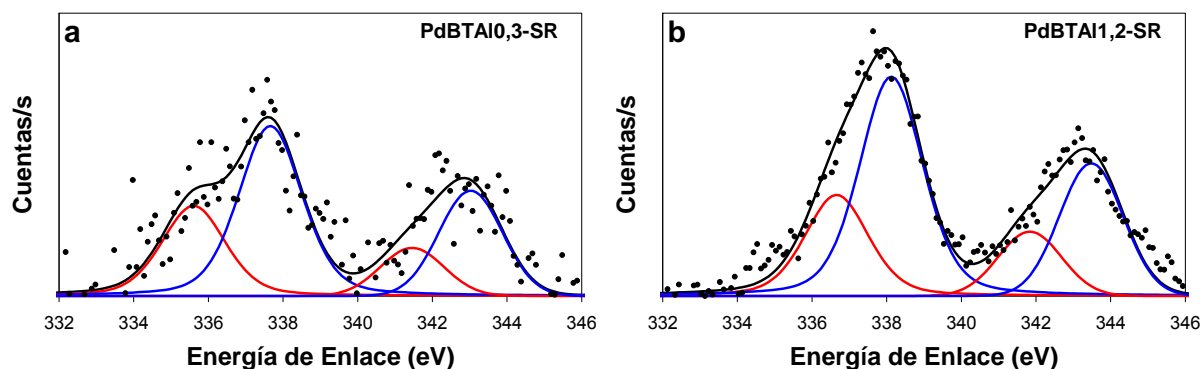
Esta sección está dedicada totalmente a los resultados de XPS obtenidos para los catalizadores fabricados con las dos variantes del soporte Composite.

Todos los catalizadores Composites fueron elaborados a partir de la impregnación del soporte con una solución de PdCl<sub>2</sub>. Para cada tipo de soporte se prepararon los catalizadores de forma de obtener dos cargas de Pd diferentes, las cuales fueron 0,3% y 1,3% w.

Con la intención de ordenar la presentación se los resultados primero se expondrán los resultados obtenidos de los catalizadores previo a su reducción y luego la de los mismos reducidos en flujo de H<sub>2</sub> a 473 K. Los valores de BE del Pd que se reportan, corresponden al orbital 3d<sub>5/2</sub>.

Los espectros de XPS obtenidos para los catalizadores de Pd/Composite sin reducir, conteniendo cargas de 0,27% y 1,03% w de Pd, denominados respectivamente PdBTAl0,3-SR y PdBTAl1,2-SR, se presentan en la Figura IV.36-a y IV.36-b.



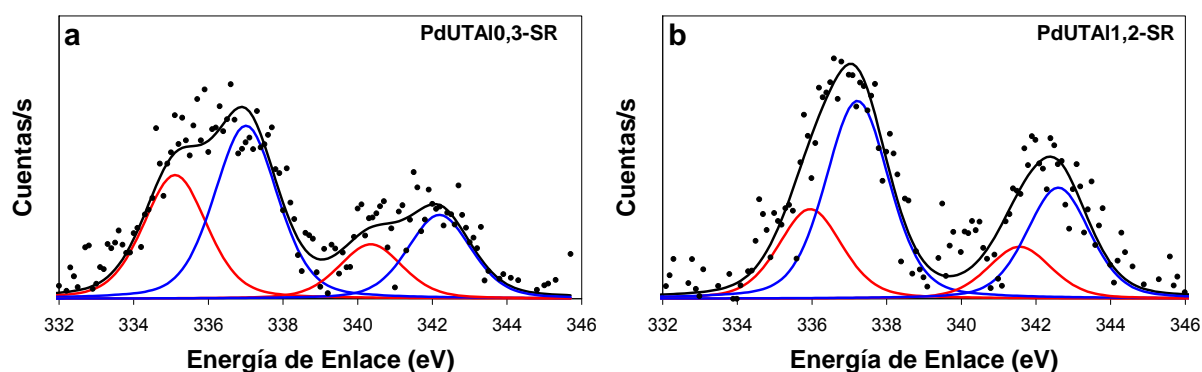


**Figura IV.36:** Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Composite Pd/BTAI previo al tratamiento de reducción: a) PdBTAI0,3-SR, b) PdBTAI1,2-SR.

La muestra PdBTAI0,3-SR, presentó dos valores de BE. El menor valor de 335,6 eV puede asignarse a la especie PdO formada durante la etapa de secado de preparación del catalizador, la otra señal ubicada en 337,7 eV puede deberse a la presencia de PdCl<sub>2</sub> [146-148].

La muestra PdBTAI1,2-SR, al igual que la muestra de menor carga metálica, presentó dos valores de BE. El menor valor de 336,7 eV puede asignarse a la especie PdO formada durante la etapa de secado de preparación del catalizador como también a la especie PdCl<sub>2</sub> [146-148]. La otra señal ubicada en 338,1 eV puede deberse a la presencia de H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> [43] u otra especie formada por la interacción con el soporte de naturaleza desconocida.

Los espectros de XPS obtenidos para los catalizadores de Pd/Composite sin reducir, conteniendo cargas de 0,27% y 1,03% W de Pd, denominados respectivamente PdUTA10,3-SR y PdUTA11,2-SR, se presentan en la Figura IV.37-a y IV.37-b.

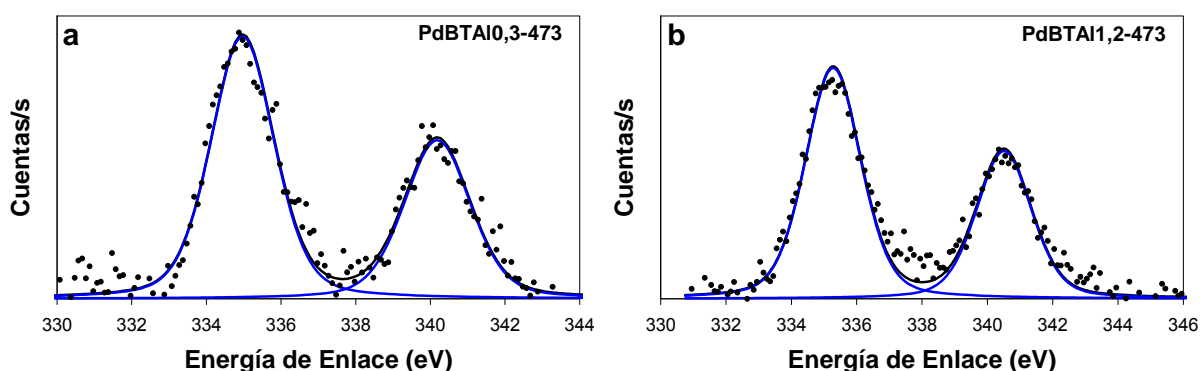


**Figura IV.37:** Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Composite Pd/UTA1 previo al tratamiento de reducción: a) PdUTA10,3-SR, b) PdUTA11,2-SR.

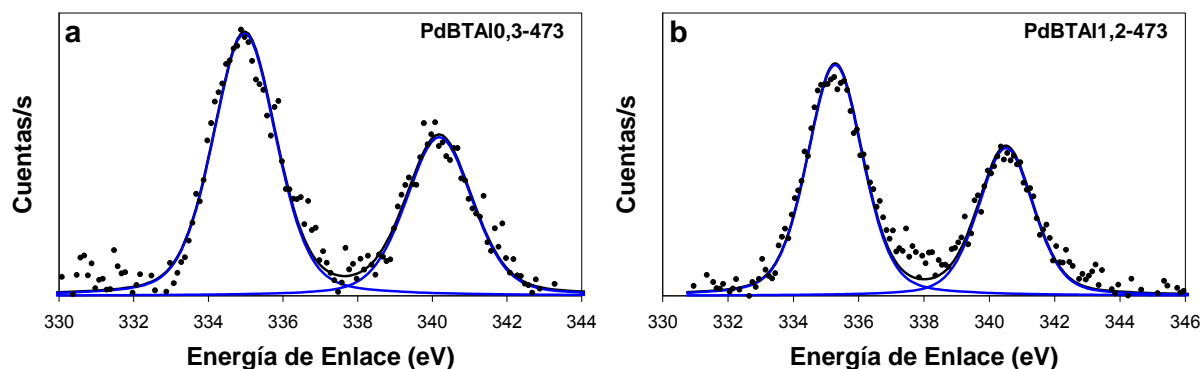
La muestra PdUTA10,3-SR, presentó dos valores de BE. El menor valor de 335,1 eV puede asignarse a Pd<sup>0</sup> proveniente de la descomposición del PdCl<sub>2</sub> o PdO debido a las condiciones de alto vacío a que se emplean durante en la técnica XPS<sup>149,154,155</sup>. Este fenómeno de reducción de metal también fue reportado por Gaspar y Dieguez<sup>[30]</sup> en catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sometido a análisis por XPS. Es importante destacar que no se puede descartar que el soporte Composite posea efecto reductor. La otra señal ubicada en 337,7 eV se puede deber a la presencia sobre la superficie de PdCl<sub>2</sub><sup>[146-148]</sup>.

La muestra PdBTA11,2-SR, al igual que la muestra de menor carga metálica, presentó dos valores de BE. El menor valor de 335,9 eV puede asignarse a la especie PdO formada durante la etapa de secado de preparación del catalizador, la otra señal ubicada en 337,2 eV puede deberse a la presencia de de PdCl<sub>2</sub><sup>[146-148]</sup>.

En los catalizadores Pd/Composite reducidos a 473 K se obtuvieron para todas las muestras valores comprendidos entre 335,0 eV y 335,3 eV (ver Tabla IV.16) correspondiente al Pd<sup>0</sup>. Los espectros de XPS obtenidos para las muestras reducidas PdBTA10,3-473 y PdBTA11,2-473, se presentan en la Figura IV.38-a y IV.38-b mientras que los espectros de las muestras PdUTA10,3-473 y PdUTA11,2-473, se presentan en la Figura IV.39-a y IV.39-b.



**Figura IV.38:** Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Composite Pd/BTAI reducidos en H<sub>2</sub> a 473 K: a) PdBTA10,3-473, b) PdBTA11,2-473.



**Figura IV.39:** Espectros de XPS obtenido para los catalizadores Composite Pd/UTAl reducidos en H<sub>2</sub> a 473 K: a) PdUTAl0,3-473, b) PdUTAl1,2-473.

Todos los resultados obtenidos de los catalizadores Composites de paladio utilizando la técnica de XPS se presentan en la Tabla IV.16

**Tabla IV.16:** Resultados de XPS de las muestras soportadas sobre Composite

Catalizador	Elemento	Orbital	BE (eV)	FWHM	Cl/M	Al/Pd	Al/O	N/Pd
PdBTAl0,3-SR	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,6 (34%)	2	1,95	-	-	-
			337,7 (66%)	2				
PdBTAl1,2-SR	Pd	3d <sub>5/2</sub>	336,7 (63%)	2	1,65	1,20	0,25	-
			338,1 (37%)	2				
PdUTAl0,3-SR	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,1 (42%)	2	2,15	4,32	0,29	2,35
			337,0 (58%)	2				
PdUTAl1,2-SR	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,9 (31%)	2	2,00	3,91	0,28	1,61
			337,2 (69%)	2				
PdBTAl0,3-473	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,0 (100%)	2	-	5,95	0,37	-
PdBTAl1,2-473	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,3 (100%)	2	1	3,24	0,29	-
PdUTAl0,3-473	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,0 (100%)	2,1	-	5,30	0,40	0,72
PdUTAl1,2-473	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,3 (100%)	2,1	-	5,03	0,48	-

Los resultados obtenidos por XPS para las muestras Composites de distintas concentraciones de Pd, luego de ser reducidas 1 h a 473 K, indicaría que el paladio superficialmente se encuentra completamente reducido (Pd<sup>0</sup>).

### IV.3. COMPOSICIÓN QUÍMICA ELEMENTAL DE LOS CATALIZADORES

Los resultados de contenido metálico real de los catalizadores se presentaron en la sección IV.4.1. En esta sección se informarán los resultados del contenido de Cl, Pd y Al presente en los catalizadores de Pd, determinados mediante titulación de  $\text{Cl}^-$  con  $\text{AgNO}_3$  y por EPMA.

Para la aplicación de la técnica EMPA, los especímenes se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido, marca JEOL, modelo JSM-35C, equipado con un sistema dispersivo en energía, marca EMPA, que permite realizar análisis químico elemental por rayos X. Esta técnica, conocida como Microanálisis de Rayos X por Sonda de Electrones (EPMA), permite detectar sólo aquellos elementos cuyo número atómico esté comprendido entre 11 (sodio) y 92 (uranio) inclusive.

El análisis químico elemental cualitativo se llevó a cabo tratando los espectros de rayos X con el software del sistema EDAX. Los resultados semicuantitativos se obtuvieron usando el método cuantitativo teórico, comúnmente denominado SEMIQ, que no requiere del empleo de estándares. Los espectros de rayos X se adquirieron con una tensión de aceleración de 20 kV. La metodología analítica empleada considera como el cien por cien al total de elementos presentes detectados. La distribución porcentual se expresa sobre la base de esta consideración

Mediante análisis químico por titulación de las muestra digeridas se determino el contenido de cloro total en los catalizadores 1,35% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  elaborados a partir del precursor  $\text{PdCl}_2$ . Utilizando la técnica EMPA se determinó la composición elemental de Al, Cl y Pd.

### IV.3.1. Determinación de Cl<sup>-</sup> utilizando la técnica de titulación

La técnica de determinación de Cl<sup>-</sup> utilizando el método de titulación, nos proporciona un valor promedio del contenido de Cl<sup>-</sup> presente en la muestra.

Para la determinación de Cl<sup>-</sup>, una masa conocida de la muestra a determinar se digiere en una solución al 50 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, los vapores son recolectados en una solución básica de NaOH; luego, sobre esta solución se agrega un volumen de solución de AgNO<sub>3</sub> de concentración conocida, de manera de asegurar la total precipitación del Cl<sup>-</sup> (proveniente de la muestra digerida). El Cl<sup>-</sup> presente reacciona para formar AgCl, especie que precipita hacia el fondo del recipiente. El siguiente paso es determinar el contenido de AgNO<sub>3</sub> con una solución de sulfocianuro de potasio utilizando alumbre férrico como indicador y de esta manera utilizando una titulación indirecta se determinó el contenido de Cl<sup>-</sup> de cada muestra.

Los resultados obtenidos de Cl<sup>-</sup> para las muestras 1,35 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con y sin el tratamiento de calcinación y reducidos en H<sub>2</sub> durante 1 h. a temperaturas de 358, 473 y 673 K; se presentan en la Tabla IV.17. En la misma también se muestran las relaciones atómicas Cl/Pd promedio calculadas para estas muestras.

**Tabla IV.17:** Resultado químico del contenido promedio de cloro presente en los catalizadores 1,35 % Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de precursor PdCl<sub>2</sub>, calcinado y sin calcinar y reducidos a diferentes temperaturas.

Catalizador	Temp. Red. (K)	% Cl <sup>-</sup> (g Cl <sup>-</sup> /100 g cat)	Cl/Pd (at/at)
PdCIAI-SR	No	0,68	1,55
PdCIAI-358	358	0,56	1,28
PdCIAI-473	473	0,12	0,27
PdCIAI-673	673	0,064	0,15
SC-PdCIAI-SR	No	1,20	2,74
SC-PdCIAI-358	358	0,62	1,42
SC-PdCIAI-473	473	0,40	0,92
SC-PdCIAI-673	673	0,20	0,46

Comparando los resultados obtenidos se puede observar que a igual temperatura de reducción los catalizadores sin calcinar presentan mayor contenido en Cl<sup>-</sup>, que las muestras sometidas al tratamiento de calcinación.

Por otro lado también se observa que en ambas serie de catalizadores a medida que se incremento la temperatura de reducción, disminuye el contenido de Cl<sup>-</sup>.

#### ***IV.3.2. Determinación elemental de Al, Cl y Pd utilizando la técnica EPMA***

Con el objeto de determinar la penetración radial del Pd en el soporte durante la preparación de los catalizadores en pellet, los mismos fueron cortados y sometidos a estudios de análisis químico elemental EPMA.

En la Tabla IV.18 se presentan los valores, expresados en % en peso, obtenidos utilizando la técnica de análisis EPMA. Por el principio de funcionamiento de la técnica solo se pudo detectar los elementos Al, Cl y Pd quedando excluidos O, C y N. Los valores de % w de los elementos (porcentaje en base libre de los elementos O, C y N) que se presentan en la Tabla.18 son un promedio de regiones de profundidad de 15 μm, 30 μm, 45 μm, etc. haciéndose el análisis desde la superficie externa hacia el interior del catalizador en pellets. Los porcentajes presentados son un promedio de las concentraciones en una zona de 15 x 15 μm, región que cubre el análisis de la sonda.

Las muestras analizadas utilizando EPMA fueron: los catalizadores Composites de 1,2 % Pd sin reducir y reducidos a 473 K (muestras PdUTA11,3 y PdBTA11,3), los catalizadores Composites conteniendo aproximadamente 0,25% Pd sin reducir (muestras PdUTA10,2 y PdBTA10,2), el catalizador 1,35% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado y reducido a 673 K (muestra

PdClAl<sub>1,3</sub>-673), el catalizador comercial de Pd LD265 reducido a 473 K y el catalizador comercial de Pd ENGELHARD reducido a 473 K.

En los resultados de EPMA, obtenidos para la muestra PdBTAl<sub>1,2</sub> se puede observar que la muestra reducida presenta, principalmente en la región cercana a la superficie externa del pellet, un marcado aumento en el contenido de Al comparado con la misma muestra no reducida; esto se puede deber a que durante el proceso de reducción efectuado a 473 K, las moléculas orgánicas no incorporadas a la matriz polimérica son liberadas dejando mayor superficie de la alúmina expuesta antes recubierta por las moléculas orgánicas. Analizando el contenido de Cl, como era de esperarse, la muestra reducida presenta menor contenido que la no reducida; siendo interesante notar que en la muestra reducida en la región más externa no se detecta la presencia de Cl, mientras que si se presenta en las capas más profundas. Tanto la muestra no reducida como reducida presentan una disminución gradual del contenido de Pd desde la región externa hacia el interior del pellet, dejándose de detectar a partir de los 105  $\mu\text{m}$ .

En el catalizador PdUTAl<sub>1,2</sub>, con respecto a la composición de elementos Al y Cl, se observa el mismo comportamiento reportado con anterioridad para la muestra PdBTAl<sub>1,2</sub> reducida y sin reducir. En esta muestra el Pd se deja de detectar a partir de los 120  $\mu\text{m}$ .

Los catalizadores Composite PdBTAl<sub>0,2</sub> y PdUTAl<sub>0,2</sub> sin reducir, presentan una disminución del contenido de Cl y Pd desde el exterior hacia el interior del pellet, como también se observó en las muestras PdBTAl<sub>1,2</sub> y PdUTAl<sub>1,2</sub>. Para la muestra PdBTAl<sub>0,2</sub> no se detectó Pd a partir de los 90  $\mu\text{m}$ , mientras que para la muestra PdUTAl<sub>0,2</sub>, se dejó de detectar a partir de los 75  $\mu\text{m}$ . Las muestras con menor contenido de Pd presentan una menor penetración de este metal hacia el interior del pellet.

**Tabla IV.18:** Composición química elemental de Al, Cl y Pd obtenidos por EPMA, para los catalizadores en pellet.

Muestra	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Sin reducir			Reducido		
		Al (%w)	Cl (%w)	Pd(%w)	Al(%w)	Cl(%w)	Pd(%w)
<b>PdBTAl1,2</b>	15	46	19	35	71	0	29
	30	43	23	34	73	1	26
	45	51	21	28	76	1	23
	60	69	15	16	82	1	17
	75	92	4	4	94	2	4
	90	96	2	2	95	0	5
	105	100	0	0	100	0	0
<b>PdUTAl1,2</b>	15	44	15	41	73	2	25
	30	50	17	33	76	3	21
	45	68	15	17	84	4	12
	60	79	10	11	90	4	6
	75	90	5	5	93	1	6
	90	93	4	3	94	1	5
	105	98	1	1	97	1	2
<b>PdBTAl0,3</b>	120	100	1	0	100	0	0
	15	56	16	28			
	30	62	16	22			
	45	73	12	15			
	60	89	5	6			
	75	94	3	3			
	90	98	2	0			
<b>PdUTAl0,3</b>	15	61	17	22			
	30	76	12	12			
	45	94	4	2			
	60	97	2	1			
	75	100	0	0			
<b>PdClAl1,3</b>	15				93	3	4
	30				93	3	4
	45				93	3	4
	60				93	3	4
	75				92	3	5
	90				92	3	5
<b>LD265</b>	15				95	1	4
	30				96	1	3
	45				96	1	3
	60				95	1	4
	75				96	1	3
	90				95	1	4
<b>ENGELHARD</b>	15				95	-	5
	30				94	-	6
	45				94	-	6
	60				95	-	5
	75				96	-	4
	90				96	-	4



En el catalizador calcinado y reducido 673 K denominado PdClAl<sub>1,3</sub>-673, como también en la muestra comercial LD265 reducida a 473, se observa que tanto el perfil de concentración del Cl como el de Pd se mantiene prácticamente homogéneo dentro del área de análisis. En la muestra comercial ENGELHARD el perfil de Pd, al igual que en las dos muestras anteriores, se mantiene sin mayores variaciones. En estas muestras no se alcanzó a determinar la profundidad de penetración del Pd hacia el interior del pellet, pero se obtuvo una estimación de estos valores utilizando la técnica de análisis óptico con lupa, siendo esta técnica y sus resultados presentados a continuación.

Creo conveniente destacar, en esta instancia de la escritura de los resultados presentados, que las relaciones porcentuales de Al, Cl y Pd determinadas por EMPA y corresponden a una única medición y no a un promedio de distintas muestras, como se debería realizar para que los datos sean aceptados estadísticamente, sin embargo estos datos son de utilidad para comprender mejor las cualidades y ventajas que presentan los soportes Composite, frente a los tradicionales.

#### IV.4. CARACTERIZACIÓN POR IMÁGENES DE LOS CATALIZADORES

Las imágenes de los catalizadores en pellet presentados en esta sección fueron obtenidos utilizando dos técnicas diferentes, las cuales fueron: caracterización por lupa y caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

##### IV.4.1. Caracterización óptica con lupa de los catalizadores en pellets

La caracterización por lupa se basa en el principio de aumento óptico por lentes. Para realizar los estudios se utilizó una lupa Nikon SM7-645 con un rango de aumento comprendido entre 0,8x a 5x. Para obtener una referencia del tamaño de los detalles observados en cada muestra, se colocó sobre las mismas una referencia de 0,08 mm que se puede apreciar en las imágenes.

En las Figuras IV.40-a, IV.40-b, IV.40-c y IV.40-d, se presentan las imágenes obtenidas para el catalizador Composite PdBTAl<sub>1,2</sub>. En todas las imágenes, ubicada sobre la superficie externa del pellet, se puede observar una franja más oscura con un espesor inferior a 0,08 mm, formada por la presencia de Pd. La Figura IV.40-c es una foto con mayor ampliación de la región donde se encuentra ubicado el Pd. En la Figura IV.40-d la muestra presenta claramente una fisura sobre la estructura del material compuesto utilizado como soporte, este tipo de irregularidades permitió que el Pd ingrese al interior del pellet. Las irregularidades están principalmente relacionadas con la temperatura de polimerización empleada durante el proceso de elaboración de los materiales Composites, si se utiliza una temperatura muy enérgica (en este caso superior a los 393 K) ocurre que en conjunto con el inicio de las reacciones de polimerización radicalarias se generan procesos de evaporación de

las moléculas orgánicas aún no incorporadas en la matriz polimérica ocasionando la existencia de oclusiones con conexión hacia el exterior, este tipo de imperfecciones son evitadas utilizando menores temperaturas de polimerización como se puede observar en las Figuras IV.40-a, IV.40-b, IV.40-c.

El catalizador Composite PdBTAl<sub>0,2</sub> (Figuras IV.41-a, IV.41-b), elaborado con un soporte Composite de igual composición que el utilizado para el catalizador PdBTAl<sub>1,2</sub>, con un contenido aproximado de 0,25% de Pd claramente presenta en la parte externa del pellet una región oscura de menor espesor que la observada en el catalizador conteniendo 1,2% Pd.

Las Figuras IV.42-a, IV.42-b, IV.42-c y IV.42-d; corresponden a imágenes del catalizador Composite PdUTAl<sub>1,2</sub>. En estas imágenes se puede observar que el espesor de la capa de Pd es un poco superior a la observada en el catalizador PdBTAl<sub>1,2</sub>. La Figura IV.42-b es una imagen tomada con mayor ampliación de la región externa del pellet donde se encuentra alojado el Pd. En las Figuras IV.42-c y IV.42-d, se pueden observar la presencia de oclusiones, generadas por elevadas temperaturas de polimerización durante la elaboración de soporte Composite UTAl.

El catalizador Composite PdUTAl<sub>0,2</sub> (Figuras IV.43-a, IV.43-b), elaborado con un soporte Composite de igual composición que el utilizado para el catalizador PdUTAl<sub>1,2</sub>, con un contenido de 0,25% w de Pd; claramente presenta en la parte externa del pellet una región oscura de menor espesor que la observada en el catalizador conteniendo 1,2% Pd.

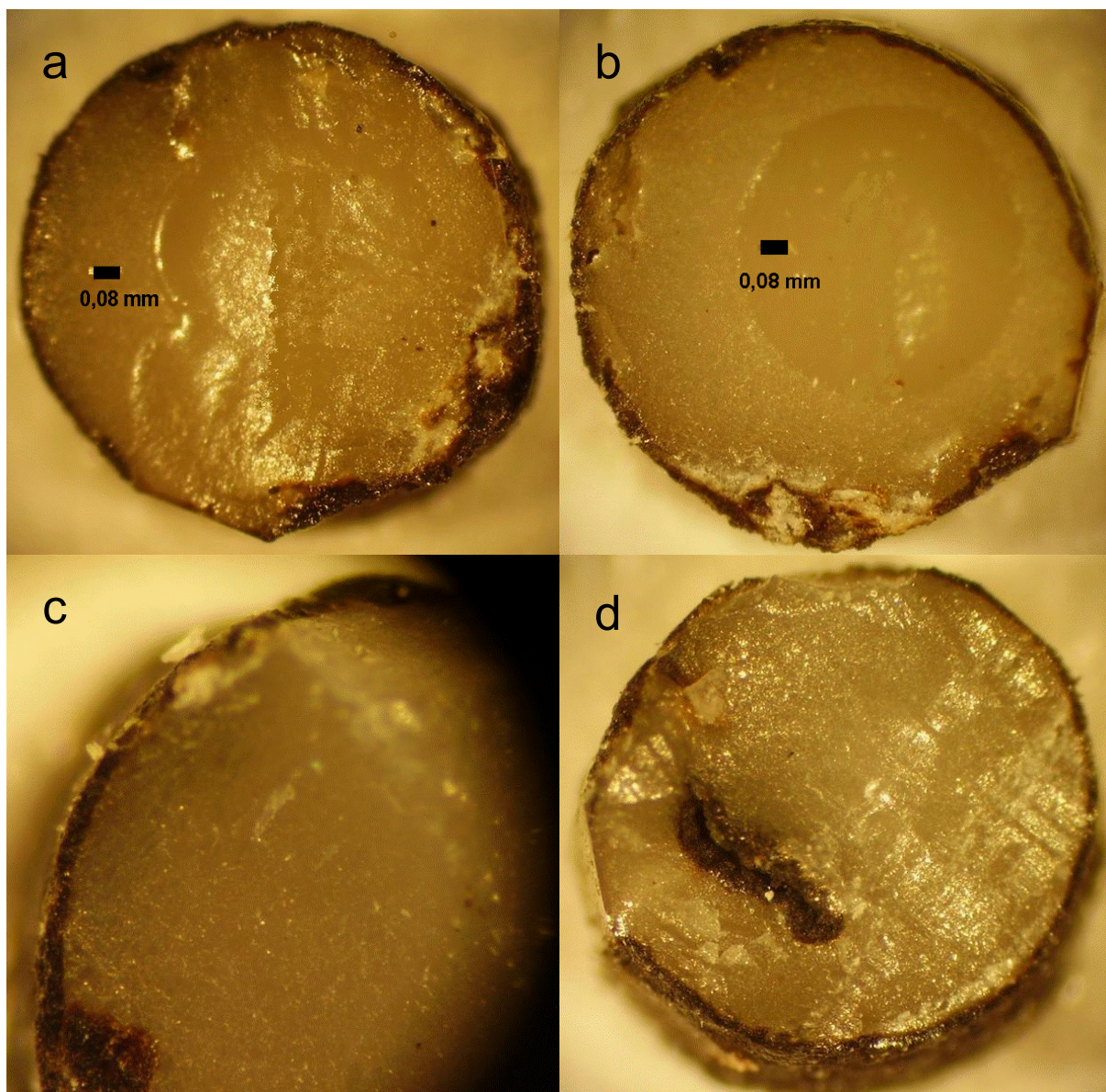
En la Figura IV.44 se presenta la imagen obtenida para el catalizador 1,35% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido a partir de impregnar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CK300) con una solución ácida de PdCl<sub>2</sub>. En la misma se puede apreciar un perfil homogéneo para el Pd, pero de un espesor mucho mayor a los catalizadores preparados con los soportes Composite.

En las Figuras IV.45-a, IV.45-b, se presentan las imágenes obtenidas para el catalizador 1,35% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, elaborado por impregnación del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CK300) con una solución

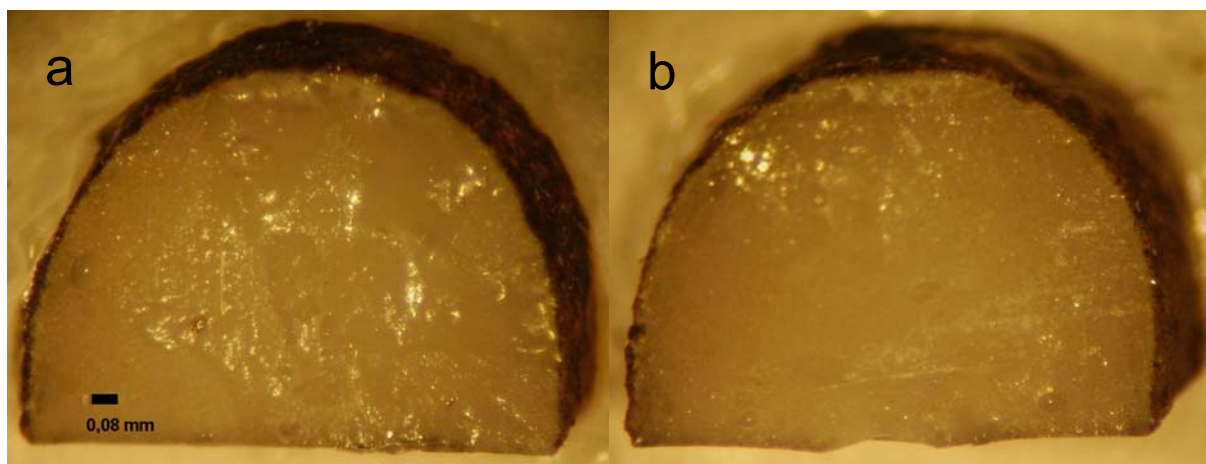
ácida de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . En estas imágenes a diferencia del catalizador obtenido a partir de  $\text{PdCl}_2$  se observa una distribución inhomogénea de Pd hacia el interior del pellet. El catalizador preparado a partir del precursor  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  al igual que el obtenido a partir de  $\text{PdCl}_2$  presentan un espesor de la capa metálica muy superior a los catalizadores elaborados con los soportes Composite.

Con la finalidad de poder comparar los resultados obtenidos en los catalizadores elaborados para el trabajo de tesis, con los que se utilizan actualmente en los procesos industriales en reacciones de hidrogenación se obtuvieron imágenes de los catalizadores comerciales a base de Pd LD265 (0,3% Pd) y ENGELHARD (0,5 % Pd). Las imágenes obtenidas para la muestra comercial LD265 se presentan en la Figura IV.46-a y IV.46-b, en las mismas se puede observar un espesor de la película en los pellet no es del todo homogénea y con un espesor superior a los 0,08 mm. El catalizador comercial ENGELHARD (Figuras IV.47-a y IV 47-b) presenta una distribución más homogénea del Pd sobre la región externa del pellet que el catalizador LD265, en este catalizador comercial también se observa un espesor de película metálica superior a la referencia de 0,08 mm.

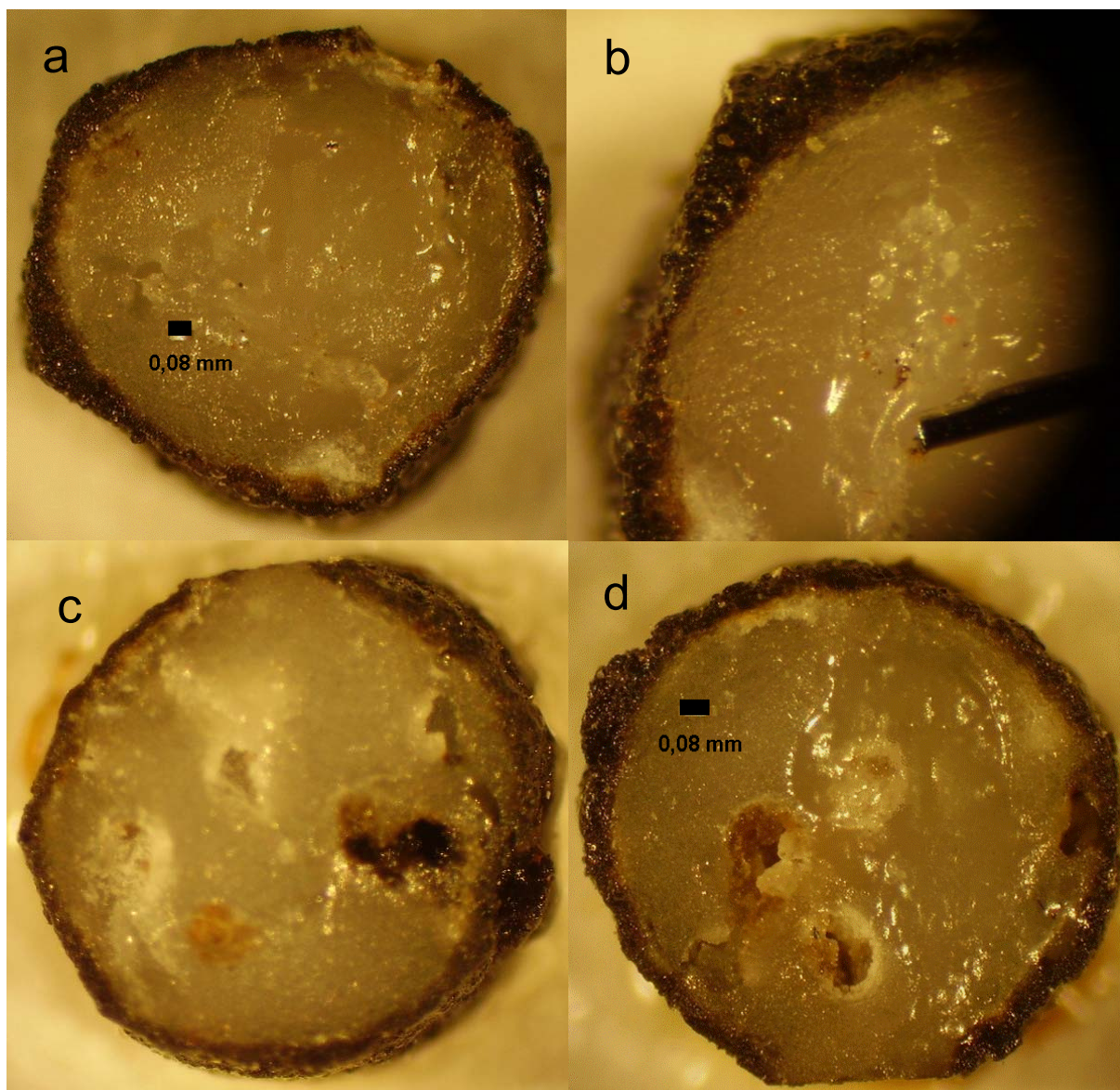
Como resultado evidente de las imágenes de los catalizadores en pellet se puede concluir que los catalizadores preparados con el soporte Composite, el espesor de la región donde se encuentra el metal activo para la reacción de hidrogenación es significativamente menor y más uniforme que la que se puede obtener en los catalizadores preparados a partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o los comerciales.



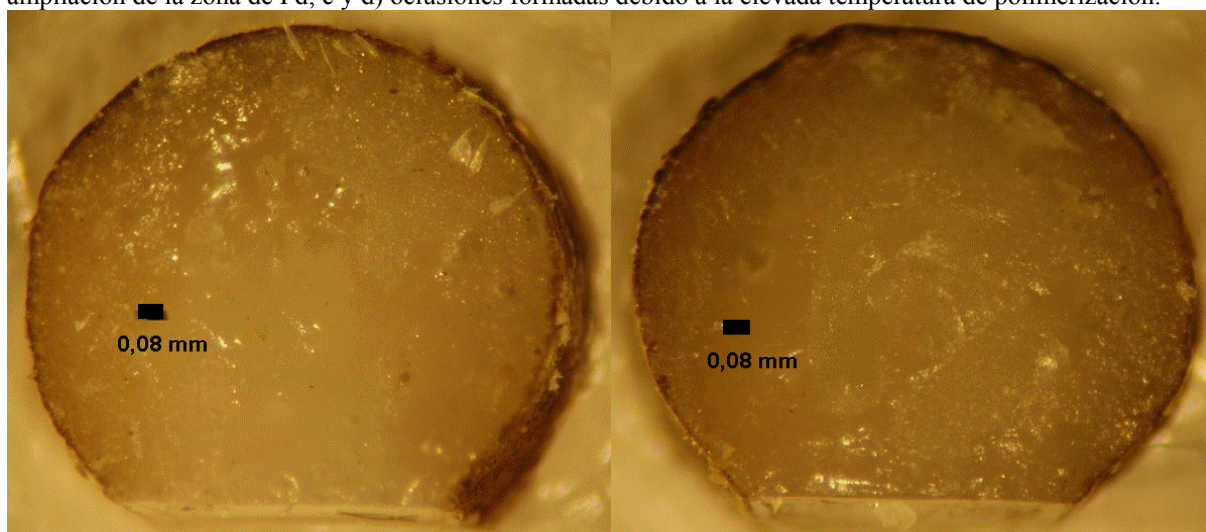
**Figura IV.40:** Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdBTAl<sub>1,2</sub>. a y b) corte transversal del pellet c) ampliación de la zona de Pd y d) oclusiones formadas por el uso de elevadas temperaturas de polimerización.



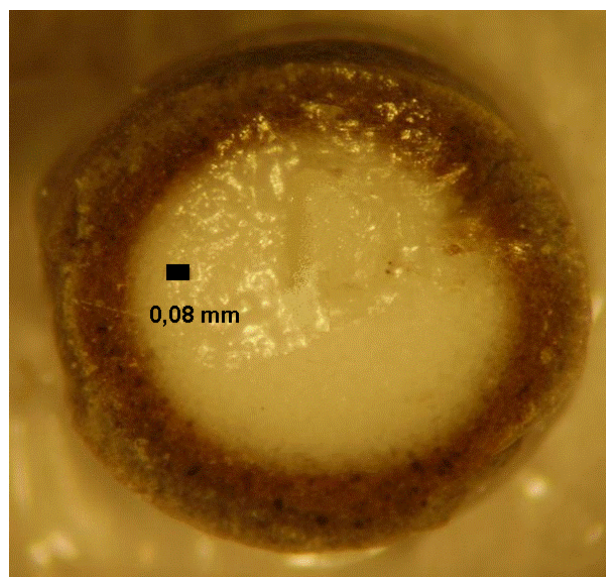
**Figura IV.41:** Fotos obtenidas por lupa de l catalizador en pellets PdBTAl<sub>0,3</sub>. a y b) corte transversal del pellet.



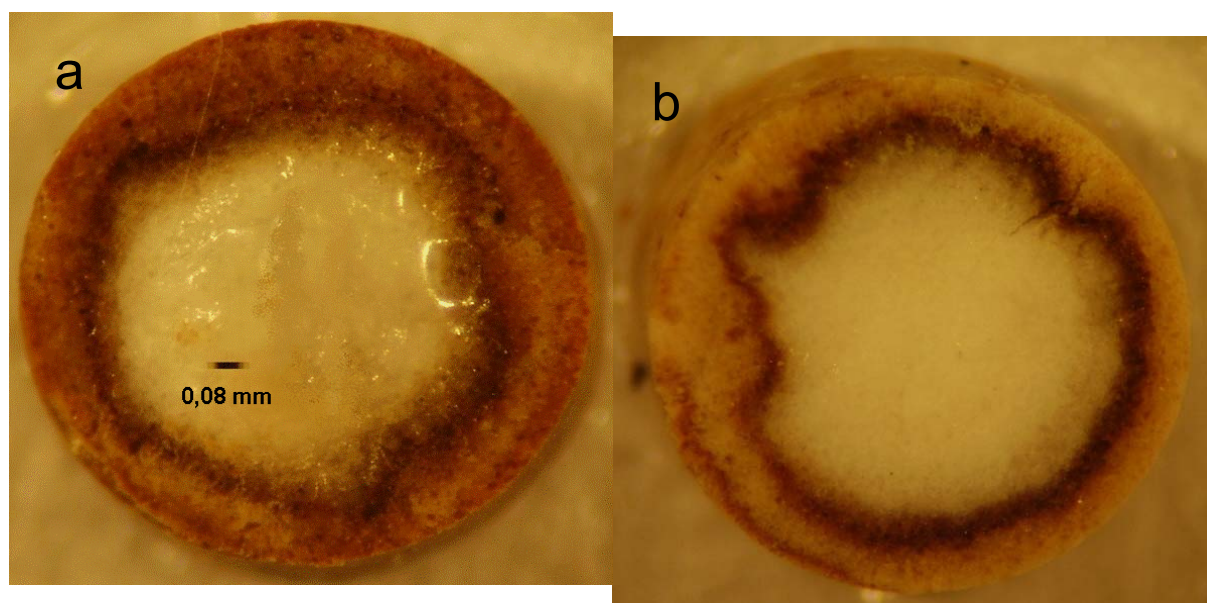
**Figura IV.42:** Fotos obtenidas por lupa de l catalizador en pellets PdUTA1,2. a) corte transversal del pellet b) ampliación de la zona de Pd; c y d) oclusiones formadas debido a la elevada temperatura de polimerización.



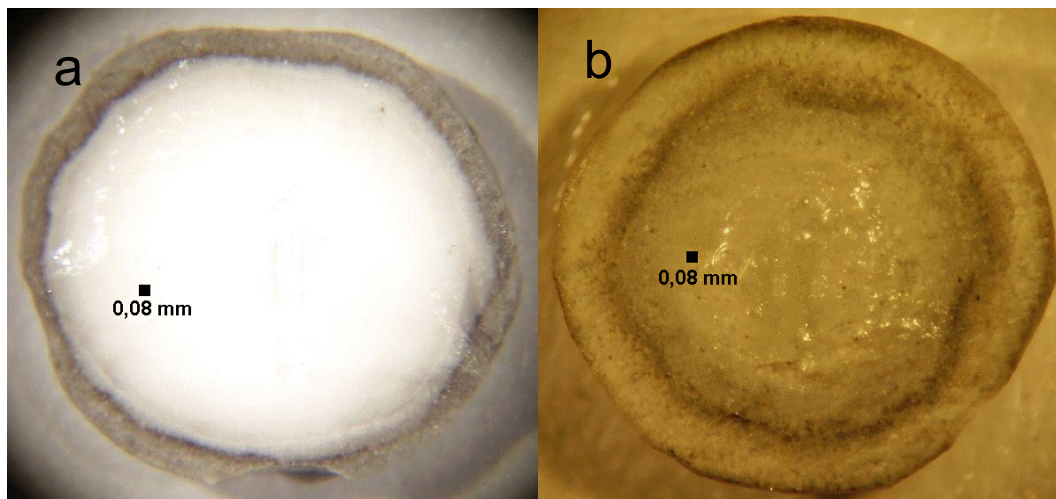
**Figura IV.43:** Fotos obtenidas por lupa de l catalizador en pellets PdUTA10,3. a y b) corte transversal del pellets.



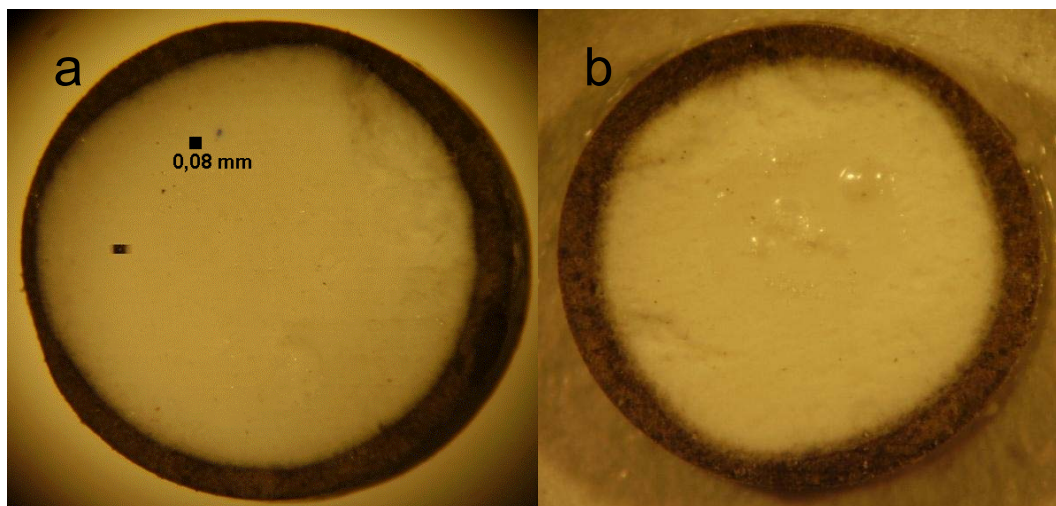
***Figura IV.44:*** Fotos obtenidas por lupa de l catalizador en pellet PdAlCl<sub>11,35</sub>, corte trasversal.



***Figura IV.45:*** Fotos obtenidas por lupa del catalizador en pellet PdNA<sub>11,3</sub>. a y b cortes trasversales de distintos pellets.



**Figura IV.46:** Fotos obtenidas por lupa del catalizador comercial de Pd en pellet LD265. a y b) cortes transversal de distintos pellets.



**Figura IV.47:** Fotos obtenidas por lupa del catalizador comercial de Pd en pellet ENGELHARD. a y b) cortes transversal de distintos pellets.



#### ***IV.4.2. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)***

Los catalizadores Composite fueron sometidos a la observación de su superficie utilizando la técnica de Microscopía electrónica de Barrido (SEM), siendo las especificaciones del equipo descritas en la sección IV.3.

La observación se realizó bajo el modo de imágenes de electrones secundarios utilizando una tensión de aceleración de 20 kV. La adquisición de las imágenes fue realizada en forma digital empleando el sistema SemAfore.

Todas las figuras que se presentan fueron obtenidas utilizando el detector en modalidad back scattering. Esta forma de análisis nos permite obtener una imagen discrimina por la composición elemental de la muestra analizada.

Para la realización del análisis por SEM, los catalizadores fueron cortados transversalmente.

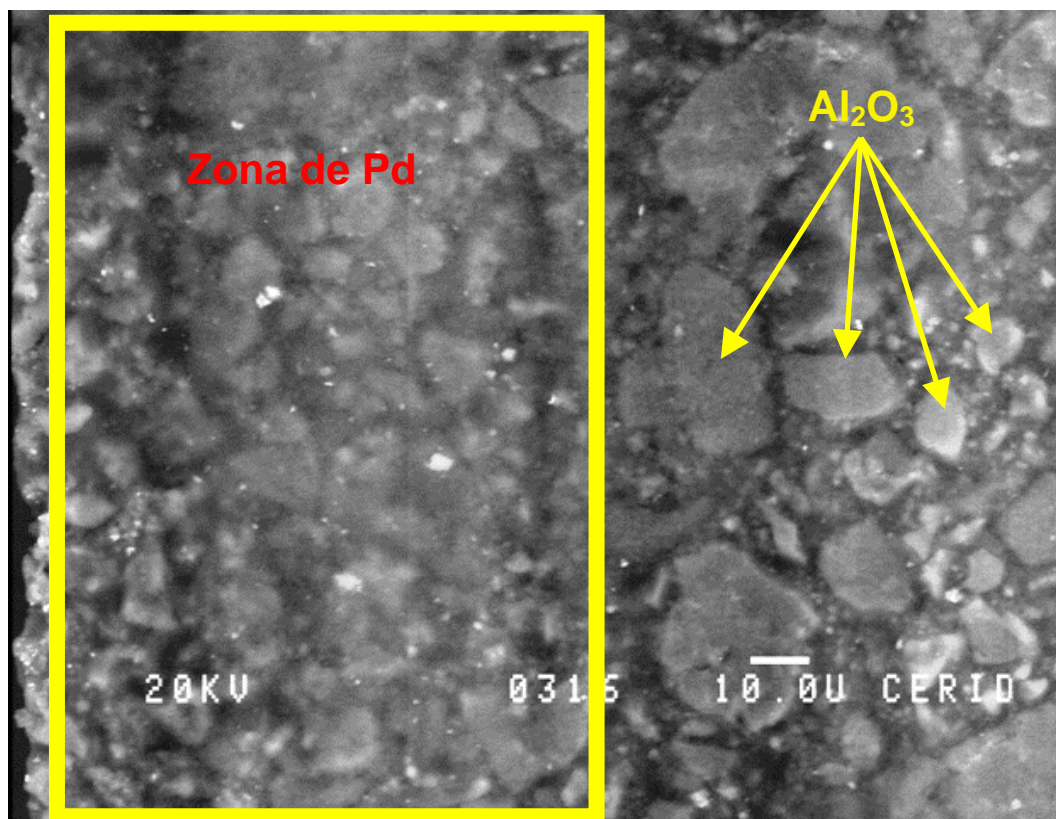
En la Figura IV.48 se presenta la imagen obtenida por SEM del catalizador Composite PdUTAl<sub>1,2</sub> sin reducir. En esta se puede apreciar una región más compacta ubicada sobre la cara externa del pellet (recuadro en amarillo) que representa la región en donde se encuentra ubicado el Pd, fuera de esa zona e incursionando hacia el interior del pellet se puede apreciar un material particulado que representa la carga inorgánica (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) del soporte Composite rodeando las partículas de material inorgánico. En esta imagen se puede observar regiones de tonalidad más oscuras las cuales se deben al material polimérico, el que cumple la función de material aglutinante entre las partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la La Figura IV. 49, se puede observar la imagen obtenida para el catalizador Composite PdUTAl<sub>0,2</sub> sin reducir; este presenta las mismas cualidades que el catalizador de igual soporte pero con mayor contenido de Pd (PdUTAl<sub>1,2</sub>).

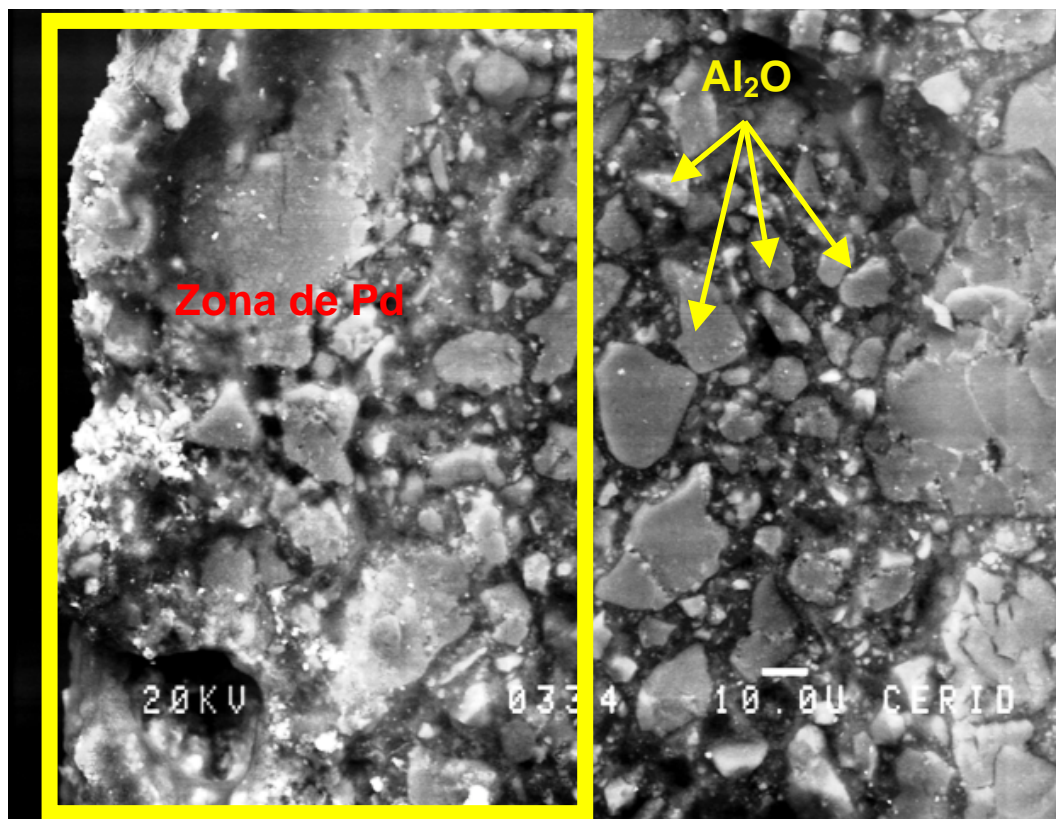
En la Figura IV. 50, se puede apreciar con mayor nitidez la forma en que la matriz polimérica se encuentra rodeando las partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , actuando de esta manera como el material aglutinante encargado de mantener la estructura física del material compuesto utilizado como soporte en los catalizadores.

En la Figura IV.51, se observa la imagen obtenida para el catalizador PdBTA11,2 sin reducir, donde la principal diferencia que se puede observar entre esta muestra y la PdUTA11,2, es que la región encuadrada en amarillo donde se encuentra alojado el Pd es mas densa en la muestra PdBTA11,2 que en la PdUTA11,2, este mismo comportamiento se observa comparando las muestras PdUTA10,2 (Figura IV.52) con la PdBTA10,2.

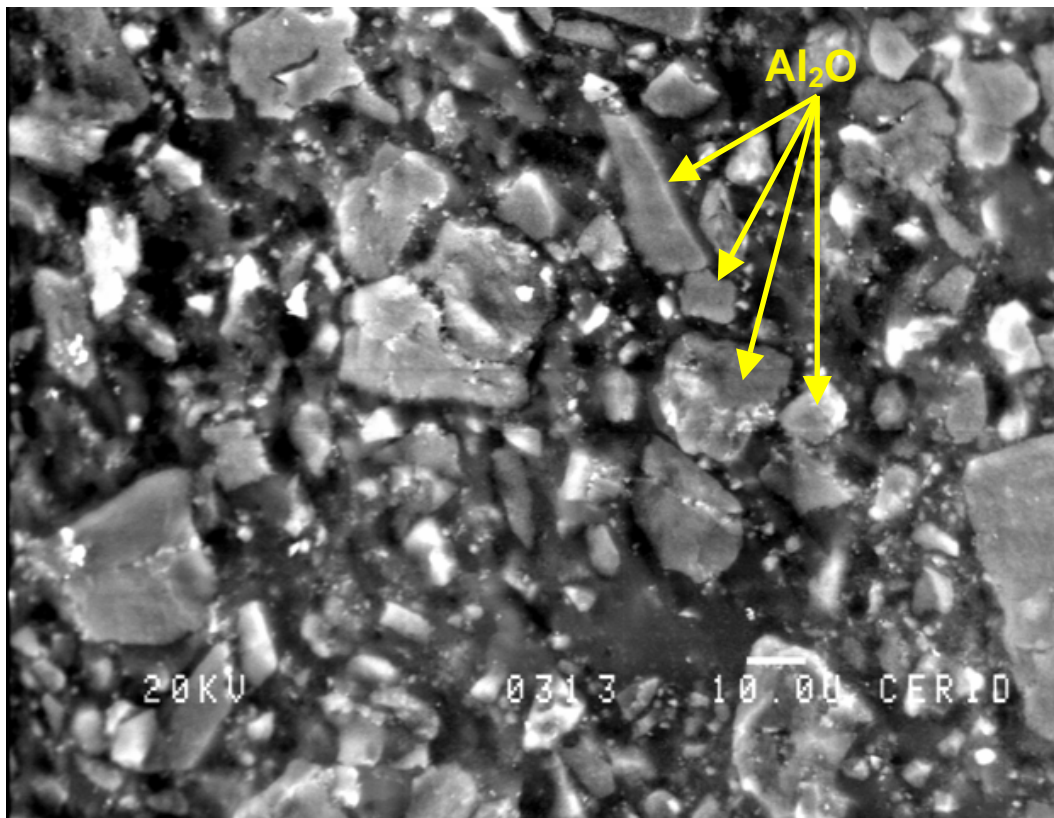
La última imagen que se presenta (Figura IV.53) corresponde al catalizador Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado a partir del precursor clorado, sin tratamiento de calcinación y reducido a 673 K (SC-PdClA11,3-673), en esta muestra (ver círculos rojos) se logar visualizar la presencia de partículas de Pd: Es interesante recordar que en este catalizador se obtuvo un valor bajo de dispersión metálica (17%).



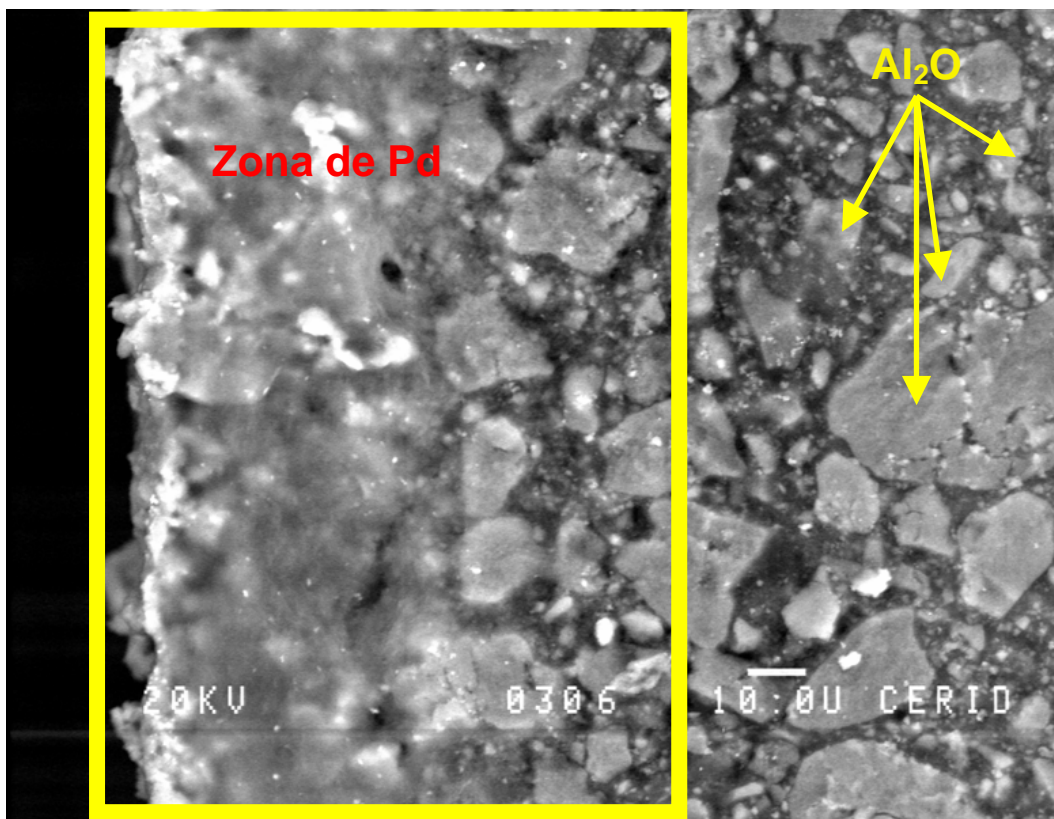
**Figura IV.48:** Imagen obtenida del borde del catalizador en pellet PdUTAl1,2 (sin reducir) por SEM (x720) utilizando analizador Back Scatering.



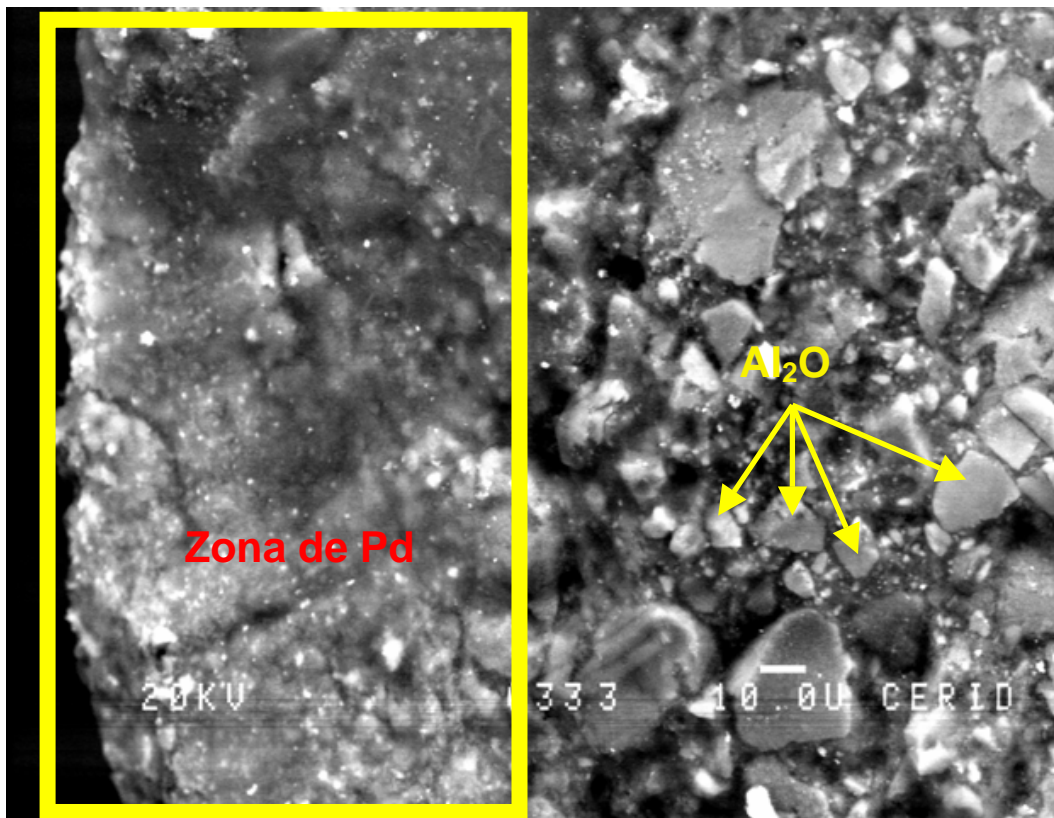
**Figura IV.49:** Imagen obtenida del borde del catalizador en pellet PdUTAl0,3 (sin reducir) por SEM (x540) utilizando analizador Back Scatering.



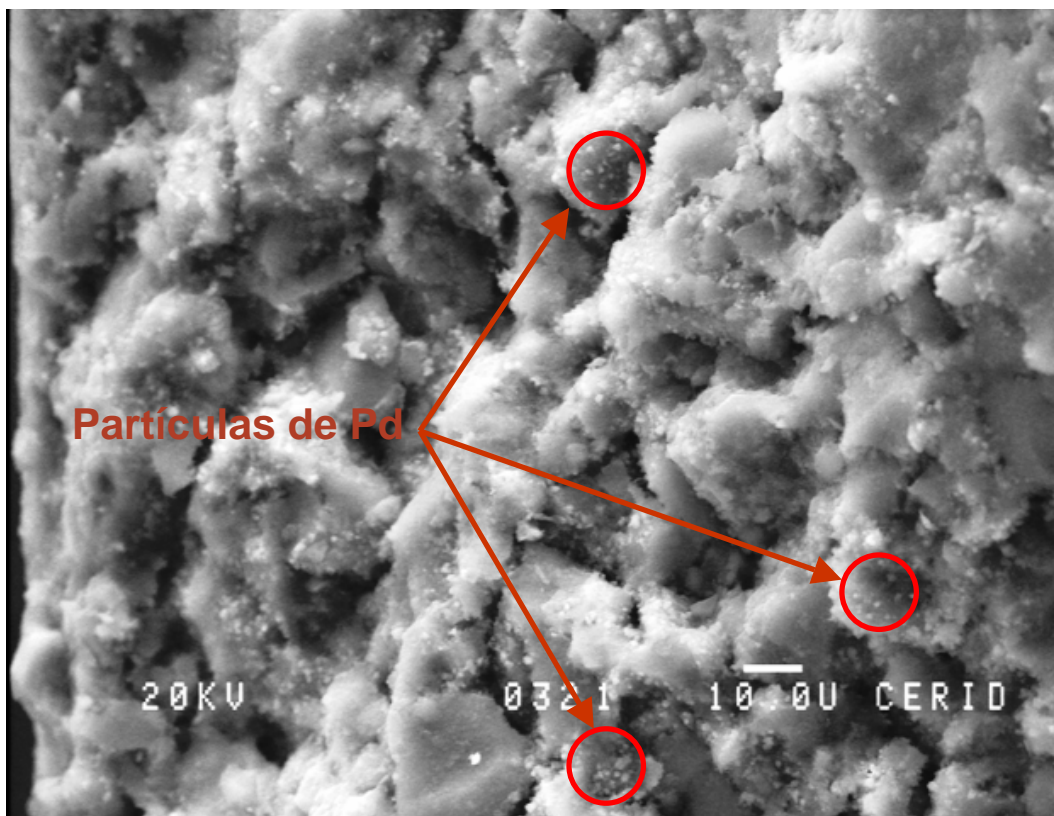
**Figura IV.50:** Imagen obtenida del centro del catalizador en pellet PdUTAl<sub>1,2</sub> (sin reducir) por SEM (x720) utilizando analizador Back Scatering.



**Figura IV.51:** Imagen obtenida del borde del catalizador en pellet PdBTAl<sub>1,2</sub> (sin reducir) por SEM (x540) utilizando analizador Back Scatering.



**Figura IV.52:** Imagen obtenida del borde del catalizador en pellet PdBTAl0,3 (sin reducir) por SEM (x720) utilizando analizador Back Scatering.



**Figura IV.53:** Imagen obtenida del borde del catalizador en pellet SC-PdClAl1,35-673 por SEM (x720) utilizando analizador Back Scatering.

## IV.5. CONCLUSIONES DE LOS RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

A medida que se fueron presentando los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, se fue realizando una discusión de los mismos.

Esta sección tiene por finalidad integrar los resultados de las distintas técnicas y presentarlos en forma resumida para facilitar la comprensión de los mismos. Creo conveniente por la importancia que adquiere en catálisis heterogénea, utilizar como tema disparador de las conclusiones de esta sección la propiedad conocida como “dispersión metálica”.

De los resultados obtenidos de dispersión (Tabla IV.7) se puede observar que los catalizadores calcinados de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tanto los de 0,35% w como también los de 1,35% w en Pd) preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> presentan mayores valores de dispersión metálica que los respectivos preparados a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. La diferencia en los valores de dispersión entre uno y otro catalizador se debe a la formación, en las muestras preparadas a partir de PdCl<sub>2</sub>, de especies superficiales denotadas en la bibliografía como Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub> u oxiclорuros de paladio, responsables de la obtención de elevados valores de dispersión en estos catalizadores, como se encuentra reportado en la bibliografía<sup>[28,29,55,74,136]</sup>.

En los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados no se detectan cambios significativos en los valores de dispersión cuando se modifica la temperatura de reducción. Este comportamiento no se repite en los catalizadores 1,35% w Pd preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> sin el tratamiento de calcinación, donde claramente se aprecia un descenso en la dispersión de 44,1% a 19,8% cuando la temperatura de reducción aumenta de 358 a 473 K, pasando a 17,9% cuando la temperatura de reducción es 673 K. Este comportamiento del catalizador sin calcinar deja en evidencia que la formación de la especie Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub> cumple un rol fundamental en la estabilización y dispersión de las partículas metálicas en la superficie del catalizador.

Los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tanto los de 0,35% w como también los de 1,35% w en Pt) preparados a partir de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> también presentaron elevados valores de dispersión, siendo los valores de dispersión más altos para cada serie de catalizadores. La justificación de los elevados valores de dispersión alcanzados en los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, posee el mismo fundamento que el utilizado en los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de PdCl<sub>2</sub>, donde en este caso la calcinación de la muestra genera especies superficiales de oxiclورو de platino como ser Pt(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> u PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>

Existe una notable diferencia en los valores de dispersión entre los catalizadores 1,35% w M de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducidos a 673 K calcinados y sin calcinar preparados a partir del precursor clorado. El catalizador calcinado de Pd posee una dispersión de 45,1 mientras que en el sin calcinar es de 17,9%, esto no ocurre en el catalizador de Pt donde en la muestra calcinada la dispersión es de 80,6% mientras en la sin calcinar 83,9 % no siendo trascendente la diferencia entre las mismas. La explicación de que no existe diferencia de dispersión en el catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado y sin calcinar se basa en los resultados de Blanchard et al.<sup>[35]</sup> donde la temperatura de secado es suficiente para permitir la formación de especies de oxiclورو de platino sobre la superficie del soporte.

Por otro lado, los catalizadores de Ru independiente de la carga metálica presentaron valores bajos de dispersión en comparación a los demás metales. Con el objetivo de asegurar los valores obtenidos en los catalizadores de rutenio se repitieron las experiencias de quimisorción de H<sub>2</sub> y titulación O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, no existiendo diferencia significativa en los valores reportados en la Tabla IV.7.

Creo conveniente resaltar que la utilización de otro método para la determinación de la dispersión de los catalizadores metálicos es conveniente, de manera de asegurar los resultados. La proximidad entre los resultados obtenidos de la técnica de quimisorción de H<sub>2</sub> y titulación O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> nos brinda seguridad al momento de comparar los resultados de las

experiencias catalíticas. La utilización de la titulación  $O_2-H_2$  para determinar la dispersión metálica, es una buena técnica inclusive en muestras con elevado contenido de Cl el que puede afectar la medición por otras técnicas<sup>[156,157]</sup>.

Todos los catalizadores preparados sobre carbón NORIT RX3 EXTRA, presentaron dispersiones por debajo del 8%. Estos valores pueden estar influenciados por el método de preparación, la naturaleza de los grupos orgánicos presentes en la superficie del carbón y la temperatura de reducción.

Con respecto a los catalizadores Composite PdUTA11,2 y PdBTA11,2 reducidos a 473 K se obtuvieron valores de dispersión de 1,7% y 3,6%, respectivamente. Estos resultados se pueden justificar observando la naturaleza química de los soportes Composite, los que se encuentran compuestos de una estructura hidrofóbica (polímero) e hidrofílica (alúmina en forma de pequeñas partículas), alojándose el metal activo sobre una pequeña capa sobre la superficie del soporte.

Los resultados de reducción a temperatura programada (TPR) fueron justificados a medida que se presentaron. En función de los resultados de actividad catalítica que se detallaran en el siguiente capítulo, creo conveniente hacer mención sobre el comportamiento hallado para los catalizadores Pd/ $Al_2O_3$ . En los catalizadores calcinados PdNA10,35 y PdNA11,2 se observa únicamente la reducción de la especie PdO con un grado de reducción del 100% del metal mientras que en los catalizadores calcinados PdCIA10,35 y PdCIA11,2 se observa la presencia de otros picos de reducción a mayor temperatura que el correspondiente al PdO. Los picos a mayor temperatura son asignados a la reducción de especies  $Pd_xCl_yO_z$  u otras con mayor dificultad para la reducción. Este comportamiento también fue reportado en trabajos científicos donde se menciona la mayor dificultad de reducción de los catalizadores preparados a partir de  $PdCl_2$  debido a la presencia de especies  $Pd_xCl_yO_z$  sobre la superficie de



los catalizadores sobre los preparados a partir de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  donde la única especie a reducir es  $\text{PdO}$ <sup>[30,157,158]</sup>.

La utilización de la técnica de FTIR-CO, nos proporciona información sobre la estructura cristalina, irregularidades en la superficie y estado electrónico del Pd sobre la superficie del soporte. Esta técnica fue utilizada en los catalizadores de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los resultados de FTIR-CO obtenidos para los catalizadores  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados a partir de  $\text{PdCl}_2$  calcinados y reducidos a las temperaturas de 358, 473 y 673 K denominados  $\text{PdClAl1,3-358}$ ,  $\text{PdClAl1,3-473}$  y  $\text{PdClAl1,3-673}$ , respectivamente, se pueden observar en las Figuras IV.20 y IV.21. Estos catalizadores independientes de la temperatura de reducción muestran clara predominancia de la señal en la región comprendida entre una longitud de onda comprendido entre los 1930 y 1950  $\text{cm}^{-1}$  asignable a la adsorción en forma de puente del CO [ $\text{Pd}_2(\text{CO})$ ] sobre los planos cristalográficos (111) del Pd, también se puede observar una señal de menor intensidad próxima a los 1985  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la presencia de planos cristalográficos (100) del Pd concluyendo que en esta serie de catalizadores reducidos predomina la fase cristalina (111) del metal.

Los resultados de FTIR-CO del catalizador  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado a partir de  $\text{PdCl}_2$  sin el tratamiento de calcinación y reducido a la temperaturas de 358, 473 y 673 K denominados  $\text{SC-PdClAl1,3-358}$ ,  $\text{SC-PdClAl1,3-473}$  y  $\text{SC-PdClAl1,3-673}$ , respectivamente se pueden observar en la Figura IV.23. De la observación de la región comprendida entre 2000 y 1800  $\text{cm}^{-1}$  se puede observar claramente que en el catalizador  $\text{SC-PdClAl1,3-358}$  predomina la región asignada a los planos cristalográficos (111) sobre los (100) del Pd invirtiéndose esta relación a medida que se incrementó la temperatura de reducción.

En el catalizador  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado a partir de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  calcinado y reducido a 673 K se obtuvo en los resultados de FTIR-CO (Figura IV.24) en la región de absorción puente un claro predominio de la estructura cristalina (100) del Pd.

En este momento podemos realizar una correlación entre los de dispersión y FTIR-CO de los catalizadores 1,35% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde se observa que a valores de dispersión superiores a 40% predomina la estructura cristalina (111) y a menores valores (inferiores a 20%) la que predomina es la estructura (100).

En el trabajo de tesis se efectuaron a los catalizadores de PdClAl<sub>1,3</sub>-673 y PdNAl<sub>1,3</sub>-673 se los sometió al análisis por difracción de rayos X. Esta técnica brinda información de la estructura cristalina del Pd sobre la superficie del catalizador, sin embargo en los resultados obtenidos solo se puede observar la presencia de la fase (111), no logrando apreciar en los resultados ninguna otra fase. La detección únicamente de la fase (111) por esta técnica puede deberse al bajo contenido metálico del catalizador y el tamaño de partícula de Pd lo que ocasiona trabajar en el límite de detección de la técnica.

Información adicional de los resultados de FTIR-CO, se puede obtener del análisis de la banda de adsorción lineal del CO, donde se observó que en la serie calcinada PdClAl<sub>1,3</sub> esta región presenta mayor intensidad que la misma muestra sin el tratamiento de calcinación denominada SC-PdClAl<sub>1,3</sub> y que la muestra calcinada preparada a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> denominada PdNAl<sub>1,3</sub>. La intensidad de esta señal se encuentra asociada a la presencia de irregularidades sobre la superficie de los cristales de Pd donde la serie PdClAl<sub>1,3</sub> presenta una notable diferencia de intensidad en esta región con respecto a las demás muestras denotando la presencia de mayor cantidad de imperfecciones (esquinas, peldaños y quiebres) sobre la superficie metálica que las muestras SC-PdClAl<sub>1,3</sub> y PdNAl<sub>1,3</sub>.

Los resultados obtenidos a través de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), nos brindan valiosa información sobre el estado electrónico que se encuentran los metales sobre la superficie de los catalizadores. En función de los resultados de XPS obtenidos de los catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es conveniente destacar que en los catalizadores reducidos de Ru y Rh el metal se encuentra en su estado de oxidación cero. Los resultados

más importantes recopilados por esta técnica se pueden apreciar en los catalizadores de Pd y Pt.

Los valores de BE Pd3d<sub>5/2</sub>, obtenidos para los catalizadores reducidos preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> independiente de si fueron sometidos o no al tratamiento térmico de calcinación, nos dan información de que sobre la superficie del catalizador se encuentran especies de Pd electrodeficientes (Pd<sup>δ+</sup>). Los valores de BE del metal en cada serie (muestras calcinadas o no) disminuyen a medida que aumenta la temperatura de reducción existiendo poca o nula diferencia entre las muestras reducidas a 473 y 673 K. Los valores de BE nos proporcionan una idea del grado de electrodeficiencia del metal, en función de esto se puede decir que el Pd se encuentra más electrodeficiente en cada serie respectiva cuando el catalizador es reducido a 358 K.

La electrodeficiencia del Pd sobre la superficie de los catalizadores se encuentra vinculado a la presencia de Cl en las proximidades del Pd, formando especies de la forma Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, Pd<sup>n+</sup> ... H<sup>(1-n)+</sup> ... Cl<sup>-</sup> [150,151] o tan solo por la presencia de Cl<sup>-</sup> en la cercanía de los átomos de Pd<sup>[149]</sup>. La existencia de especies Pd<sup>δ+</sup> se encuentra íntimamente vinculada con la presencia de Cl en el catalizador. La existencia de Cl presente en los catalizadores de Pd fue corroborada por diferentes técnicas (determinación química, XPS y EMPA), adquiriendo de esta manera mayor solidez la presencia de especies electrodeficientes de paladio sobre la superficie de los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de PdCl<sub>2</sub>.

La presencia de especies electrodeficientes Pd<sup>δ+</sup> en los catalizadores preparados a partir de PdCl<sub>2</sub>, fue verificada por la presencia de una banda en los espectros de FTIR-CO en la longitud de onda próxima a los 2121 cm<sup>-1</sup> (Figuras IV.21 y IV.23).

Los resultados de BE Pd3d<sub>5/2</sub> obtenidos para los catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, con y sin el tratamiento de calcinación, claramente nos muestran que el metal se encuentra como Pd<sup>0</sup>. El mismo resultado se obtuvo de la muestra calcinada y

analizada por FTIR-CO donde no se detecta la banda próxima a los  $2121\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las especies electrodeficientes  $\text{Pd}^{\delta+}$ .

El catalizador de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenido a partir de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  con y sin el tratamiento de calcinación presentaron valores de BE  $4d_{5/2}$  que evidencian la presencia de especies electrodeficientes de  $\text{Pt}^{\delta+}$  o  $\text{Pt}^{2+}$  de estequiometría desconocida, donde su presencia se justifica de la misma manera que la utilizada anteriormente para los catalizadores de  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados a partir de  $\text{PdCl}_2$ .

Los resultados de XPS obtenidos para los metales soportados sobre carbón NORIT RX3 demuestran que los metales se encuentran como  $\text{M}^0$ , no habiendo hallado en ningún caso la posible presencia de especies electrodeficientes, lo que deja en evidencia que la estructura química del soporte juega un rol importante en la estabilización de las mismas.

Como ultima parte de las conclusiones de este capítulo creo conveniente realizar una breve mención sobre los resultados de las imágenes obtenidas por SEM y lupa donde, la presentación de estas pocas imágenes claramente dejan en evidencia que los materiales Composite en pellets poseen la ventaja de obtener un film de mucho menor espesor que los que se pueden obtener en otros tipos de soportes utilizando el mismo método de preparación.

Comparando los catalizadores Composite  $\text{PdUTA10,3}$  y  $\text{PdBTA10,3}$  con los comerciales se puede observar que el espesor del film, donde se encuentra el metal, en los Composite es muy inferior al de los comerciales.

## IV.6. CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup>“Industrial Catalysis”, J. Hagen. Wiley-VCH. Darmstad-Alemania, Cap 5, 2006.
- <sup>2</sup>A.E. Mansour; *Angew. Chem.* 101(3) (1989) 360.
- <sup>3</sup>“Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales”, M. Faraldos y C. Goberna, CSIC, Madrid, 2002.
- <sup>4</sup>B. Pawelec, A.M. Venezia, V. La Parola, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin y J.L.G. Fierro; *Appl. Surf Sci.* 242 (2005) 380.
- <sup>5</sup>Manual de operación del sortómetro Quantochrome Instrument Corporation NOVA-1000.
- <sup>6</sup>“Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 79). Catalysis; An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis”, J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen. Elsevier, Holanda, Cap 12, 1993.
- <sup>7</sup>“Metal-Catalyses Reactions of Hydrocarbons”, G.C. Bond, Springer Science\_Business Media, Inc., Estados Unidos de America, Cap 2, 2005.
- <sup>8</sup>C-B Wang, H-K Lin, C-M Ho; *J. Mol. Catal. A: Chemical* 180 (2002) 285.
- <sup>9</sup>T.Paryjczak y J.A. Szymura; *React. Kinet. Catal. Lett.* 13 (1980) 345.
- <sup>10</sup>L.L. Sheu y W.M.H. Sachtler; *J. Mol. Catal.* 81 (1993) 267.
- <sup>11</sup>T. Paryjczak y J.A. Szymura; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 449 (1979) 105.
- <sup>12</sup>S.T. Srinivas y P. Kanta Rao; *J. Catal.* 179 (1998) 1.
- <sup>13</sup>J. Okal, M. Zawadzki, L. Kępiński, L. Krajczyk y W. Tylus; *Appl. Catal. A: General* 319 (2007) 202.
- <sup>14</sup>J. Wittayakun, S. Chotisuwan y N. Grisdanurak; *J. Sci. Technol.* 13 (2006) 47.
- <sup>15</sup>R.T.K. Baker, E.B. Prestridge y G.B. McVicker; *J. Catal.* 89 (1984) 422.
- <sup>16</sup>M. Che y C.O. Bennett; *Adv Catal.* 36 (1989) 55.
- <sup>17</sup>A. Borodziński y M. Bonarowska; *Langmuir* 13 (1997) 5613.
- <sup>18</sup>“Structure of Metallic Catalysts”. Academia Press, London/New York, 1975.
- <sup>19</sup>T. Lear, R. Marshall, J.A. Lopez-Sanchez, S.D. Jackson, T.M. Klapötke, M. Bäumer, G. Rupprechter, Hans-Joachim Freund y D. Lennon; *J. Chem. Physics.* 123 (2002) 174706.
- <sup>20</sup>J.J.F. Scholten, A.P. Pijpers y A.M.L. Hustings; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27(1) (1985) 151.
- <sup>21</sup>R.J. Matyi, L.H. Schwartz y J.B. Butt; *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 29 (1987) 41.
- <sup>22</sup>R.F. Hicks, C. Rigano y B. Pang; *Catal. Lett.* 6 (1990) 271.
- <sup>23</sup>G. Del Angel, V. Bertin, A. Perez y R. Gomez; *React. Kinet. Catal. Lett.* 48 (1992) 259.
- <sup>24</sup>A. Arcoya, X.L Seoane y L.M. Gómez-Sainero; *Appl. Surf. Sci.* 211 (2003) 341.
- <sup>25</sup>J.Prasad, K.R. Murthy y P.G. Menon; *J. Catal.* 52 (1978) 515.
- <sup>26</sup>J.E. Benson y M. Boudart; *J. Catal.* 4 (1965) 704.
- <sup>27</sup>J.A. Pajares, P. Reyes, L.A. Oro y R. Sarieg; *J. Mol. Catal.* 11 (1981)181.
- <sup>28</sup>Y. Shen, L. Cai, J. Li, S. Wang y K.H. Huang; *Catal. Today* 6 (1989) 47.
- <sup>29</sup>D.O. Simone, T. Kennelly, N.I. Brungard y R.J. Farrauto; *Appl. Catal. A: General* 70 (1991) 87.
- <sup>30</sup>A.B. Gaspar y L.C. Dieguez; *Appl. Catal. A: General* 201 (2000) 241.

- <sup>31</sup>A.B. Gaspar y L.C. Dieguez; *J. Catal.* 220 (2003) 309.
- <sup>32</sup>A.B. Gaspar, G.R. dos Santos, R.de Souza Costa, M.A.P. da Silva; *Catal. Today* 133-135 (2008) 400.
- <sup>33</sup>J.J. Chen y E. Ruckenstein; *J. Catal.* 69 (1981) 254.
- <sup>34</sup>"Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 27). Catalytic Hydrogenation ", L. Červený (Ed), Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Cap 11, 1986.
- <sup>35</sup>N.W. Hurst, S.J. Gentry y A. Jones; *Cat. Rev. Csi. Eng.* 24 (1982) 233.
- <sup>36</sup>J.A. Mieth y J.A. Schwarz; *J. Catal.* 118 (1989) 218.
- <sup>37</sup>A.J. Hong, A.J. Rouco, D.E. Resasco y G.L. Halley; *J. Phys. Chemistry* 91 (1987) 1665.
- <sup>38</sup>Y. Liu, F-Y Huang, J-M Li, W-Z Weng, C-R Luo, M-Li Wang, W-S Xia, C-J Huang y H-L Wan; *J. Catal* 256 (2008) 192.
- <sup>39</sup>P.F. Ng, L. Li, S. Wang, Z. Zhu, G. Lu y Z. Yan; *Envirom. Sci. Technol.* 41 (2007) 3758.
- <sup>40</sup>V. Mazzieri, F. Coloma-Pascual, A. Arcoya, P.C. L'Argentièrre y N.S. Fígoli; *Apl. Surf. Sci.* 210 (2003) 222.
- <sup>41</sup>J.K. Murthy, S.C. Shekar, V.S. Kumar y K.S. Rama Rao; *Catal. Comm.* 3 (2002) 145.
- <sup>42</sup>M. Gurrath, T. Kuretzky, H.P. Boehm, L.B. Okhlopkova, A.S. Lisitsyn y V.A. Likholobov; *Carbon* 38 (2000) 1241.
- <sup>43</sup>L.M. Gómez-Sainero, X.L. Seoane, J.L.G. Fierro y A. Arcoya; *J. Catal.* 209 (2002) 279.
- <sup>44</sup>T. Onoe, S. Iwamoto y M. Inoue; *Catal. Comm.* 8 (2007) 701.
- <sup>45</sup>A. Guerrero-Ruiz, P. Badenes y I. Rodríguez-Ramos; *Appl. Catal. A: General* 173 (1998) 313.
- <sup>46</sup>R. Marshall, G. Webb, S.D. Jackson y D. Lennon; *J. Mol. Catal. A: Cemical* 226 (2005) 227.
- <sup>47</sup>M.A. Martín, J.A. Pajares y L.G. Tejuca; *React. Kinet. Catal. Lett.* 30 (1986) 105.
- <sup>48</sup>K.V.R. Chary, D. Naresh, V. Vishwanathan, M. Sadakave y W. Ueda; *Catal. Comm.* 8 (2007) 471.
- <sup>49</sup>C. Prado-Burguete, A. Linares-Solano, F. Rodríguez-Reinoso y C. Salinas-Martínez de Lecea; *J. Catal.* 115 (1989) 98.
- <sup>50</sup>F. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso; *J. Catal. A: General* 154 (1995) 299.
- <sup>51</sup>S.H. Park, M.S. Tzou y W.M.H. Sachtler; *Appl. Catal. A: General* 24 (1986) 85.
- <sup>52</sup>"Desactivatopn of Catalysts", R. Hughes, Academic Press (Harcourt Brace Javanovich, Publishers), Londres, Cap 2, 1984.
- <sup>53</sup>W. Juszczuk, Z. Karpinski, I. Ratajczykowa, Z. Stanasiuk, J. Zielinski, L. Shieu, W.M.H. Sachtler; *J. Catal.* 120 (1989) 68.
- <sup>54</sup>V. Ferrer, A. Moronta, J. Sánchez, R. Solano, S. Bernal y D. Finol; *Catal. Today* 107 (2005) 487.
- <sup>55</sup>H. Lieske y J. Volter; *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1841.
- <sup>56</sup>E.A. Sales, J. Jove, M. de Jesús Mendes y F. Bozon-Verduraz; *J. Catal.* 195 (2000) 88.
- <sup>57</sup>F.B. Noronha, D.A.G. Aranda, A.P. Ordine y Martin Schmal; *Catal. Today.* 57 (2000) 275.
- <sup>58</sup>G.M. Tonetto y D.E. Damiani; *J. Mol. Catal. A.* 202 (2003) 289.
- <sup>59</sup>R.M. Navarro, B. Pawelwc, J.M. Trejo, R. Mariscal y J.L.G. Fierro; *J. Catal.* 189 (2000) 184.

- <sup>60</sup>Z. Karpinski; *Adv. Catal.* 120 (1990) 68.
- <sup>61</sup>J.F. Lynch y T.B. Flanagan; *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 2628.
- <sup>62</sup>G. Chen, W.T. Chou y C.T. Yeh; *Appl. Catal. A: General* 8 (1983) 389.
- <sup>63</sup>T.C. Chang, J.J. Chen, C.T. Yeh; *J. Catal.* 96 (1985) 51.
- <sup>64</sup>N. Cheikhi, M. Kacimi, M. Rouimi, M. Ziyad, L.F. Liotta, G. Pantaleo y G. Deganello; *J. Catal.* 232 (2005) 257.
- <sup>65</sup>W-J Shen, M. Okumura, Y. Matsumura y M. Haruta; *Appl. Catal. A: General* 213 (2001) 225.
- <sup>66</sup>F. Pinna, F. Menegazzo, M. Signoretto, P. Canton, G. Fagherazzi y N. Pernicone; *Appl. Catal. A: General* 219 (2001) 195.
- <sup>67</sup>M. Boudart y H.S. Hwang; *J. Catal.* 39 (1975) 44.
- <sup>68</sup>J. Benson, H. Hwang y M.K. Boudart; *J. Catal.* 30 (1973) 146.
- <sup>69</sup>C.W. Chou, S.J. Chu, H.J. Chiang, C.Y. Huang, C.J. Lee, S.R. Sheen, T.P. Perng y C.T. Yeh; *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9113.
- <sup>70</sup>T.R. Baldwin y R. Burch; *Appl. Catal.* 66 (1990) 337.
- <sup>71</sup>V.V. Alegre, M.A.P. da Silva y M. Schmal; *Catal. Comm.* 7 (2006) 314.
- <sup>72</sup>G.T. Baronetti, S.R. de Miguel, O.A. Scelza y A.A. Castro; *Appl. Catal. A: General* 24 (1986) 109.
- <sup>73</sup>B.D. McNicol; *J. Catal.* 46 (1977) 438.
- <sup>74</sup>H. Lieske, G. Liets, H. Spindler y J. Völter; *J. Catal.* 81 (1983) 8.
- <sup>75</sup>P. Reyes, G. Pecchi, M. Morales y J.L.G. Fierro; *Appl. Catal. A: General* 163 (1997) 145.
- <sup>76</sup>H.C. Yao, S. Japan y M. Shelef; *J. Catal.* 50 (1977) 407.
- <sup>77</sup>C.P. Hwang, C.T. Yeh y Q. Zhu; *Catal. Today* 51 (1999) 93.
- <sup>78</sup>M.I. Zaki, B. Tesche, L. Kraus y H. Knözinger; *Surf. And Interface Analysis* 12 (1988) 239.
- <sup>79</sup>P.S.S. Reddy, N.S. Babu, N. Pasha, N. Lingaiah y P.S. Sai Prasad; *Catal. Comm.* 9 (2008) 2303.
- <sup>80</sup>S. Naito, H. Tanaka, S. Kado, T. Miyao, S. Naito, K. Okumura, K. Kunimori y K. Tmishige; *J. Catal.* 259 (2008) 138.
- <sup>81</sup>H. Hadjivanov, J.C. Lavalley, J. Lamotte, F. Maugé, J. Saint-Just y M. Che; *J. Catal.* 176 (1998) 415.
- <sup>82</sup>X. Qin, S. Xianxiang, Y. Pinliang y G. Xiexian; *React. Kinet. Catal. Lett.* 31 (1986) 279.
- <sup>83</sup>S-C Hu y Y-W Chen; *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 6099.
- <sup>84</sup>M. Nurunnabi, K. Murata, K. Okabe, M. Inaba y I. Takahara; *Catal. Comm.* 8 (2007) 1531.
- <sup>85</sup>J.W. da-Silva y A.J.G. Cobo; *Appl. Catal. A: General* 252 (2003) 9.
- <sup>86</sup>P.G.J. Koopman, A.P.G. Kieboom, H. van Bekkum; *React. Kinet. Catal. Lett.* 8 (1978) 389.
- <sup>87</sup>P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C.E. Scotta y J. Goldwasser; *Appl. Catal. A: General* 170 (1998) 307.
- <sup>88</sup>R. Ohnishi, W.L. Wang y M. Ichikawa; *Catalysts. Appl. Catal. A: General* 29 (1994) 113.
- <sup>89</sup>L.M. Gómez-Sainero, A. Cortés, X.L. Seoane y A. Arcoya; *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2849.
- <sup>90</sup>S.T. Srinivas y P.K. Rao; *J. Catal.* 148 (1994) 470.
- <sup>91</sup>W.C. Conner Jr., J.L. Falconer; *Chem. Rev.* 95 (1995) 759.

- <sup>92</sup>H.P. Boehm; Carbon 32 (1994) 759.
- <sup>93</sup>D.J. Suh, T-J Park y S-K Ihm; Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 1849.
- <sup>94</sup>D.J. Suh, T-J Park y S-K Ihm; Carbon 31 (1993) 427.
- <sup>95</sup>A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma y F. Rodríguez-Reinoso; Appl. Catal. A: General 173 (1998) 247.
- <sup>96</sup>B.R. Puri, S. Singh y O.P. Mahadjan; Indian J. Chem. 3 (1965) 54.
- <sup>97</sup>R. Fu, H. Zeng y Y. Lu; Carbon 32 (1994) 593.
- <sup>98</sup>R. Fu, H. Zeng, Y. Lu, W.H. Chan y C.F. Ng; Carbon 33 (1995) 657.
- <sup>99</sup>H.E. van Dam y H. van Bekkum; J. Catal. 131 (1991) 335.
- <sup>100</sup>S.K. Shaikhutdinov y D.L. Koshubey; Catal. Lett. 28 (1994) 343.
- <sup>101</sup>A.B. da Silva, E. Jordão, M.J. Mendes y P. Fouilloux; Braz. J. Chem. Eng. 15(2) (1998) 81.
- <sup>102</sup>F. Pinna, M. Signoretto, G. Strukul, A. Benedetti, M. Malentacchi y N. Pernicone; J. Catal. 155 (1995) 166.
- <sup>103</sup>"Ative Carbon", H. Jankowska y A. Swiatkowski, Ellis Horwood, New York, Pag 14, 1991.
- <sup>104</sup>A.E. Aksoylu, M. Madalena, A. Freitas, M.F.R. Pereira y J.L. Figueiredo; Carbon 39 (2001) 175.
- <sup>105</sup>M. Cerro-Alarcón, A. Guerrero-Ruiz y I. Rodríguez-Ramos; Cat. Today 93 (2004) 359.
- <sup>106</sup>J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas y J.J.M. Órfão; Carbon 37 (1999) 1379.
- <sup>107</sup>G.S. Szymański, Z. Karpinski, S.Biniak y A. Świątkowski; Carbon 40 (2002) 2627.
- <sup>108</sup>S. Chandra Shekar, K.S. Rama Rao y E. Sahle-Demessie; Appl. Catal. A: General 294 (2005) 235.
- <sup>109</sup>B. Ngamsom, N. Bogdanchikova, M.A. Borja y P. Praserthdam; Catal. Comm. 5 (2004) 243.
- <sup>110</sup>M. Cobo, A. Quintero y C. Montes de Correa; Catal. Today 133 (2008) 509.
- <sup>111</sup>S. Huang, C. Zhang y H. He; Catal. Today. 139 (2008) 15.
- <sup>112</sup>Y.G. Shul, T. Sugiura, T. Tatsumi y H. Tominaga; Appl. Catal. A: General 24 (1986) 131.
- <sup>113</sup>S-Y Huang, S-M Chang y C-T Yeh; J. Phys. Chem. B 110 (2006) 234.
- <sup>114</sup>Q. Zhang, H. Wang, G. Sun, K. Huang, W. Fang y Y. Yang; J. Natural Gas Chemistry 17 (2008) 355.
- <sup>115</sup>C. Micheaud-Especel, D. Bazin, M. Guérin, P. Marécot y J. Barbier; React. Kinet. Catal. Lett. 69 (2000) 209.
- <sup>116</sup>M. Benkhaled, S. Morin, C. Pichon, C. Thomazeau, C. Verdon y D. Uzio; Appl. Catal. A: General 312 (2006) 1.
- <sup>117</sup>F. Pinna, M. Selva, M. Signoretto, G. Strukul, F. Boccuzzi, A. Benedetti, P. Canton y G. Fagherazzi; J. Catal. 150 (1994) 356.
- <sup>118</sup>P. Marécot, A. Akhachane y J. Barbier; Catal. Lett. 36 (1996) 37.
- <sup>119</sup>L.L. Sheu, H. Knözinger y H. Sachtler; J. Mol. Catal. 57 (1989) 61.
- <sup>120</sup>C. Bidet, A. Jadi y J. Lavalley; J. Chim. Phys. 86 (1989) 451.
- <sup>121</sup>R.F. Hicks, H. Qi, A. Kooh y I.B. Fischel; J. Catal. 124 (1990) 488.
- <sup>122</sup>A.M. Sica y C.E. Gigola; Appl. Catal. A: General 239 (2003) 121.
- <sup>123</sup>C.M. Piqueras, I.O. Costilla, P.G. Belelli, N.J. Castellani y D.E. Damiani; Appl. Catal. A: General 347 (2008) 1.



- <sup>124</sup>K.I. Choi y M.A. Vannice; *J. Catal.* 127 (1991) 465.
- <sup>125</sup>X.Z. Jiang, Y.H. Su, B.J. Leo y S.H. Chien; *Appl. Catal. A: General* 211 (2001) 47.
- <sup>126</sup>K. Thomas, C. Binet, T. Chevreau, D. Cornet y J-P Gilson; *J. Catal.* 212 (2002) 63.
- <sup>127</sup>K.I. Hadjiivanov y G.N. Vayssilov; *Adv. Catal.* 47 (2002) 308.
- <sup>128</sup>W. Daniel, H. Landes, N.E. Fouad y H. Knösinger; *J. Mol. Catal. A: Chem* 178 (2002) 211.
- <sup>129</sup>D. Tessier, A. Rakai y F. Bozon-Verduraz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 741.
- <sup>130</sup>A.M. Venecia, V. La Parola, G. Deganello, B. Pawelec y J.L.G. Fierro; *J. Catal.* 215 (2003) 317.
- <sup>131</sup>M. Fernández-García, A. Martínez-Arias, L.N. Salamanca, J.M. Coronado, J.A. Anderson, J.C. Conesa y J. Soria; *J. Catal.* 187 (1999) 474.
- <sup>132</sup>H. Cordatos y R.J. Gorte; *J. Catal.* 159 (1996) 112.
- <sup>133</sup>G.S. Zafiris y R.J. Gorte; *J. Catal.* 139 (1993) 561.
- <sup>134</sup>S. Tsubota, D. Cunningham, Y. Bando y M. Haruta; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 77 (1993) 325.
- <sup>135</sup>P.S. Lambrou y A.M. Efstathiou; *J. Catal.* 240 (2006) 182.
- <sup>136</sup>R.S. Monteiro, L.C. Dieguez y M. Schmal; *Cat. Today* 65 (2001) 77.
- <sup>137</sup>P. Gelin, A. Siedle y J. Yates; *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2978.
- <sup>138</sup>A. Ortega, F. Hoffmann y A. Bradshaw; *Surf. Sci.* 79 (1982) 119.
- <sup>139</sup>L.F. Liotta, G.H. Martin y G. Deganello; *J. Catal.* 164 (1996) 322.
- <sup>140</sup>O. Dulaurent, K. Chandes, C. Bouly y D. Bianchi; *J. Catal.* 188 (1999) 237.
- <sup>141</sup>S. Boujana, D. Demri, J. Cressely, A. Kiennemann y J.P. Hindermann; *Cat. Lett.* 7 (1990) 359.
- <sup>142</sup>J.M. Padilla, G. Del Angel y J. Navarrete; *Cat. Today* 133-135 (2008) 541.
- <sup>143</sup>"Química Orgánica", J. McMurry, Grupo Editorial Iberoamericana S.A., México, Pag 523, 1993.
- <sup>144</sup>P.E. Fanning y M.A. Vannice; *Carbon* 31 (1993) 721.
- <sup>145</sup>Z. Bodnar, T. Mallat, I. Bakos, S. Szabo, Z. Zsoldos y Z. Schay; *Appl. Catal. A: General* 102 (1993) 105.
- <sup>146</sup>NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database NIST Standard Reference Database 20, Version 3.5 (Web Version), National Institute of Standards and Technology, USA, 2007.
- <sup>147</sup>Página web: [www.lasurface.com/accueil/index.php](http://www.lasurface.com/accueil/index.php)
- <sup>148</sup>"Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", C.D. Bagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder y G.E. Muilenberg (Ed), Perkin-Elmer Corporation.
- <sup>149</sup>F. Bozon-verduraz, A. Omar, J. Escard y B. Pontvianne; *J. Catal.* 53 (1987) 126.
- <sup>150</sup>N.S. Fígoli, P.C. L'Argentièrre, A. Arcoya y X.L. Seoane; *J. Catal.* 155 (1995) 95.
- <sup>151</sup>X.L. Seoane, P.C. L'Argentièrre, N.S. Fígoli y A. Arcoya; *Catal Lett.* 16 (1992) 137.
- <sup>152</sup>J.C. Serrano-Ruiz, G.W. Huber, M.A. Sánchez-Castillo, J.A. Dumesic, F. Rodríguez-Reinoso y A. Sepúlveda-Escribano; *J. Catal.* 241 (2006) 378.
- <sup>153</sup>G. Ertl, R. Hierl, H. Knözinger, N. Thiele y H.P. Urbach; *Appl. Surf. Sci.* 5 (1980) 49.
- <sup>154</sup>P. Légaré, F. Finck, R. Roche y G. Maire; *Surf. Sci.* 217 (1989) 167.
- <sup>155</sup>M. Peuckert; *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 2481.
- <sup>156</sup>P. Briot y M. Primet; *Appl. Catal. A: General* 68 (1991) 301.
- <sup>157</sup>D. Roth, P. Gélín, M. Primet y E.Tena; *Appl. Catal. A: General* 203 (2000) 37.

<sup>158</sup>J.A.C. Dias y J.M. Assaf; J. Power Sources 139 (2005) 176.

# *Capítulo V*

## **REACCION DE HIDROGENACION SELECTIVA DE ESTIRENO A ETILBENCENO Y SULFORRESISTENCIA**

---

## **V.1. CONSIDERACIONES Y PUESTA EN MARCHA DE LAS REACCIONES DE HIDROGENACIÓN**

Para los ensayos catalíticos preliminares y puesta a punto de la reacción se realizaron experiencias previas con todos los metales estudiados en el trabajo de tesis. De esta manera se determinó empíricamente el metal de mayor actividad catalítica sobre el que se efectuaron los estudios para determinar los valores óptimos de velocidad de agitación, masa de catalizador, temperatura de reacción y presión de hidrógeno. Con este procedimiento se aseguró trabajar en ausencia de limitaciones difusivas que enmascaren los resultados de actividad catalítica.

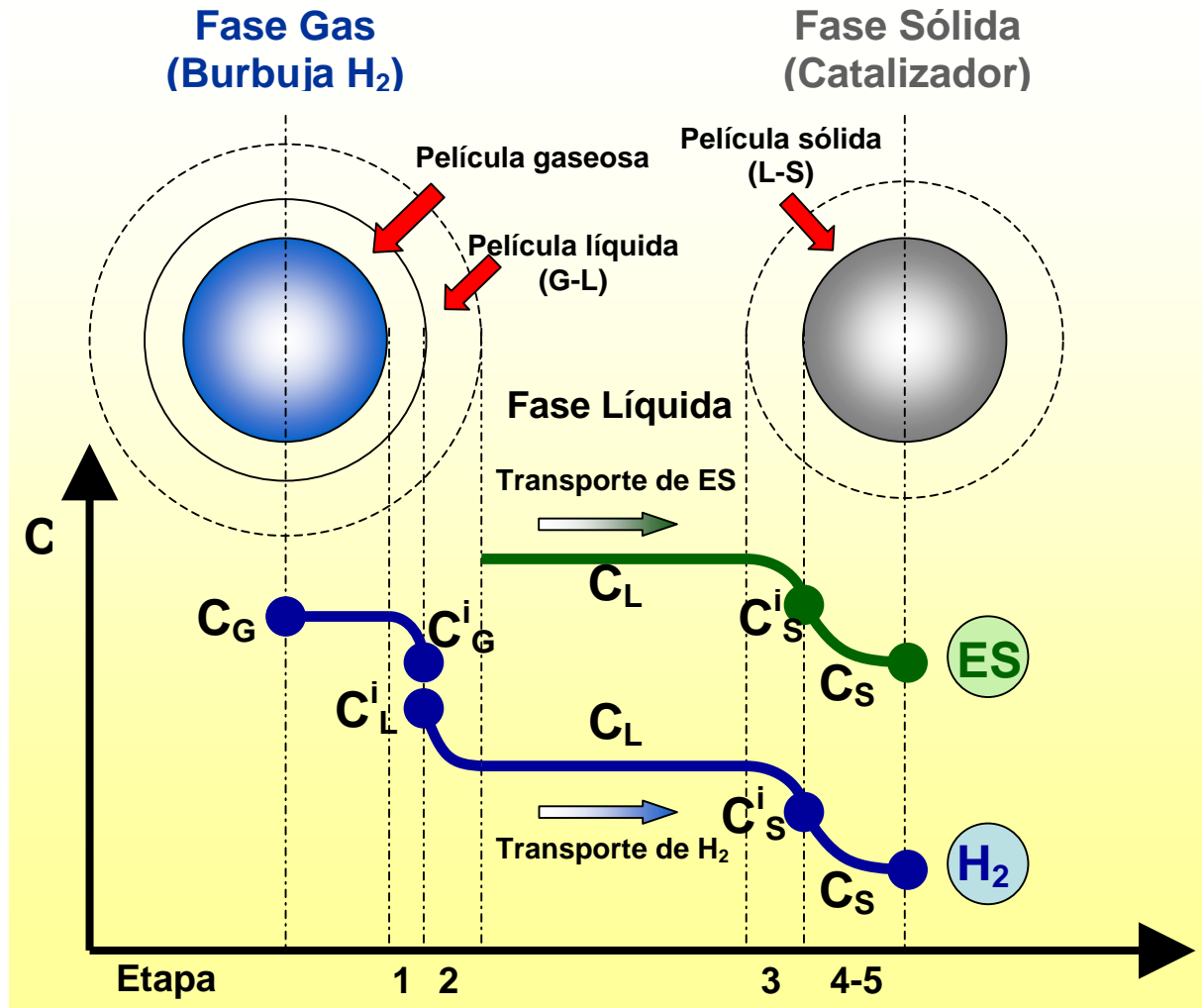
En este capítulo, a modo de introducción, se realizará una breve reseña de los procesos de transporte de materia que se deben tener en cuenta al momento de diseñar y planificar las experiencias de catálisis heterogéneas como lo son las reacciones de hidrogenación estudiadas en esta tesis.

### ***V.1.1. Conceptos de transferencia de materia relacionados a las reacciones catalíticas***

En las reacciones o procesos catalíticos los procesos de transferencia de materia y los fenómenos catalíticos se encuentran íntimamente vinculados.

En los procesos catalíticos heterogéneos los reactivos, mediante una serie de fenómenos de transporte de materia, se trasladan hasta la superficie del catalizador donde las moléculas reaccionan para producir nuevos compuestos. Nuestro medio de reacción es un sistema trifásico en donde se tiene gas ( $H_2$ ), líquido (tolueno, estireno y etilbenceno) y sólido (catalizador).

Para que el reactivo gaseoso llegue a la superficie del catalizador y reaccione tiene que pasar por determinadas etapas, las que conforman el perfil de concentración.



**Figura V.1:** Representación de los fenómenos de transferencia involucrados en las reacciones de catalíticas heterogéneas (gas-líquido-sólido).

En la Figura V.1 se presentan en color azul las diferentes etapas involucradas para conformar el perfil de concentración del  $H_2$  en el proceso global de reacción, las cuales son:

- Absorción de  $H_2$  en la película gas-líquido (Etapa 1).
- Difusión del  $H_2$  en la película gas-líquido (Etapa 2).
- Difusión de  $H_2$  en la película líquido sólido (Etapa 3).

- Difusión interna en el catalizador (Etapa 4).
- Reacción química superficial (Etapa 5).

El estireno (ES) es un reactivo líquido y su perfil de concentración en el proceso global de reacción se muestra en color verde en la Figura V.1. El estireno sigue el mismo camino que el reactivo gaseoso comenzando desde el seno del líquido, es decir, únicamente pasa por las etapas 3, 4 y 5. En nuestro sistema también tenemos productos de reacción, los cuales siguen el mismo camino que el estireno pero en orden inverso hasta llegar al seno de la fase líquida. En este sistema se está considerando mezcla perfecta por lo que no existen perfiles de concentración de los reactivos o productos en el seno del fluido.

Para entender mejor cómo las variables operativas pueden llegar a influir en nuestro sistema reaccionante, se realizará un análisis de cada una de las etapas de transferencia de materia involucradas, comenzando con el reactivo gaseoso  $H_2$ , desde ahora llamado reactivo A.

### ***V.1.2. Transferencia de materia interfase gas-líquido***

Cuando existe una transferencia de materia de una fase a otra se genera un gradiente de concentración entre ambos medios, como se presenta gráficamente en la Figura V.1. Uno de los modelos mas sencillos y utilizados para describir los fenómenos que están involucrados cuando una fase gaseosa entra en contacto con una fase líquida es la “teoría de la película” o también conocida como “teoría de la doble película” propuesta por Whitman<sup>[1]</sup> y por Lewis y Whitman<sup>[2]</sup>. Esta teoría se basa en suponer que entre ambas fases en contacto existe una película estacionaria que abarca toda la interfase, de espesor finitamente pequeño y en estado

estacionario, es decir que los valores correspondientes de equilibrio fisicoquímico de las variables  $P_A$  y  $C_A$  se establecen instantáneamente. Dicho esto y suponiendo que en la interfase se alcanza al equilibrio químico de la especie A, se satisface la ley de Henry:

$$P_A^i = H \cdot C_A^i \quad (\text{Ec. V-1})$$

Aplicando el balance de materia en la interfase, considerando estado estacionario e inexistencia de reacción química, se llega a la siguiente ecuación para la velocidad de transferencia de materia a través de la interfase gas-líquido:

$$N_A = \frac{1}{\left( \frac{1}{k_G \cdot a_G} + \frac{H}{k_L \cdot a_G} \right)} \cdot (P_A - H \cdot C_A) \quad (\text{Ec. V-2})$$

Donde:

$N_A$ : velocidad de transferencia de materia de A a través de la interfase.

$k_G$ : coeficiente de transferencia en la fase gas.

$k_L$ : coeficiente de transferencia en la fase líquida.

$a_G$ : área interfacial por unidad de volumen del equipo.

H: constante de Henry.

$P_A$ : presión de A en la fase gaseosa.

$C_A$ : concentración de A en el seno del líquido.

La Ecuación V-2 presenta la forma de una conductancia (o lo que es lo mismo la inversa de una resistencia) y una fuerza impulsora, con lo que la resistencia a la transferencia de materia en la interfase gas-líquido se puede escribir;

$$R_{G-L} = \left( \frac{1}{k_G \cdot a_G} + \frac{H}{k_L \cdot a_G} \right) \quad (\text{Ec. V-3})$$

En el caso particular del trabajo de tesis, el gas utilizado como reactivo es  $H_2$ , el cual es alimentado puro al reactor y con una presión mucho mayor a la presión de vapor del solvente, por lo que se puede considerar como buena hipótesis que la fase gaseosa dentro del reactor se encuentra pura. Además el  $H_2$  es muy poco soluble en el solvente de nuestra reacción (tolueno)<sup>[3-6]</sup>, con lo que se puede suponer que la resistencia predominante a la adsorción del gas se encuentra totalmente en el líquido, despreciando la del lado gaseoso ( $k_G \rightarrow \infty$ ). Con estas consideraciones, la expresión de resistencia de materia en la interfase gas-líquido resulta:

$$R_{G-L} = \left( \frac{H}{k_L \cdot a_G} \right) \quad (\text{Ec. V-4})$$

$a_G$  se obtiene de relacionar de manera geométrica la superficie externa con el volumen de una burbuja con forma esférica, se llega a :

$$a_G = \frac{6 \cdot f_B}{d_B \cdot (1 - f_B)} \quad (\text{Ec. V-5})$$

Donde.

$f_B$ :  $V_B/V_T$  (fracción volumétrica de las burbujas en el volumen total).

$d_B$ : diámetro de la burbuja.

En la Ecuación V-4,  $H$  es una constante y los coeficientes  $k_L$  y  $a_G$  se pueden obtener mediante al Ecuación V-6 propuesta por Chaudhari et al.<sup>[7]</sup> para reactores tanque agitados.

$$k_L \cdot a_G = 1,48 \cdot 10^{-3} \cdot N^{2,18} \cdot \left( \frac{V_G}{V_L} \right)^{1,88} \cdot \left( \frac{d_I}{d_T} \right)^{2,16} \cdot \left( \frac{h_1}{h_2} \right)^{1,16} \quad (\text{Ec. V-6})$$

Donde:

$N$ : velocidad de agitación (Hz).

$V_G$ : Volumen de gas en el reactor ( $m^3$ ).

$V_L$ : Volumen de líquido en el reactor ( $m^3$ ).



$d_I$ : diámetro del agitador (m).

$d_T$ : diámetro interior del tanque.

$h_1$ : altura de la turbina al fondo del tanque (m).

$h_2$ : altura del nivel de líquido (m).

Del análisis de estas últimas ecuaciones se puede inferir que se logra una disminución en la resistencia a la transferencia de materia en la interfase gas –líquido disminuyendo el tamaño de burbuja de gas y aumentando la velocidad de agitación. Una particularidad interesante para destacar es que la resistencia a la transferencia de materia en la interfase gas-líquido no depende del tamaño de partícula del catalizador<sup>[8]</sup>.

### **V.1.3. *Transferencia de materia interfase líquido-sólido.***

Luego de que el reactivo gaseoso ingresa a la fase líquida, debe trasladarse desde allí a la superficie del catalizador para reaccionar.

La velocidad de transferencia de materia en la interfase líquido-sólido presenta una forma similar a la presentada para la velocidad de transferencia de materia en la interfase gas-líquido. Esto se debe a que se considera que toda la resistencia a la transferencia de materia se encuentra localizada en una delgada película inmóvil de líquido, que se encuentra rodeando la partícula catalítica. De esta forma se puede considerar la transferencia de materia a través de dicha película como:

$$N_A = k_C \cdot a_C \cdot m_C (C_A - C_A^S) \quad (\text{Ec. V-7})$$

Donde:

$k_C$ : coeficiente de transferencia de masa de A en la película líquido-sólido (cm/s).

$a_C$  : área externa del catalizador por unidad de masa del mismo.

$m_C$ : concentración del catalizador ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$C_A$ : concentración de A en el seno de la fase líquida ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

$C_A^S$ : concentración de A en la superficie de la película catalítica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

De esta forma la expresión para la resistencia en la interfase líquido-sólido queda expresada como:

$$R_{L-S} = \frac{1}{k_C \cdot a_C} \quad (\text{Ec. V-8})$$

Si se adopta forma esférica para las partículas catalíticas, el área externa se puede expresar en función del diámetro de partícula de la densidad de las mismas:

$$a_C = \frac{6}{d_P \cdot \rho_P} \quad (\text{Ec. V-9})$$

Remplazando la Ecuación V-9 en la Ecuación V-8 la resistencia a la transferencia de materia en la interfase líquido sólido queda expresada como:

$$R_{L-S} = \frac{d_P \cdot \rho_P}{6 \cdot k_C} \quad (\text{Ec. V-10})$$

Por ejemplo si utilizamos la correlación para reactores slurry de Sano et al.<sup>[9]</sup>, se tiene:

$$Sh = 2 + 0,4 \cdot Re^{0,25} \cdot Sc^{0,33} \quad (\text{Ec. V-11})$$

Donde:

$$Sh = \frac{k_C \cdot d_P}{D_A} \quad (\text{Ec. V-12})$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_A} \quad (\text{Ec. V-13})$$

$$Re = \frac{N_P \cdot d_I \cdot N_I^3 \cdot d_P^4 \cdot \rho^3}{\mu^3 \cdot V_L} \quad (\text{Ec. V-14})$$

Donde:

$d_I$ : diámetro del agitador (m).

$d_p$ : diámetro de la partícula catalítica (m).

$N_I$ : Frecuencia de agitación ( $s^{-1}$ )

$N_p$ : Numero de potencia.

$\mu$ : viscosidad del líquido.

$\rho$ : densidad del líquido.

$D_A$ : difusividad de A en el líquido.

Remplazando estas ecuaciones en la Ecuación V-11, se tiene:

$$\frac{k_C \cdot d_p}{D_A} = 2 + 0,4 \cdot \left( \frac{N_p \cdot d_I \cdot N_I^3 \cdot d_p^4 \cdot \rho^3}{\mu^3 \cdot V_L} \right)^{0,25} \cdot \left( \frac{\mu}{\rho \cdot D_A} \right)^{0,33} \quad (\text{Ec. V-15})$$

Despejando el coeficiente de transferencia de materia se obtiene la siguiente expresión:

$$k_C = C \cdot d_p^{-1} + B \cdot N_I^{0,75} \quad (\text{Ec. V-16})$$

En la que se puede observar que la resistencia a la transferencia de materia en la interfase líquido-sólido ( $R_{L-S}$ ) se incrementa cuando el tamaño de partícula aumenta y disminuye a medida que se aumenta la velocidad de agitación.

#### **V.1.4. Transferencia de materia interna y reacción química**

Una vez que los reactivos alcanzan la superficie externa de la partícula, difunden a través de la estructura porosa hacia el interior de la partícula donde se encuentran con los sitios activos que catalizan la reacción. Este proceso se encuentra esquematizado en la Figura V.1, correspondiente a los pasos 4 y 5.

La resistencia a la difusión es lo que genera un perfil de concentración de los compuestos dentro de la partícula o pellets. Cuando dentro de la partícula tenemos reacción química la forma del perfil dependerá de la velocidad de difusión de los compuestos y de la velocidad de reacción química, donde una resistencia a la difusión baja (un valor de  $D_A^e$  alto) generará un perfil de concentración más homogéneo, mientras que si la difusión es lenta el perfil será más pronunciado.

Una forma directa de caracterizar las limitaciones difusivas, es utilizando el factor de efectividad ( $\eta$ ) propuesto por Thiele<sup>[10]</sup> y Zeldowich<sup>[11]</sup>.

$$\eta = \frac{\text{velocidad de reacción con fenómeno de difusión}}{\text{velocidad de reacción superficial}} \quad (\text{Ec. V-17})$$

$$\eta = \frac{\frac{1}{V_P} \int r_A(C_A) \cdot dV_P}{r_A(C_A^S)} \quad (\text{Ec. V-18})$$

De esta forma la velocidad de reacción observada es:

$$(r_A)_{OBS} = \eta \cdot r_A(C_A^S) = \eta \cdot k_v \cdot C_A^S \quad (\text{Ec. V-19})$$

Existen varios métodos para verificar la ausencia de limitaciones difusivas<sup>[12]</sup> nosotros optamos por el test donde se varía el tamaño de partícula. En este test se debe cumplir que la relación dada por la Ecuación V-20 sea igual a 1:

$$\frac{(r_{obs})_1}{(r_{obs})_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} \quad (\text{Ec. V-20})$$

Es decir que las dos velocidades de reacción con diferentes tamaños de partícula sean iguales o que  $\eta_1 = \eta_2$ , lo que quiere decir que estamos en la parte horizontal de la curva del módulo de Thiele ( $\Phi$ ) versus el factor de efectividad ( $\eta$ ). Esto implica que se está trabajando en ausencia de limitaciones difusivas<sup>[12,13]</sup>.

### V.1.5. Expresión cinética del reactor Slurry

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, es posible agrupar todos los fenómenos para obtener una única expresión que involucre en una sola resistencia los fenómenos de transferencia de materia entre la fase gas-líquido, líquido-sólido, difusión en el interior de la partícula y reacción química. Para llegar a la ecuación que englobe todos estos fenómenos hay que agrupar todos los miembros del flujo  $N_A$ , suponiendo estado estacionario en los procesos de transporte de la fase gaseosa hasta la reacción superficial en los poros del catalizador. Este enfoque utilizado por Satterfield y Sherwood, se puede encontrar en trabajos sobre hidrogenación<sup>[14]</sup>. Para poder llegar a la ecuación de interés, se van igualando las concentraciones de cada fase; de esta manera se eliminan las concentraciones  $C_A^i$ ,  $C_A$ ,  $C_A^S$ ; dejando todo en función de una variable medible y cuantificable como lo es la presión parcial de A en la fase gaseosa ( $P_A$ ). Una vez realizados estos pasos matemáticos y reagrupando se llega a la siguiente ecuación para una reacción de primer orden con respecto al reactivo A:

$$N_A = (r_A)_{OBS} = \left( \frac{1}{\frac{1}{k_L \cdot a_G} + \frac{1}{k_C \cdot a_C \cdot m_C} + \frac{1}{\eta \cdot k_V \cdot m_C}} \right) \cdot \left( \frac{P_A}{H} \right) \quad (\text{Ec. V-21})$$

La resistencia total al proceso de reacción química queda representado como:

$$R_T = \frac{1}{k_L \cdot a_G} + \frac{1}{k_C \cdot a_C \cdot m_C} + \frac{1}{\eta \cdot k_V \cdot m_C} \quad (\text{Ec. V-22})$$

Expresándolo de otra manera:

$$R_T = R_{G-L} + \frac{1}{m_C} \cdot (R_{L-S} + R_{D-R}) \quad (\text{Ec. V-23})$$

Donde se puede ver que la resistencia global de transferencia es la suma de la resistencia en serie de cada etapa.

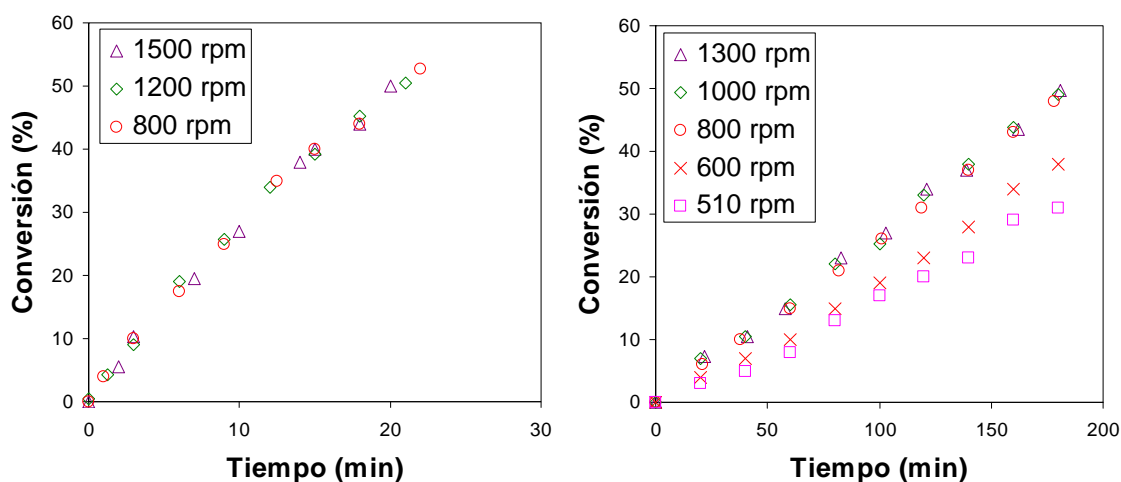
### ***V.1.6. Determinación de las variables de operación***

Hasta aquí realizamos una breve introducción de los fenómenos que se deben considerar cuando se estudia una reacción química heterogénea.

Uno de los objetivos principales de nuestra tesis es entender el funcionamiento de los catalizadores empleados en la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno y los factores que afectan la desactivación de los mismos. Para esto es de vital importancia asegurar que las experiencias catalíticas son realizadas en control químico o, lo que es lo mismo, en ausencia de limitaciones de transferencia de materia del medio a la superficie de los sitios catalíticamente activos. (Ausencia de limitaciones de transferencia de materia extra e intra partícula)

En primera instancia se estudiaron las condiciones para asegurar la eliminación de la resistencia de transferencia del reactivo gaseoso ( $H_2$ ) a la fase líquida (tolueno). Como se detalló anteriormente, a mayor velocidad de agitación mayor resulta el área superficial del líquido en contacto con el gas, por lo que mayor cantidad de moléculas de gas pasan a la solución a través de dicha interfase. Para asegurar las mismas condiciones se utilizaron los catalizadores de paladio que fueron los catalíticamente más activos, como se podrá observar más adelante en este capítulo. Un método experimentalmente sencillo para determinar la ausencia de limitaciones de transferencia externas entre la fase gas y la líquida es observar si la velocidad de reacción es independiente de la velocidad de agitación y/o de la concentración de catalizador en el rango de las condiciones investigadas<sup>[13,15,16]</sup>.

La ausencia de limitaciones de transferencia externa de materia fue verificada variando la velocidad de agitación entre 500 y 1500 rpm. Estas experiencias se realizaron tanto para el catalizador molido PdClA11,3-673 como para el catalizador en pellets LD 265

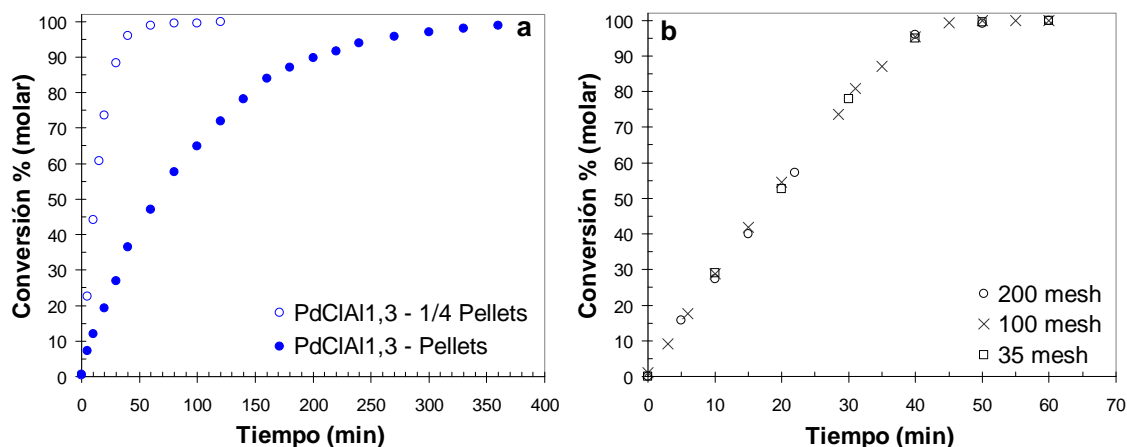


**Figura V.2:** Experiencias de variación de la velocidad de agitación para verificar la ausencia de limitaciones de transferencia de  $H_2$  de la fase gas a la líquida. Catalizador 1,35% w Pd molido (izquierda), catalizador comercial en pellets LD265 (derecha).

Como se puede observar a partir de los resultados obtenidos para ambos catalizadores (Figura V.2), para valores de agitación superiores a las 800 rpm, las gráficas de conversión en función del tiempo no varían, por lo que se obtienen idénticas velocidades de reacción. Con el objetivo de asegurar la ausencia de limitaciones de transferencia extra-partícula y por las ventajas técnicas del equipo que permite trabajar de forma segura a elevadas velocidades de agitación, se adoptó para todas las experiencias un valor de agitación igual a 1200 rpm.

Como se sabe, los catalizadores en una gran cantidad de procesos se encuentran en forma de pellets. Trabajar de esta forma genera dificultades cuando lo que se quiere estudiar son los fenómenos químicos y catalíticos involucrados en las reacciones heterogéneas, debido al enmascaramiento de estos fenómenos por posibles limitaciones de transferencia de materia de los reactivos a los sitios catalíticos, principalmente limitaciones difusivas intra-partícula. Por este motivo, cuando el objetivo del estudio era entender el comportamiento químico de los catalizadores se trabajó con los catalizadores en pellets molidos, donde se molieron en diferentes tamaños y se observó que tomando las fracciones por debajo de 35 mesh nos encontramos en control químico de la reacción. Este procedimiento fue seguido por otros

autores, tales como Nijhuis et al.<sup>[15]</sup>, Wilhite et al.<sup>[17]</sup> y Zhou et al.<sup>[16]</sup>. Los resultados de estas experiencias se muestran en la Figura V.3-a, donde se comparan las experiencias obtenidas para los catalizadores en pellets de 2 mm de diámetro y 3 mm de longitud y el mismo pero cortado en secciones de  $\frac{1}{4}$  de longitud, donde claramente se observa que a partículas más chicas se tienen mayores velocidades de reacción lo que significa que las experiencias en pellets no se realizan en ausencia de limitaciones de materia intra-partícula. En función de estos resultados se decidió moler los pellets en partículas inferiores a 35, 100 y 200 mesh, las experiencias para estos tamaños se muestran en la Figura V.3-b donde no se aprecian cambios en la conversión con el tamaño de partícula lo que nos permite decir que en estas condiciones se está en ausencia de las limitaciones intra-partículas.



**Figura V.3:** Experiencias para la determinación de control químico variando el tamaño de partícula: a) variación del tamaño de los pellets y b) variación del tamaño de partícula de los catalizador molido.



## V.2. EXPERIENCIAS DE HIDROGENACIÓN DE ESTIRENO

Para el estudio de la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno, las condiciones de reacción se adoptaron teniendo en cuenta los procesos de purificación para la eliminación de olefinas y diolefinas de las corrientes originadas en los procesos de pirólisis de los distintos cortes de petróleo<sup>[16,18-24]</sup>.

La velocidades de reacción iniciales de estireno ( $r_{ES}^0$ ) fueron calculadas como la tangente a tiempo 0 de las curvas de conversión del estireno en función de la masa de catalizador\*tiempo/moles iniciales de estireno de esta forma la tangente es directamente la velocidad inicial de reacción del estireno expresada en unidades de moles de estireno/g catalizador tiempo. Para poder ampliar el análisis de los resultados obtenidos se expresaron las velocidades de reacción inicial en función del número de sitios metálicos activos, esto es en el idioma inglés, “Turnover Frequency” (TOF). El TOF se puede calcular a partir de las velocidades de reacción conociendo el número de sitios activos, generalmente determinados mediante técnicas de quimisorción de moléculas gaseosas, con las siguientes ecuaciones<sup>[25]</sup>:

$$TOF = \frac{\text{velocidad de reacción por unidad de volumen}}{\text{número de centros activos / volumen}} = \frac{\text{moles}}{\text{volumen} \cdot \text{tiempo}} \cdot \frac{\text{volumen}}{\text{moles}} = \text{tiempo}^{-1}$$

También como:

$$TOF = \frac{\text{velocidad de reacción por masa de cat.}}{\text{número de centros activos / masa de cat.}} = \frac{\text{moles}}{\text{masa de cat.} \cdot \text{tiempo}} \cdot \frac{\text{masa de cat.}}{\text{moles}} = \text{tiempo}^{-1}$$

Para las aplicaciones industriales más relevantes el TOF se encuentra en el rango entre  $10^{-2}$  y  $10^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>[25]</sup>.

### V.2.1. *Experiencias catalíticas utilizando catalizador 0,06 % M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

En la Figura V.4 se presentan los resultados obtenidos en las experiencias catalíticas para los catalizadores soportados sobre alúmina CK300, con un tamaño de partícula promedio comprendido entre 0,17 y 0,42 mm. Esta serie de catalizadores fue preparada de manera de contener 0,06% w de metal.

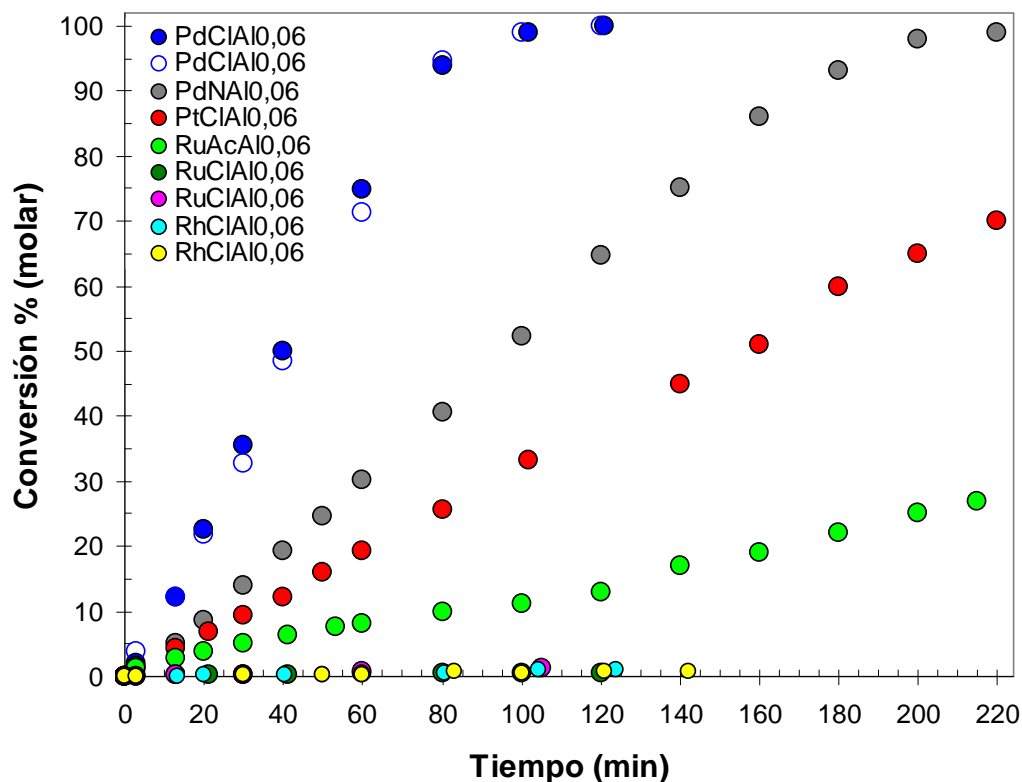
Las condiciones empleadas para la determinación de la actividad de hidrogenación en esta serie de catalizadores fueron:

Presión de H <sub>2</sub> =	1 MPa.
Temperatura de reacción =	353 K.
Velocidad de agitación =	1200 rpm.
Masa de catalizador =	400 mg.
Volumen de estireno (reactivo) =	20 mL.
Volumen de n-decano (estándar interno) =	4 mL.
Volumen de tolueno (solvente) =	176 mL.

En Tabla V.1 se presentan los valores de velocidad inicial de hidrogenación de estireno ( $r_{ES}^0$ ). Como la reacción de hidrogenación de estireno a etilbenceno es una reacción mol a mol de estireno respecto al hidrógeno, la  $r_{ES}^0$  posee el mismo valor que la velocidad de reacción inicial del hidrógeno ( $r_{H_2}^0$ ).

Para asegurar el resultado de las discusiones, muchas de las experiencias catalíticas fueron repetidas. Tanto en la Figura V.4 como en los resultados de  $r_{ES}^0$  expresados en la Tabla V.1 se puede observar la buena repetitividad de los resultados alcanzada para el mismo catalizador.

Durante el análisis cromatográfico de las muestras no se observó la aparición de productos provenientes de una posible hidrogenación de los anillos aromáticos como tampoco de reacciones de hidrogenólisis, tanto del solvente, de los reactivos o productos.



**Figura V.4:** Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno, catalizadores 0,06% w M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla V.1:** Velocidades de reacción inicial  $r_{ES}^0$  obtenida en los catalizadores 0,06% w M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r_{ES}^0$ [mol/g <sub>cat</sub> min]
PdCIAI0,06	423	0,00500
PdNAI0,06	423	0,00220
PtCIAI0,06	673	0,00140
RhCIAI0,06	673	0,00002
RuAcAl0,06	673	0,00050
RuCIAI0,06	673	0,00004

De los resultados presentados en la Figura V.4, se observa que los catalizadores de Pd son lo únicos que alcanzan a hidrogenar totalmente el estireno a etilbenceno en un tiempo de 220 minutos, mientras que para los catalizadores de Rh y Ru preparados a partir de precursores clorados prácticamente no se observa actividad, resultando los casos intermedios en valores de conversión para el catalizador de Pt y el catalizador de Ru preparado a partir de acetil acetato de rutenio.

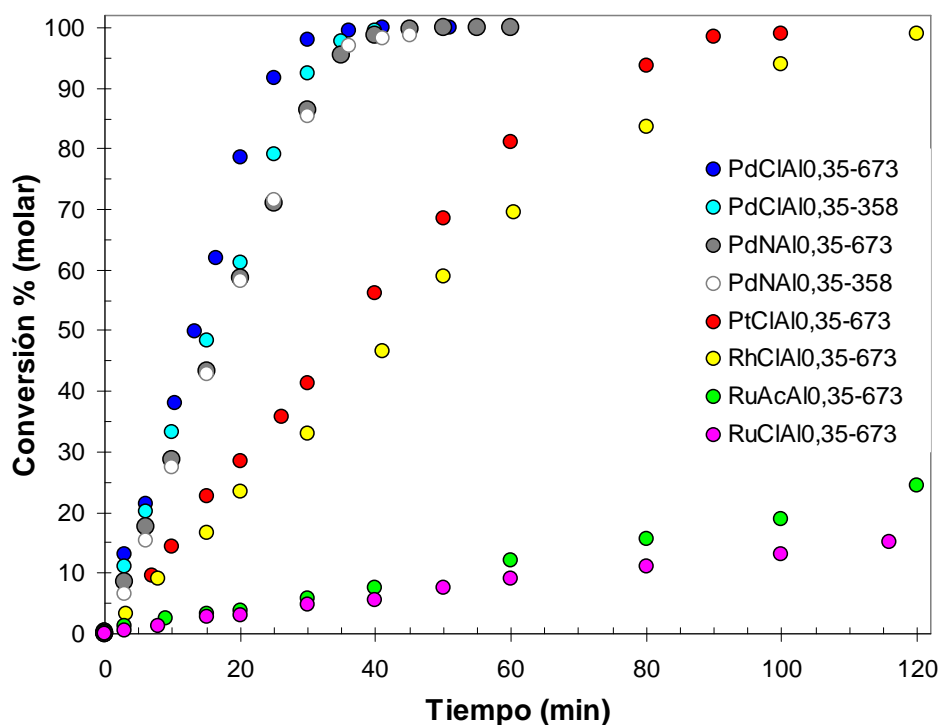
En esta serie se puede observar que la actividad catalítica presenta el siguiente orden de reacción  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} \approx \text{Ru}$ . Existen marcadas diferencias entre los catalizadores de Pd y Ru preparados a partir de distintos precursores; posiblemente, éste comportamiento se debe a distintos valores de dispersión metálica.

Aunque en esta serie se obtuvieron buenos resultados de actividad catalítica, especialmente para los catalizadores de Pd, todos presentaron la desventaja de no ser sensibles a las diferentes técnicas utilizadas de caracterización ocasionado por el bajo contenido metálico (0,06 % w).

### ***V.2.2. Experiencias catalíticas utilizando catalizador 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***

En la Figura V.5 se presentan los resultados obtenidos de las experiencias catalíticas para los catalizadores preparados en iguales condiciones que los catalizadores de la serie 0,06% w pero conteniendo una carga metálica de 0,35 % w.

Las condiciones empleadas para la determinación de la actividad de hidrogenación en esta serie de catalizadores fueron las mismas que en la de los catalizadores 0,06% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; sin embargo la masa de catalizador utilizada fue 200 mg para poder apreciar mejor el comportamiento catalítico.



**Figura V.5:** Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno, catalizadores 0,35% w M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

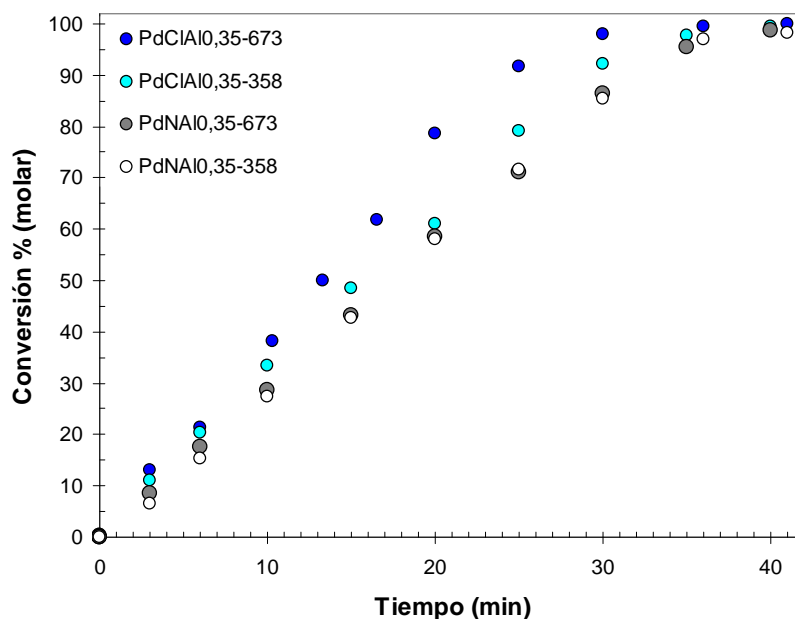
En la Tabla V.2 se observan los valores de velocidad de reacción inicial del estireno por gramo de catalizador ( $r_{ES}^0$ ) y por sitio de átomo metálico expuesto ( $r_{ES}^{0*}$ ), para facilitar la comparación de los resultados obtenidos, se decidió también expresar los resultados en término de TOF.

**Tabla V.2:** Resultados de velocidades de reacción inicial  $r_{ES}^0$ ,  $r_{ES}^{0*}$  y TOF obtenidos en los catalizadores 0,35% w M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r_{ES}^0$ [mol/g <sub>cat</sub> min]	$r_{ES}^{0*}$ [mol/ At Met min]	TOF (s <sup>-1</sup> )
PdCIAI0,35-673	673	0,0327	4,48E-21	44,97
PdCIAI0,35-358	358	0,0281	4,14E-21	41,56
PdNAI0,35-673	673	0,0261	6,19E-21	62,13
PdNAI0,35-358	358	0,0247	6,16E-21	61,87
PtCIAI0,35-673	673	0,0121	2,97E-21	29,81
RhCIAI0,35-673	673	0,0100	2,30E-21	23,09
RuAcAl0,35-673	673	0,0017	-	-
RuCIAI0,35-673	673	0,0012	2,03E-21	20,38

A partir de los resultados de conversión en función del tiempo presentados en la Figura V.5, se puede observar que, al igual que en la serie de catalizadores 0,06% w M, los catalizadores de Pd siguen siendo los más activos en la hidrogenación de estireno. Estos, en un tiempo de 40 minutos alcanzan un 100 % de conversión, siguiendo el Pt con 100 minutos y Rh con 120 minutos. Ambos catalizadores de Ru presentan una gran diferencia de actividad con respecto a los demás metales.

La característica más importante entre la serie de 0,06% y 0,35% M es que los catalizadores de Pd son los que poseen mayor reactividad, no solo poseen los valores mas altos de velocidad de reacción ( $r_{ES}^0$ ) sino también por sitio metálico activo expuesto (TOF). En función de que el Pd fue el metal más activo en la reacción de hidrogenación se prepararon catalizadores con este metal pero a partir de sales de distinta naturaleza. Además a estos catalizadores se los evaluó a distintas temperaturas de reducción, para evaluar el efecto de esta variable sobre la actividad. En la Figura V.6 se puede observar el comportamiento de los catalizadores de Pd, en la reacción de hidrogenación de estireno en función de la temperatura de reducción y de la sal precursora.



**Figura V.6:** Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno. Efecto de la temperatura de reducción y el precursor metálico sobre los catalizadores de 0,35% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura V.6 se puede observar que los catalizadores elaborados a partir de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  y con diferentes temperaturas de reducción (358 y 673 K) no presentan diferencias en el comportamiento catalítico, mientras que los catalizadores preparados a partir de  $\text{PdCl}_2$  la  $r_{\text{ES}}^0$  aumentando ligeramente a medida que aumenta la temperatura de reducción; el mismo comportamiento se observó cuando se analizan los resultados de actividad por sitio activo metálico expuesto (TOF).

En esta serie se obtuvieron casi los mismos resultados de reactividad que para la serie de catalizadores con 0,06% M, con modificaciones de orden entre el Ru y Rh, quedando el siguiente orden de reactividad:  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ru}$ . Los catalizadores  $\text{PdClAl}_{10,35}$  poseen mayores valores de  $r_{\text{ES}}^0$  que los catalizadores  $\text{PdNA}_{10,35}$ , pero esto se invierte en términos del análisis por sitio activo (TOF) donde el catalizador  $\text{PdNA}_{10,35}$  pasa a tener mayor actividad que el catalizador  $\text{PdClAl}_{10,35}$ .

### ***V.2.3. Resultados de las experiencias catalíticas utilizando catalizador 1,35% M/ $\text{Al}_2\text{O}_3$***

Para realizar estas experiencias, los catalizadores preparados en pellets fueron molidos a un tamaño de partícula inferior a 0,1 mm (100 mesh). Por debajo de este tamaño de partícula se asegura la inexistencia de limitaciones de transferencia de materia, es decir que las experiencias fueron realizadas en control químico.

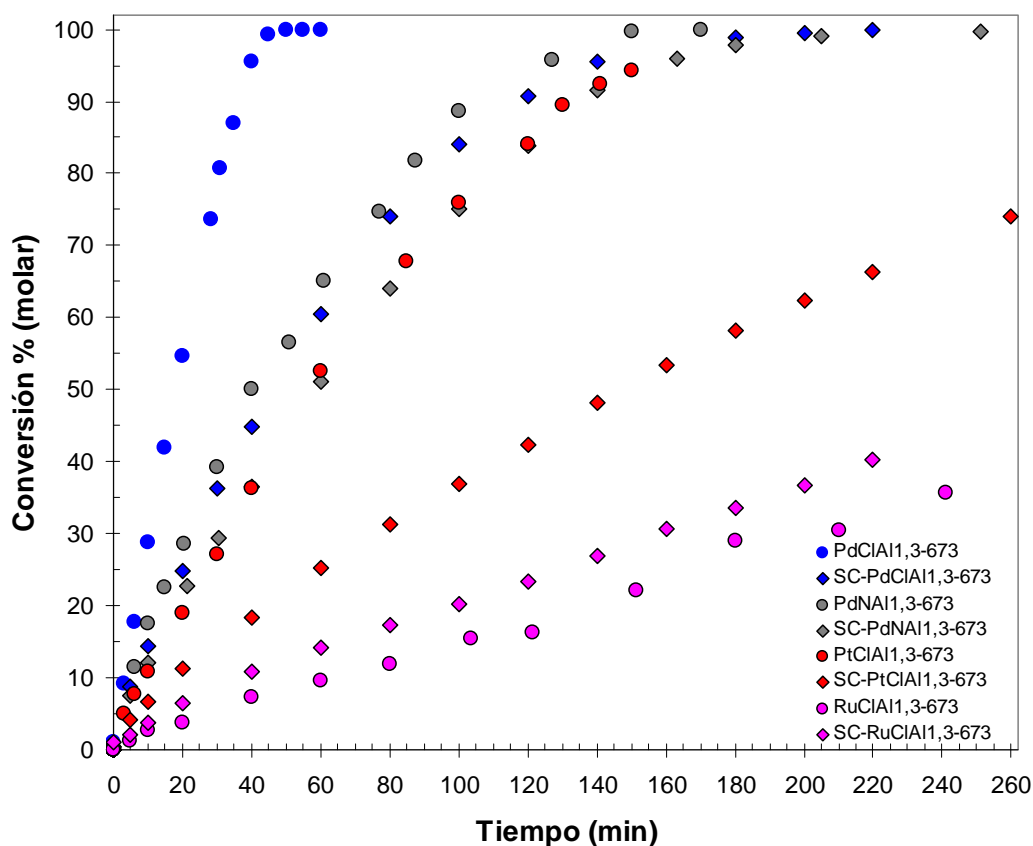
Las condiciones de reacción utilizadas fueron:

Presión de $\text{H}_2$ =	2 MPa.
Temperatura de reacción =	353 K.
Velocidad de agitación =	1200 rpm.

Masa de catalizador =	10 mg.
Volumen de estireno (reactivo) =	10 mL.
Volumen de n-decano (estándar interno) =	4 mL.
Volumen de tolueno (solvente) =	186 mL.

Esta serie de catalizadores se estudió la incidencia sobre la reacción de hidrogenación: el efecto del precursor metálico, el tratamiento de calcinación y la temperatura de reducción.

En la Figura V.7 se presentan los resultados de actividad catalítica obtenidos para los catalizadores calcinados y sin calcinar de Pd, Pt y Ru reducidos a 673 K.



**Figura V.7:** Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores 1,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



El comportamiento de la  $r_{ES}^0$  de los metales, en esta serie de catalizadores, es similar al observado en los catalizadores 0,35% w M, donde se obtiene para los catalizadores calcinados y reducidos a 673 K el siguiente orden en la hidrogenación de estireno: Pd > Pt > Ru. Si se analiza de la misma manera los catalizadores sin el proceso de calcinación y reducidos a 673 K, se puede observar que el orden de  $r_{ES}^0$  se sigue manteniendo según los metales el cual es: Pd > Pt > Ru.

Comparando los resultados de actividad de la serie calcinada y sin calcinar y reducida a 673 K (Tabla V.3 y V.4), se puede observar (comparando los metales) que la velocidad de reacción inicial ( $r_{ES}^0$ ) presenta el mismo orden que por sitio metálico expuesto (TOF). En esta misma comparación se puede observar que el catalizador de Pd sin calcinar reducidos es más activo que su homólogo calcinado. La muestra de Pt calcinada presenta mayores valores de TOF que la sin calcinar comportamiento similar se observa para el catalizador de Ru.

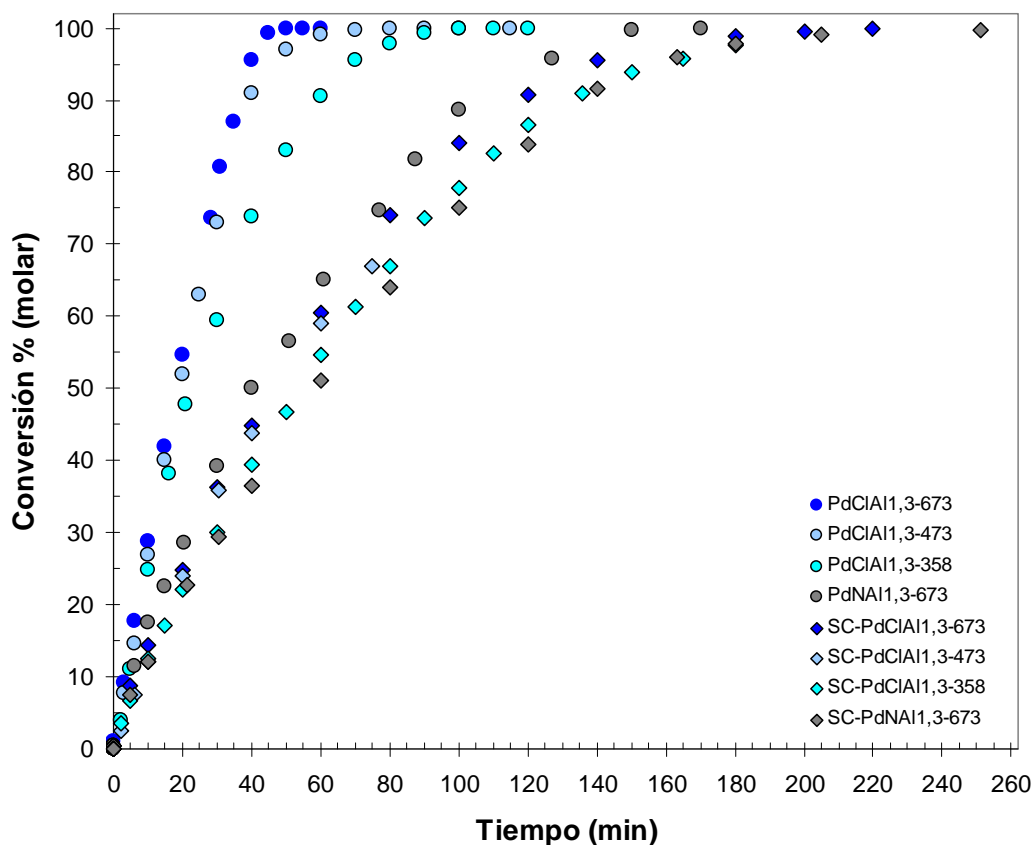
En función de que los catalizadores de Pd fueron los más activos en la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno, se decidió estudiar sobre este metal el efecto de la temperatura de reducción, eligiéndose como temperaturas de reducción 358, 473 y 673 K.

El estudio del efecto de la temperatura de reducción fue realizado sobre los catalizadores de Pd calcinados y sin calcinar y preparados con distintos precursores metálicos ( $PdCl_2$  y  $Pd(NO_3)_2$ ).

Los resultados obtenidos para esta experiencia donde se modificó la temperatura de reducción sobre los catalizadores de Pd se presentan en la Figura V.8, en la misma se puede apreciar que los catalizadores calcinados presentan mayores valores de  $r_{ES}^0$  que sus homólogos sin calcinar.

Los catalizadores preparados a partir de  $Pd(NO_3)_2$  presentaron mayor actividad por sitio metálico expuesto (TOF) que los catalizadores preparados a partir de  $PdCl_2$ . En los

catalizadores de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> independiente del tratamiento de calcinación no se puede decir que exista una diferencia notable del TOF, efecto que si se aprecia en los catalizadores de PdCl<sub>2</sub>.



**Figura V.8:** Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores 1,35% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Tabla V.3:** Resultados de velocidades de reacción inicial  $r^0_{ES}$ ,  $r^{0*}_{ES}$  y TOF obtenidos para los catalizadores 1,35% Pd calcinados y sin calcinar soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r^0_{ES}$ [mol/g <sub>cat</sub> min]	$r^{0*}_{ES}$ [mol/ At Met sup min]	TOF (s <sup>-1</sup> )
PdCIAI1,35-673	673	0,2372	7,09E-21	71,21
PdCIAI1,35-473	473	0,2295	7,02E-21	70,47
PdCIAI1,35-358	358	0,1838	5,13E-21	51,52
PdNAI1,35-673	673	0,1355	1,04E-20	104,08
SC-PdCIAI1,35-673	673	0,1183	8,91E-21	89,48
SC-PdCIAI1,35-473	473	0,1112	7,57E-21	76,04
SC-PdCIAI1,35-358	358	0,1059	3,24E-21	32,51
SC-PdNAI1,35-673	673	0,1010	9,88-21	99,19

Para los catalizadores de Pd preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> se observa que el TOF aumenta a medida que aumenta la temperatura de reducción, independientemente de si fue calcinado o no la muestra. Los catalizadores PdCIA1,3 reducidos a 473 y 673 K presentan poca diferencia en los valores siendo más notable la diferencia en la muestra reducida a 358 K. En la serie SC-PdCIA1,3 al igual que en la serie calcinada se observa una marcada diferencia en el TOF entre la muestra reducida a 358 K y las reducidas a 473 y 673 K.

Comparando los resultados de TOF para los catalizadores de Pt y Ru (Tabla V.4) se observa que el tratamiento térmico de calcinación no afecta de manera notable la actividad catalítica, pero en cambio se observa una inversión en el orden de actividad entre el Ru y Pt con respecto a los catalizadores 0,35% M.

**Tabla V.4:** Resultados de velocidades de reacción inicial  $r_{ES}^0$ ,  $r_{ES}^{0*}$  y TOF obtenidos para los catalizadores 1,35% Pt y Ru calcinados y sin calcinar soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

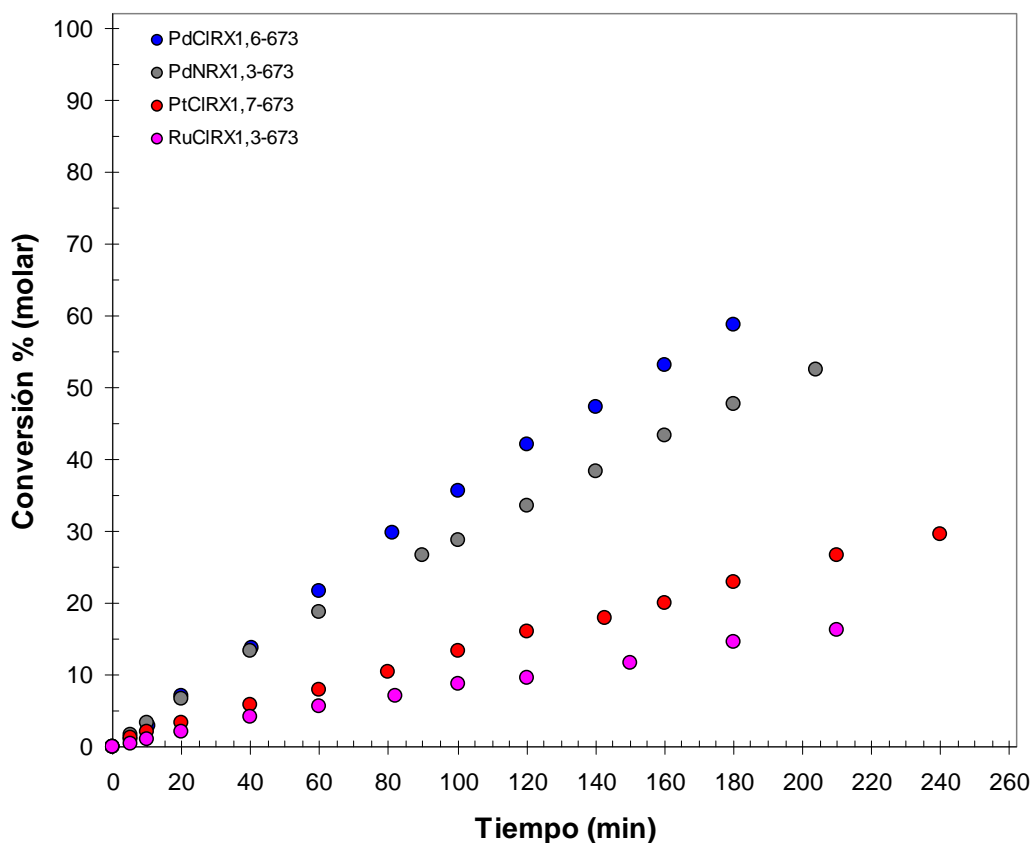
Catalizador	Temp. Red. [K]	$r_{ES}^0$ [mol/gcat min]	$r_{ES}^{0*}$ [mol/ At Met sup min]	TOF (s <sup>-1</sup> )
PtCIA1,35-673	673	0,0736	2,39E-21	23,94
RuCIA1,35-673	673	0,0040	5,84E-21	58,59
SC-PtCIA1,35-673	673	0,0579	1,80E-21	18,09
SC-RuCIA1,35-673	673	0,0135	5,18E-21	52,04

#### V.2.4. Experiencias catalíticas utilizando catalizador 1,35% M/RX3

El procedimiento y las condiciones empleadas para la realización de las experiencias catalíticas con los catalizadores 1,35% M soportado sobre carbón NORIT RX3, fueron las mismas que las utilizadas en la serie de catalizadores 1,35% M soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura V.9 se presentan los resultados de conversión en función del tiempo obtenidos para esta serie de catalizadores metálicos soportados sobre carbón RX3. En la

misma se puede apreciar que los catalizadores de Pd son los que alcanzan mayores valores de conversión a igualdad de tiempo, siendo el orden obtenido para  $r_{ES}^0$ : PdCIRX > PdNRX > PtCIRX > RuCIRX,



**Figura V.9:** Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores 1,35 % Pd/RX3.

Por otro lado, si el análisis de actividad se efectúa por sitio metálico expuesto (Tabla V.5) casi no existe diferencia entre los catalizadores de Pd y el orden de actividad se modifica levemente para quedar de la forma PdCIRX  $\approx$  PdNRX > PtCIRX > RuCIRX,

**Tabla V.5:** Resultados de velocidades de reacción inicial  $r_{ES}^0$ ,  $r_{ES}^{0*}$  y TOF obtenidos para los catalizadores 1,35% Pd, Pt y Ru soportados sobre carbón RX3

Catalizador	Tem. Red. [K]	$r_{ES}^0$ [mol/gcat min]	$r_{ES}^{0*}$ [mol/ At Met sup min]	TOF (s <sup>-1</sup> )
PdCIRX1,6-673	673	0,0295	8,09E-21	81,25
PdNRX1,3-673	673	0,0271	7,78E-21	78,08
PtCIRX1,7-673	673	0,0170	6,88E-21	69,06
RuCIRX1,3-673	673	0,0088	6,05E-21	60,77

Las posibles causas de la diferencia de comportamiento en la actividad catalítica de los metales soportados sobre alúmina y carbón se encuentran detalladas en la parte de discusión de esta sección.

#### ***V.2.5. Experiencias catalíticas utilizando catalizador en pellets.***

Todas las experiencias de hidrogenación de estireno presentadas hasta el momento fueron realizadas en control químico. Sin embargo por cuestiones de facilidad en los procesos catalíticos heterogéneos con fines comerciales, se prefiere que los catalizadores se encuentren fijos en el lecho catalítico, por este motivo los catalizadores en polvo son dejados de lado debido a la dificultad que presentan para su sujeción y se prefiere utilizar catalizadores con formas físicas más grandes. Con la finalidad de abarcar el comportamiento de los catalizadores en una situación real se decidió realizar las experiencias con catalizadores en forma de pellets cilíndricos.

Para la realización de las experiencias se redujeron los catalizadores en flujo de hidrógeno y luego fueron inmovilizados en el medio de reacción mediante la canasta de sujeción de elaboración propia (ver Capítulo II).

Como se explicó en la introducción de este capítulo, las condiciones en los catalizadores en pellets fueron elegidas de manera de asegurar la ausencia de limitaciones de transferencia extra-partícula.

### V.2.5.1. Experiencias catalíticas utilizando catalizadores en pellets de soporte $Al_2O_3$

Para realizar las experiencias que aquí se explican, se utilizaron pellets de  $Al_2O_3$  CK300 de forma cilíndrica con un tamaño promedio de diámetro de 2 mm y longitud de 3 mm.

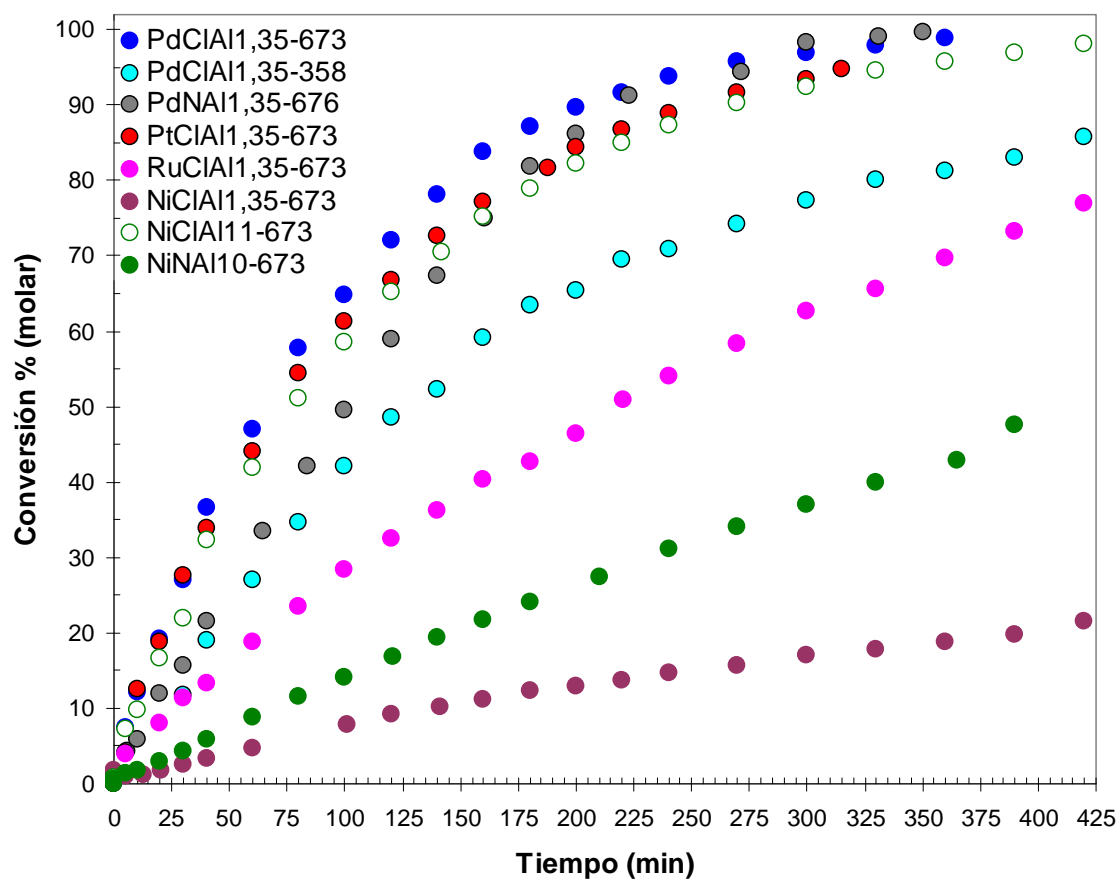
Las condiciones empleadas para determinar la actividad fueron:

Presión de $H_2$ =	2 MPa.
Temperatura de reacción =	353 K.
Velocidad de agitación =	1200 rpm.
Masa de catalizador =	300 mg.
Volumen de estireno (reactivo) =	10 mL.
Volumen de n-decano (estándar interno) =	4 mL.
Volumen de tolueno (solvente) =	186 mL.

En la Tabla V.6 y Figura V.10 se presentan los comportamientos y resultados obtenidos para los catalizadores en pellets calcinados y reducidos.

**Tabla V.6:** Resultados de velocidades de reacción inicial  $r_{ES}^0$  obtenidos para los catalizadores calcinados en pellets soportados sobre  $Al_2O_3$ .

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r_{ES}^0$ [mol/g <sub>cat</sub> min]
PdCIAI1,3-673	673	0,0028
PdCIAI1,3-358	358	0,0012
PdNAI1,3-673	673	0,0015
PtCIAI1,3-673	673	0,0022
RuCIAI1,3-673	673	0,0008
NiCIAI1,3-673	673	0,0002
NiCIAI11-673	673	0,0020
NiNAI10-673	673	0,0004



**Figura V.10:** Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores calcinados en forma de pellets de Pd, Pt, Ru y Ni soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Del análisis de los resultados de conversión en función del tiempo de la Figura V.10 y los resultados de  $r_{\text{ES}}^0$  para los catalizadores conteniendo 1,35% M se observa el siguiente orden de reactividad  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Ni}$ , el cual es el mismo que el obtenido para esta serie pero con los catalizadores molidos en control químico. En esta serie se puede observar que el catalizador de Ni es mucho menos activo a igualdad de concentración, motivo por el que no se intensificó el estudio de su comportamiento en nuestra reacción.

Una última observación sobre los catalizadores de Ni donde, se necesitaron concentraciones de metal activo muy superiores a las utilizadas en los otros metales para alcanzar valores similares de  $r_{\text{ES}}^0$ . Por este motivo se minimizó el estudio de los catalizadores de Ni y su incidencia en las reacciones de hidrogenación. Comparando las muestras de igual

contenido metálico en Ni, se puede observar que el catalizador NiClAl11,5-673 fue mucho más activo que el catalizador NiClAl10,0-673.

Anteriormente se presentaron los resultados obtenidos para los catalizadores donde previo a su reducción fueron sometidos al tratamiento de calcinación en flujo de aire. Con la finalidad de estudiar el efecto del tratamiento térmico de calcinación en los catalizadores con forma de pellets, se procede a detallar los resultados obtenidos para los mismos catalizadores pero sin el tratamiento de calcinación. Las condiciones empleadas para realizar las experiencias catalíticas fueron las mismas que las empleadas en los catalizadores calcinados en pellets.

En la Tabla V.7 y Figura V.11 se presentan los resultados obtenidos para las experiencias realizadas con los catalizadores en forma de pellets reducidos pero sin el tratamiento de calcinación.

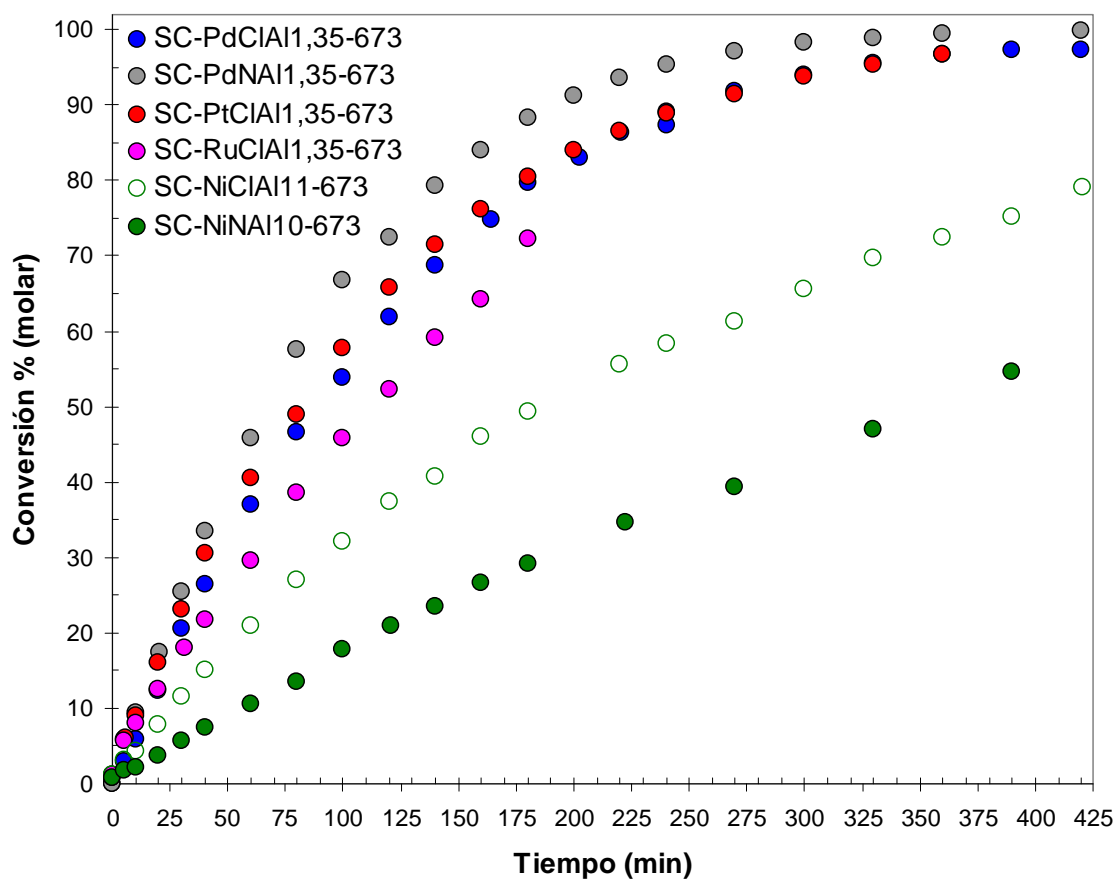
En los resultados obtenidos para los catalizadores sin calcinar se puede observar en la Tabla V.7 que el orden de  $r_{ES}^0$  para los metales es el mismo que el encontrado para los catalizadores calcinados, es decir: Pd > Pt > Ru > Ni.

En la serie de las muestras en pellets sin calcinar al igual que en las muestras calcinadas los catalizadores de Ni a pesar de la superioridad en la carga metálica con respecto a los demás metales, resultaron ser los de menor  $r_{ES}^0$ .

**Tabla V.7:** Resultados de velocidades de reacción inicial  $r_{ES}^0$  obtenidos para los catalizadores sin calcinar en pellets soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r_{ES}^0$ [mol/g <sub>cat</sub> min]
SC-PdClAl1,3-673	673	0,0019
SC-PdNA1,3-673	673	0,0024
SC-PtClAl1,3-673	673	0,0022
SC-RuClAl1,3-673	673	0,0013
SC-NiClAl11,1-673	673	0,0009
SC-NiNA19,7-673	673	0,0004





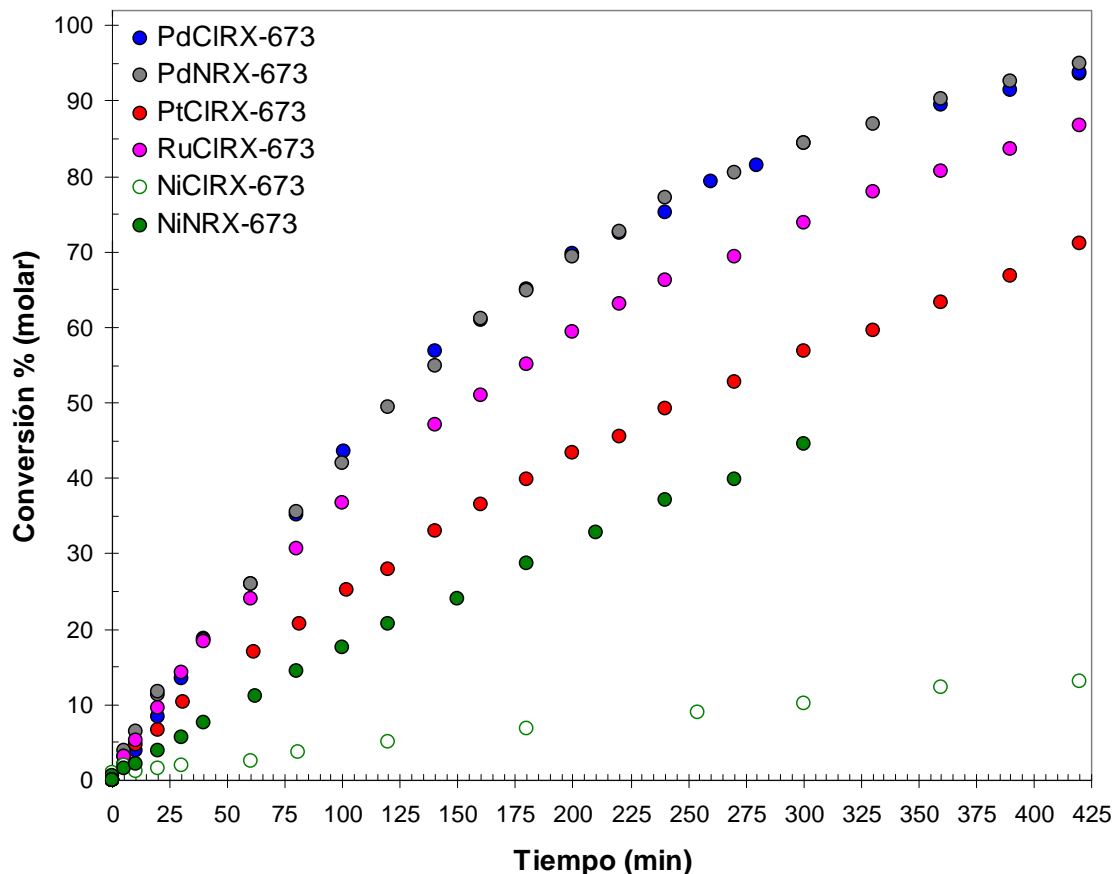
**Figura V.11:** Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores sin calcinar en forma de pellets de Pd, Pt, Ru y Ni soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### V.2.5.2 Experiencias catalíticas utilizando catalizadores en pellets de soporte RX3

Las experiencias catalíticas realizadas sobre los catalizadores soportados sobre carbón RX3 en pellets, fueron realizadas en las mismas condiciones que las experiencias con los catalizadores en pellets soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En la Figura V.12 y Tabla V.8, donde se presentan los resultados obtenidos, se puede observar que en esta serie los catalizadores de Pd siguen siendo los que dan mayores valores de  $r_{\text{ES}}^0$  mientras que los de Ni son los que presentan los menores valores de  $r_{\text{ES}}^0$ . Comparando estos resultados con las muestras en pellets soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se puede observar una

inversión en el comportamiento entre el Ru y el Pt, en esta serie el catalizador de Ru presenta mayores valores de  $r_{ES}^0$  que el de Pt.



**Figura V.12:** Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores sin calcinar en forma de pellets de Pd, Pt, Ru y Ni soportados sobre  $Al_2O_3$ .

**Tabla V.8:** Resultados de velocidades de reacción inicial  $r_{ES}^0$  obtenidos para los catalizadores sin calcinar en pellets soportados sobre  $Al_2O_3$ .

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r_{ES}^0$ [mol/gcat min]
PdCIRX-673	673	0,0014
PdNRX-673	673	0,0014
PtCIRX-673	673	0,0007
RuCIRX-673	673	0,0011
NiCIRX-673	673	0,0001
NiNRX-673	673	0,0005

### **V.2.6. *Discusión de los resultados de obtenidos en la hidrogenación de estireno***

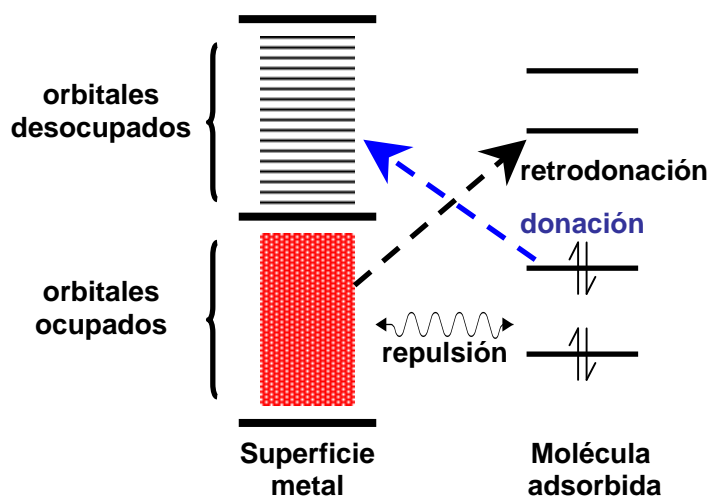
#### **V.2.6.1. *Discusión de la hidrogenación de estireno en catalizadores soportados sobre $Al_2O_3$***

El estado metálico generalmente puede ser descripto por el modelo de bandas o por la teoría de estructura de valencia enunciado por Pauli. En los metales la estructura de valencia está formada por los orbitales *s* o *d*. Los metales del grupo I y II con su banda *s* actúan como típicos dadores de electrones y forman fuertes enlaces con los compuestos aceptores de electrones como el azufre, formando compuestos muy estables como son los sulfuros. Por este motivo, estos metales no son adecuados para utilizar como catalizadores. En contraste los metales de transición con su banda *d* actúan como excelentes catalizadores para las reacciones de hidrogenación y oxidación.

La adsorción o interacción de los hidrocarburos insaturados con los sitios metálicos puede ser descripta a través de efectos de donación y retrodonación de los electrones involucrados en los enlaces. Los orbitales ocupados de la molécula del adsorbato pueden interaccionar mediante una donación de electrones hacia los orbitales de valencia vacantes del metal, efecto conocido como proceso de donación (*donation*). El proceso de donación puede ir acompañado de un proceso de retrodonación (*backdonation*) donde los orbitales externos del metal ocupados por electrones interactúan con los orbitales vacantes del adsorbato. La postulación del mecanismo de donación/retrodonación es atribuido a Blyholder<sup>[26]</sup> para la descripción de la adsorción de CO sobre la superficie de metales de transición.

En la Figura V.13 se representan los mecanismos de interacción entre los adsorbatos y las superficies metálicas, en donde se pueden observar los efectos de donación y retrodonación entre los orbitales de valencia desocupados y ocupados del metal y la molécula

adsorbida conocidos como interacciones atractivas o fuerzas de atracción; también existen las fuerzas de repulsión, tales como surgen del principio de exclusión de Pauli.

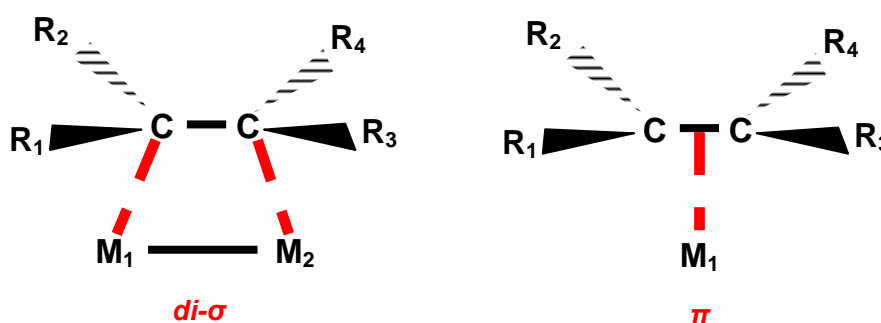


**Figura V.13:** Ilustración esquemática de las interacciones entre los orbitales atómicos de la molécula adsorbida y los orbitales de valencia del metal.

Todas las investigaciones referidas a los modos de adsorción de las olefinas sobre los metales de transición coinciden en la coexistencia de dos formas diferentes la adsorción. La adsorción de estas moléculas, que involucran el enlace C=C, son conocidos como los enlaces  $di-\sigma$  y enlaces  $\pi$ <sup>[27-31]</sup>, estos estudios generalmente se realizan sobre la superficies pura de cristales de los metales. La cantidad de cada uno de estos enlaces varía según el metal de transición y los planos cristalográficos<sup>[28,31-34]</sup>.

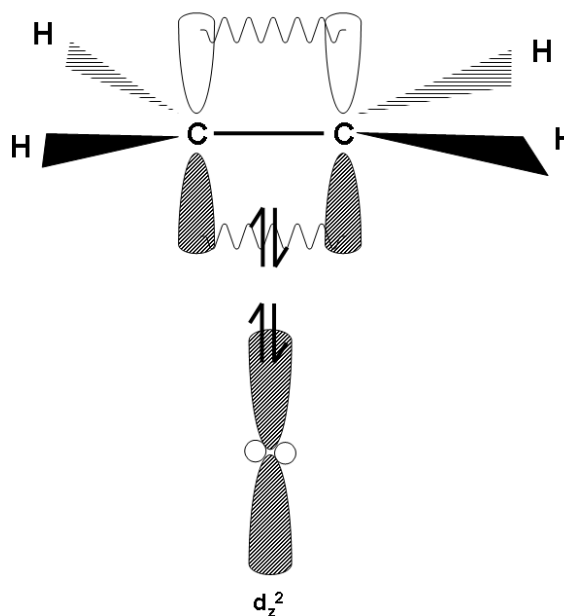
El primer tipo de enlace o enlace tipo  $di-\sigma$  abarca los dos átomos de carbono del doble enlace carbono-carbono y dos átomos del metal de transición e involucra una gran cantidad de retrodonación desde los orbitales  $ds$  híbridos del metal y los orbitales  $\pi^*$  de anti-enlace del enlace vinílico de la molécula adsorbida (Figura V.14 - izquierda). Como consecuencia, cambia la hibridación del átomo de C de  $sp^2$  a  $sp^3$ .

El segundo tipo de enlace o enlace tipo  $\pi$  retiene la hibridación  $sp^2$  correspondiente al enlace C=C y la mayor contribución al enlace es mediante donación de la molécula orgánica a los orbitales  $ds$  híbridos del metal (Figura V.14 – derecha).



**Figura V.14:** Interacción entre los metales y los enlaces vinílicos: (izquierda) interacción  $di-\sigma$  (derecha) interacción  $\pi$ .

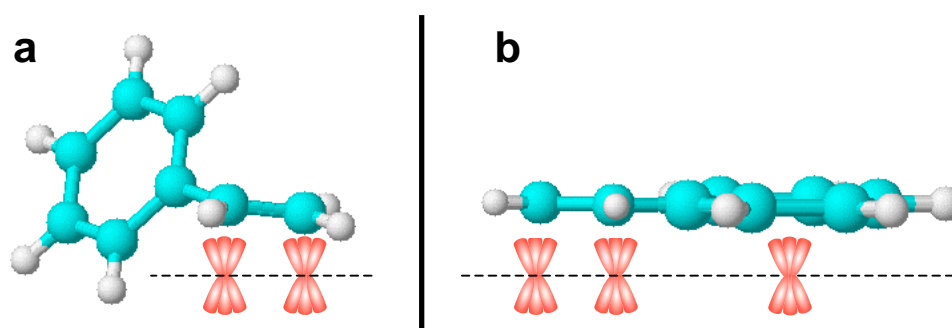
Debido a la simetría que posee la molécula de etileno, existen fuerzas de repulsión entre el orbital  $d_z^2$  del metal ocupado con dos electrones y el orbital  $\pi$  del etileno también ocupado con dos electrones<sup>[31]</sup> (Figura V.15). Este efecto sería menos marcado para nuestro caso de estudio en la adsorción del enlace C=C del estireno, debido al cambio en la simetría de la molécula por impedimentos estéricos que aparecen como consecuencia de la diferencia de tamaño entre el anillo aromático y los átomos de hidrógenos de la molécula.



**Figura V.15:** Esquema de la repulsión entre los orbitales ocupados  $d_z^2$  del metal y  $\pi$  del etileno

El enlace  $di-\sigma$  es el más favorecido y el más estable a bajos cubrimientos (mayor energía de adsorción)<sup>[28,35]</sup>. Es importante destacar que ambas configuraciones de adsorción son paralelas a la superficie del plano y ocupan el mismo espacio de la superficie, por lo que se podría esperar los mismos fenómenos de bloqueo estéricos para los enlaces  $di-\sigma$  que para los  $\pi$ <sup>[28]</sup>.

Del análisis de los resultados para los catalizadores con una carga metálica 0,35% w se puede observar que el orden de reactividad por sitio activo expuesto de los metales utilizados en la tesis para la hidrogenación de estireno sigue el orden: Pd > Pt > Rh > Ru. Este comportamiento coincide con el orden de llenado de los orbitales  $d$  más externos u orbitales de valencia de los metales utilizados los cuales son para el Pd  $4d^{10}$ , Pt  $5d^9$ , Rh  $4d^8$  y Ru  $4d^7$ . En la Figura V.16-a se presenta esquemáticamente la adsorción del estireno en los sitios activos mediante una adsorción del tipo  $di-\sigma$ , más probable en nuestras condiciones de trabajo. En esta representación se presenta la configuración molecular más estable del estireno, en donde se observa que la presencia del anillo aromático puede ocasionar dificultades estéricas en el proceso de hidrogenación de esta molécula. Otra configuración, pero menos probable, se presenta en la Figura V.16-b donde el anillo aromático puede jugar un rol en la adsorción de manera planar sobre los sitios activos adyacentes a los lugares donde se adsorben los enlaces vinilos

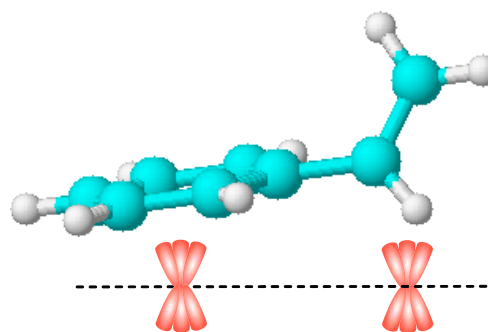


**Figura V.16:** Posibles formas de adsorción del tipo  $di-\sigma$  del estireno en los metales de transición (a) adsorción más probable (b) adsorción planar de la molécula.

La mayor actividad del Pd en la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno sobre los metales Pt, Rh y Ru podría deberse además a un efecto combinado de la interacción de los metales de transición con el enlace C=C y a la interacción de los mismos con los orbitales  $\pi$  del anillo aromático del estireno. La molécula de estireno en su estructura presenta un anillo aromático con una nube  $\pi$  de electrones deslocalizada la cual puede interaccionar con los orbitales  $d$  de la superficie metálica. Existen trabajos en donde se informa que la adsorción de los compuestos aromáticos a través del anillo en los metales del grupo VIII ocurre a través de la interacción de los orbitales  $\pi$  del compuesto aromático y los orbitales  $d$  desocupados del metal, a través de un efecto de transferencia de electrones desde el compuesto orgánico hacia los orbitales  $d$  desocupados del metal<sup>[36-44]</sup>, donde el anillo se orienta de manera paralela al plano de la superficie<sup>[45,46]</sup>. Es sabido que la densidad de la nube electrónica  $\pi$  del tolueno es mayor que la del benceno, como resultado de un efecto inductivo del grupo metilo. Debido a esto el tolueno se adsorbe más fuertemente sobre los metales de transición que el benceno y este comportamiento aumenta a medida que disminuye el número de electrones en el nivel  $d$  de los metales del grupo VIII<sup>[44,47]</sup>. Existen trabajos en donde se observó que el benceno se adsorbe más fuertemente sobre catalizadores de Pd donde el metal se encuentra electrodeficiente<sup>[19,44,48,49]</sup>.

A partir de toda la información hasta aquí presentada sobre los efectos de repulsión y atracción involucrados en la adsorción del enlace C=C y el anillo aromático del estireno, se puede decir que los orbitales  $d$  completamente llenos del Pd ejercerían un efecto de repulsión sobre el anillo aromático del estireno; esto favorecería la adsorción de la molécula a través del enlace C=C externo. En cambio, los metales Pt, Rh y Ru con sus orbitales  $d$  incompletos estarían causando un efecto de atracción sobre la nube  $\pi$  de electrones del anillo aromático siendo más fuerte la atracción según el grado de vacancia electrónica natural de los metales (Ru > Rh > Pt), lo que dificultaría la adsorción del enlace C=C externo y su subsiguiente

hidrogenación, como se puede presenciar en la Figura V.17, debido al alejamiento de los centros activos del enlace C=C por cuestiones estéricas de molécula y su adsorción. Este comportamiento también coincidiría con la información existente que los metales



**Figura V.17:** Adsorción del anillo aromático de estireno sobre los sitios metálicos con deficiencia electrónica

Pt, Rh y Ru son mejores catalizadores que el Pd para las reacciones de hidrogenación de compuestos aromáticos<sup>[25]</sup>. Además se debe tener en cuenta que dentro de los objetivos de la tesis se encuentra el estudio de la purificación y sulfurresistencia de las corrientes orgánicas con contenidos de compuestos aromáticos utilizadas en los procesos industriales, por este motivo se utilizó tolueno como solvente de la reacción. El tolueno por su naturaleza aromática, puede adsorberse sobre los sitios metálicos compitiendo con la adsorción de los reactivos, según lo discutido hasta el momento, la fuerza de adsorción de este compuesto respondería a la misma discusión que la planteada para el anillo aromático del estireno.

El mecanismo de hidrogenación sugerido, explica el comportamiento de que los catalizadores de Pd preparados a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sean más activos por sitio metálico expuestos que los preparados a partir de PdCl<sub>2</sub>. Como se puede ver a partir de los resultados de caracterización obtenidos a través de las técnicas XPS, FTIR-CO y TPR (Figuras IV: 3, 4, 5, 20, 21, 23, 24, 28, 29, 30 y Tablas IV: 8, 9, 14) de los catalizadores reducidos, en los catalizadores PdNA11,3 el metal se encuentra como Pd<sup>0</sup>, mientras que en el catalizador PdClA11,3 y SC-PdClA11,3 el metal posee un cierto nivel de carácter electrodeficiente Pd<sup>δ+</sup>. En este caso el Pd<sup>0</sup> posee sus orbitales *d* completos, lo que favorecería la adsorción tipo *di-σ* del enlace externo C=C con los sitios metálicos y presentándose una repulsión con la nube π del anillo aromático. En cambio las especies Pd<sup>δ+</sup> presentan el caso inverso debido a la



disminución de la densidad electrónica en los niveles de orbitales externos, es decir el enlace C=C con el metal es más débil y genera menor repulsión en el mecanismo de adsorción entre el anillo aromático y los orbitales atómicos mas externos del metal de transición.

Adicionalmente, la diferencia en el comportamiento de hidrogenación de las especies Pd<sup>0</sup> y Pd<sup>δ+</sup> posiblemente se deba también a que en las especies Pd<sup>0</sup> predomina la forma de enlace *di-σ* mientras que en las especies Pd<sup>δ+</sup> predominaría la forma de enlace  $\pi$ . Esta suposición está basada en la amplia bibliografía existente sobre el efecto que posee un aditivo electronegativo (para nuestro caso el Cl presente en las muestras de Pd electrodeficiente) sobre la adsorción de etileno y otras olefinas sobre superficies metálicas en donde se observa que la adición de un elemento electronegativo genera la disminución de la cantidad de enlaces de la forma *di-σ*, favoreciendo el dominio de los enlaces  $\pi$  sobre la superficie del metal<sup>[28,32,50-61]</sup>. Este cambio de configuración se debe a que el Cl induce una electrodeficiencia sobre la superficie del metal y la molécula (adsorbente) que actúa como un dador de electrones (predomina el efecto de donación sobre el de retrodonación) favorece la formación de enlaces tipo  $\pi$ . También es sabido de que en catalizadores de Pd altamente dispersos se favorece la adsorción en la forma  $\pi$ <sup>[62]</sup>.

Utilizando el mismo fundamento que hasta ahora se puede explicar la diferencia de actividad (TOF) de los catalizadores calcinados PdClAl con la temperatura de reducción, en donde se puede apreciar que el catalizador reducido a menor temperatura (358 K) presenta menores valores de TOF que los reducidos a 473 y 673 K y estos últimos presentan valores similares de TOF. Esto se puede justificar si se observan los valores de BE obtenidos mediante XPS para cada muestra (Tabla IV.14), en donde el catalizador reducido a 358 K presenta mayores valores de BE para el paladio (a mayores valores de BE mayor la electrodeficiencia del metal) que los catalizadores reducidos a 473 y 673 K que presentan menores valores de BE y muy próximos entre sí como también lo son los valores de TOF. La

teoría del mecanismo de hidrogenación que proponemos hasta aquí cobra más fuerza cuando analizamos la diferencia entre los catalizadores PdClAl<sub>1,3</sub> y SC-PdClAl<sub>1,3</sub>, donde se observa que las muestras SC-PdClAl<sub>1,3</sub> reducidas a 473 y 673 K son más activas por sitio metálico expuesto que sus homólogos calcinados; esto se puede justificar en base a que las muestras sin calcinar reducidas a esas temperaturas presentan menores valores de dispersión, favoreciendo la adsorción de estireno en la forma *di-σ* más activa que la forma  $\pi$  presente en los catalizadores calcinados con mayor dispersión metálica. El análisis hasta aquí expuesto también sirve para justificar que el catalizador SC-PdClAl<sub>1,3</sub>-358 (reducido 358 K) presente el menor valor de TOF para toda la serie de catalizadores de Pd, debido a que se juntan algunos factores los cuales son: elevada presencia de Cl<sup>-</sup> (Tablas IV.14 y IV.17), mayor valor de BE para el metal (336,2 eV) y elevado valor de dispersión metálica.

En los catalizadores conteniendo 1,35% w de metal, el orden de actividad en la hidrogenación selectiva se invierte con respecto a los catalizadores 0,35% w de metal. En este caso el catalizador de Ru presenta mayor TOF que el catalizador de Pt. Este comportamiento se puede justificar a través de los resultados de XPS obtenidos para los catalizadores reducidos, en donde el rutenio se encuentra como Ru<sup>0</sup> y el catalizador de platino presenta aproximadamente un 30 % de Pt<sup>0</sup> y 70 % de Pt<sup>δ+</sup>; esta diferencia generada en la nube electrónica entre ambos metales puede causar que el enlace C=C se adsorba más débilmente sobre el Pt que el Ru y un comportamiento inverso con respecto al anillo aromático. Además, este comportamiento catalítico puede justificarse por el efecto de adsorción del hidrógeno donde la adsorción de hidrógeno disminuye, disminuyendo la energía de adsorción a mediada que aumenta el cubrimiento de la superficie metálica con Cl<sup>-</sup> [63]. Esto también se estaría cumpliendo para el catalizador de Pt, donde de los resultados de XPS se encuentra la presencia de Cl<sup>-</sup> residuales en la superficie mientras que esta especie no se encuentra en el catalizador de rutenio reducido. Sin embargo, no se puede descartar el efecto geométrico

generado por la diferencia de tamaño de las partículas metálicas que se observa entre ambos metales.

#### ***V.2.6.2. Discusión de la hidrogenación de estireno en catalizadores soportados sobre carbón RX3***

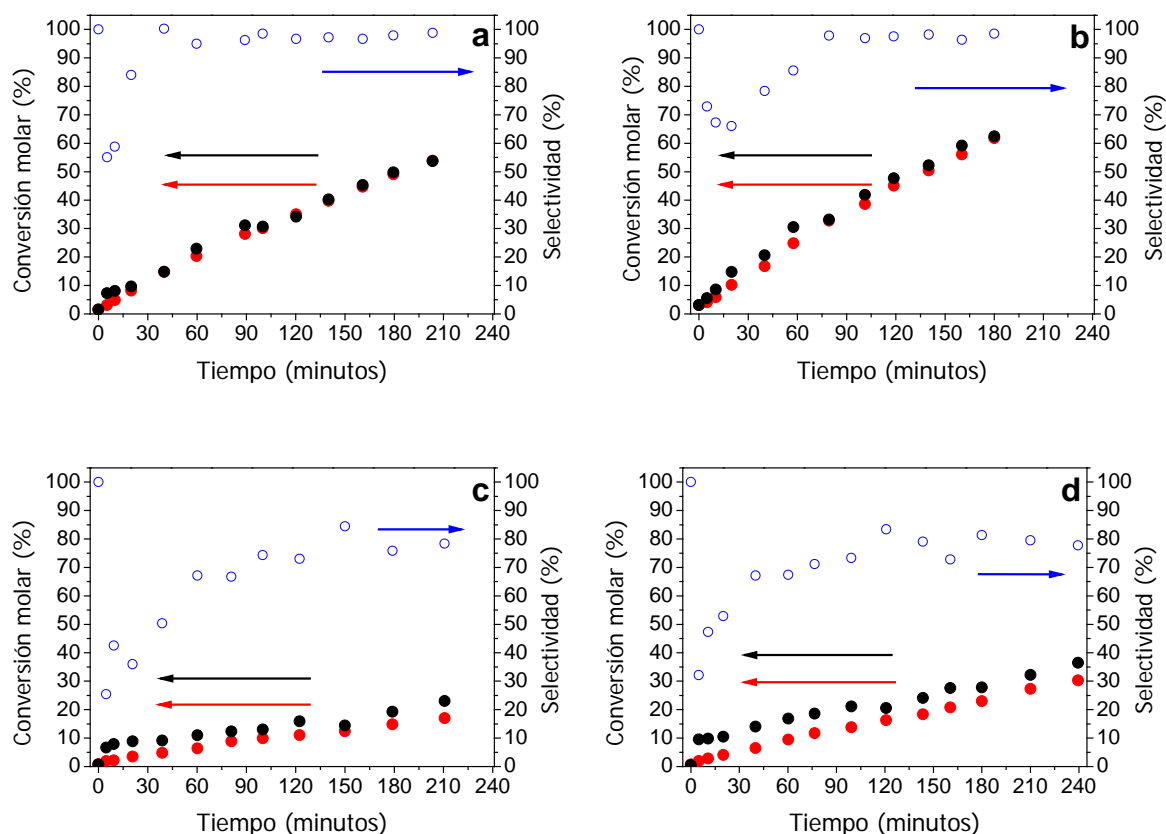
El orden de la velocidad de reacción inicial de hidrogenación de estireno o la actividad por sitio activo (TOF) obtenido en los catalizadores de carbón no difieren de los resultados hallados en los catalizadores soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde se obtuvo el siguiente orden de reactividad en la hidrogenación de estireno  $\text{PdCIRX} \approx \text{PdNRX} > \text{PtCIRX} > \text{RuCIRX}$  (Tabla IV.10).

Es importante notar que la actividad de los distintos catalizadores fue seguida utilizando dos métodos de análisis, en donde por un lado se utilizaron para los cálculos los factores de respuesta para los compuestos del detector FID y por otro lado se empleó el método de estándar interno (en nuestro caso se utilizó como compuesto estándar n-decano) el que permite, mediante una curva de calibrado, obtener la concentración real de los reactivos y productos en el medio de reacción. En los catalizadores soportados sobre alúmina no se encontró diferencia entre los cálculos de conversión y selectividad efectuado entre un método y otro, es decir la selectividad de estireno a etilbenceno fue del 100% o muy próxima a este valor para detectar desviaciones, sin embargo el haber utilizado ambos métodos sobre los catalizadores de carbones nos va a permitir explicar el comportamiento catalítico observado en los mismos.

En las Figuras V.18-a, V.18-b, V.18-c y V.18-d se presentan en color azul los valores de selectividad, en color negro los valores de conversión calculados con el estándar interno y

en color rojo se presentan los valores de conversión calculados con los factores de respuesta de los compuestos orgánico para el detector FID, los cuales son muy próximos al valor de la unidad.

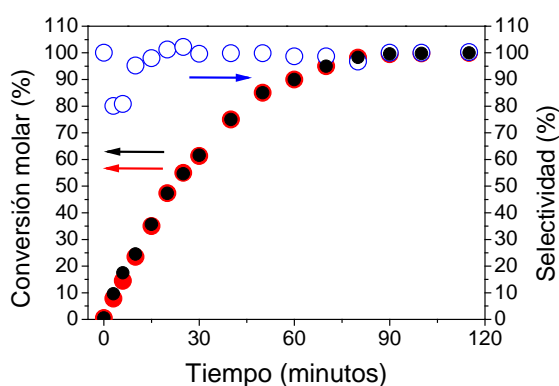
En los resultados obtenidos para los catalizadores PdNRX y PdCIRX (Figura V.18-a y Figura V.18-b respectivamente) se puede observar que el valor de selectividad en los primeros minutos dan valores muy bajos y luego entre los 60 a 90 minutos aumenta a valores próximos al 98%. Los catalizadores RuCIRX y PtCIRX (Figura V.18-c y Figura V.18-d respectivamente) al igual que los catalizadores de Pd en los primeros minutos presentan los valores más bajos de selectividad y luego aumentan para mantenerse en valores promedio del 75 % para el RuCIRX y 80 % para el PtCIRX.



**Figura V.18:** Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores 1,35 % M/RX3, utilizando estándar interno ○ Selectividad de estireno a etilbenceno calculada con el método de estándar interno ● Conversión del estireno utilizando estándar interno ● Conversión de estireno utilizando los factores de respuesta FID. a) catalizador PdNRX b) catalizador PdCIRX c) catalizador RuCIRX d) catalizador PtCIRX.

Que la selectividad calculada con el estándar interno disminuya en los primeros minutos de reacción, es un comportamiento natural si se considera que con el estándar interno calculamos los moles reales presentes de estireno y etilbenceno en el medio de reacción. Como la molécula de estireno se adsorbe sobre la superficie catalítica y es sabido de que la fuerza de adsorción de los alcanos es menor a la adsorción de los alquenos<sup>[25]</sup>, el estireno adsorbido, una vez que se hidrogena se convierte en etilbenceno (un alcano considerando los grupos funcionales externos al anillo aromático) y este se desorbe con mayor facilidad ingresando al medio de reacción. Por ese motivo cuando con el estándar interno se calculan las moléculas desaparecidas de estireno y las que aparecieron de etilbenceno existe diferencia a favor de las moléculas desaparecidas de estireno a las aparecidas de etilbenceno, pero estas moléculas no desaparecieron por reacciones paralelas o de formación de depósitos carbonosos sobre la superficie sino que se encuentran adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Este efecto es más marcado al inicio de la reacción en donde los niveles de etilbenceno son bajos y las pequeñas diferencias de concertación entre reactivos y productos generan cambios más pronunciados en el cálculo de la selectividad. Este fenómeno también se observó en todos los catalizadores metálicos preparados soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde a diferencia de los catalizadores de carbón RX3 presentaron todos selectividad del 100% de estireno a etilbenceno al final de la reacción. En la

Figura V.19 se presentan los resultados obtenidos en un catalizador molido de 1,35% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde se observa que la selectividad en los primeros minutos es baja y luego aumenta para mantenerse en valores próximos al 100%.



**Figura V.19:** Selectividad y conversión para catalizador molido 1,35 Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando estándar interno.

Una característica a resaltar es que los catalizadores de Pd soportados sobre carbón RX3, independiente del precursor utilizado para su preparación, no presentan notables diferencias en TOF ni en la selectividad, comportamiento que no ocurre en los catalizadores soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El similar comportamiento catalítico que se aprecia entre los catalizadores PdCIRX y PdNRX se puede explicar en base a los resultados de XPS (Tabla IV.15) en donde sobre ambas muestras reducidas a 673 K el paladio se estaría encontrando como  $\text{Pd}^0$ .

Analizando los resultados en función de los metales el orden de reacción es  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ru}$ , los que coinciden con el orden de llenado de los orbitales externos  $d$ . La presencia de este orden en la actividad se puede deber a que en todos los catalizadores el metal se encuentra como  $\text{M}^0$  (Tabla IV.15) y los valores de dispersión metálica no son muy diferentes entre las diferentes muestras, con lo cual, los factores electrónicos y geométricos son comparables entre sí.

Además de la actividad catalítica entre los catalizadores de Pd y los de Pt y Ru depositados sobre RX3, existe una notable diferencia en el comportamiento de la selectividad de cada sistema. En las experiencias realizadas los catalizadores de Pt y Ru presentan menores valores de selectividad que los de Pd, esto se puede deber a que una gran cantidad de moléculas de estireno se encuentran adsorbidas sobre la superficie del catalizador, principalmente al inicio de la reacción, a medida que aumenta la conversión, la diferencia entre la concentración de estireno y etilbenceno se hace menos significativa, este fenómeno se puede ver claramente en los catalizadores de Pd donde a partir del 40% de conversión la selectividad toma valores próximos al 100 %.

Es importante recordar que los soportes de carbón activado tienen la propiedad de absorber moléculas aromáticas en gran cantidad y de manera fuerte, por este motivo es que se usan como soporte cuando se utilizan sales complejas con ligandos aromáticos como

precursores para la preparación de catalizadores. Este comportamiento, de los soportes carbonosos con los compuestos aromáticos, también puede estar incidiendo en la naturaleza catalítica de nuestros catalizadores y su selectividad<sup>[64]</sup>.

Como última conclusión que se puede obtener de comparar el soporte carbonoso con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es la diferencia encontrada en el comportamiento catalítico de los metales cuando se modifica la naturaleza del soporte, donde esto evidentemente afecta las propiedades electrónicas y físicas de los metales ocasionando modificaciones en la adsorción y capacidad de reacción de los reactivos sobre los sitios activos metálicos.

### ***V.2.6.3. Discusión de la hidrogenación de estireno en catalizadores en pellets***

Las diferencias obtenidas entre las experiencias de los catalizadores en pellets y las de los mismos molidos se pueden explicar en que estos últimos se encuentran en control químico durante las experiencias mientras que en los pellets existen limitaciones de transferencia de materia intrapartícula.

Existen trabajos<sup>[65-67]</sup> donde se menciona que la distribución de metal en el pellets catalítico puede influenciar notablemente en la actividad, selectividad y desactivación estando íntimamente relacionado estas propiedades con la forma de la distribución del metal en la partícula del catalizador (egg-yolk, egg-white, egg-shell o uniforme).

El objetivo de las experiencias de los catalizadores en forma de pellets era verificar en condiciones experimentales similares a la utilizada en los proceso industriales de hidrogenación, que metal presenta la mejor performance para luego ampliar el estudio de los fenómenos químicos sobre el mismo.

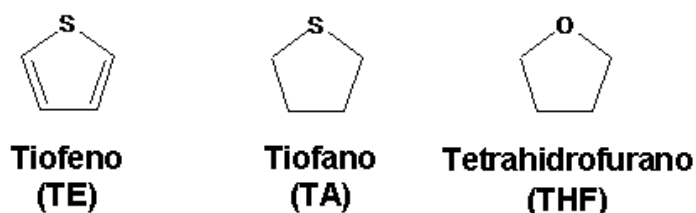
En los resultados experimentales obtenidos para los catalizadores en pellets se puede observar que los catalizadores de Pd en esta serie son los que poseen los mayores valores de  $r_{ES}^0$  de la serie soportado sobre  $Al_2O_3$  y carbón RX3.



### V.3. EXPERIENCIAS DE ENVENENAMIENTO

Como se explicó en la introducción de esta tesis, muchos de los compuestos orgánicos que contienen azufre en su estructura molecular, actúan inhibiendo la capacidad catalítica de los metales utilizados en reacciones de hidrogenación<sup>[25,68]</sup>.

En esta sección se evaluarán las propiedades de sulforresistencia de los catalizadores; para esto se utilizarán compuestos sulfurados habitualmente presentes en las corrientes de hidrocarburos utilizados como combustibles y en procesos petroquímicos. De nuestra búsqueda bibliográfica se observó que el tiofeno (TE) es uno de los compuestos más abundantes presentes en estas corrientes. El tiofano (TA) también se encuentra presente pero en menor cantidad; sin embargo se también se adoptó como un compuesto envenenante para la reacción de hidrogenación, debido a su igualdad en el contenido atómico de S y C pero estructuralmente diferente con respecto al tiofeno. Con una finalidad similar se realizaron experiencias en presencia de tetrahidrofurano (THF), donde su estructura es similar al TA pero posee un átomo de O de naturaleza más electronegativa que el S. Estas moléculas se presentan en la Figura V.20.



**Figura V.20:** Estructura molecular de los compuestos utilizados como agentes envenenantes en las reacciones de hidrogenación.

### **V.3.1. Envenenamiento de catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Las primeras experiencias de resistencia al envenenamiento de los distintos metales en reacciones de hidrogenación fueron realizadas sobre la serie de catalizadores 0,35% w de metal soportado sobre partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Bajo el fundamento de poder comparar los resultados obtenidos de las experiencias de hidrogenación con y sin veneno, las reacciones de envenenamiento fueron realizadas exactamente en las mismas condiciones en las que fueron realizadas las experiencias sin veneno.

Para poder estimar el efecto envenenante o grado de desactivación (DES) de los compuestos utilizados se utilizó el cociente entre la velocidad de reacción inicial de las experiencias con veneno ( $r_{ES-Veneno}^0$ , donde el veneno puede ser TE, TA o THF) y sin veneno ( $r_{ES}^0$ ), expresada de la siguiente forma:

$$DES = \frac{r_{ES-Veneno}^0}{r_{ES}^0} \quad (\text{Ec. V-23})$$

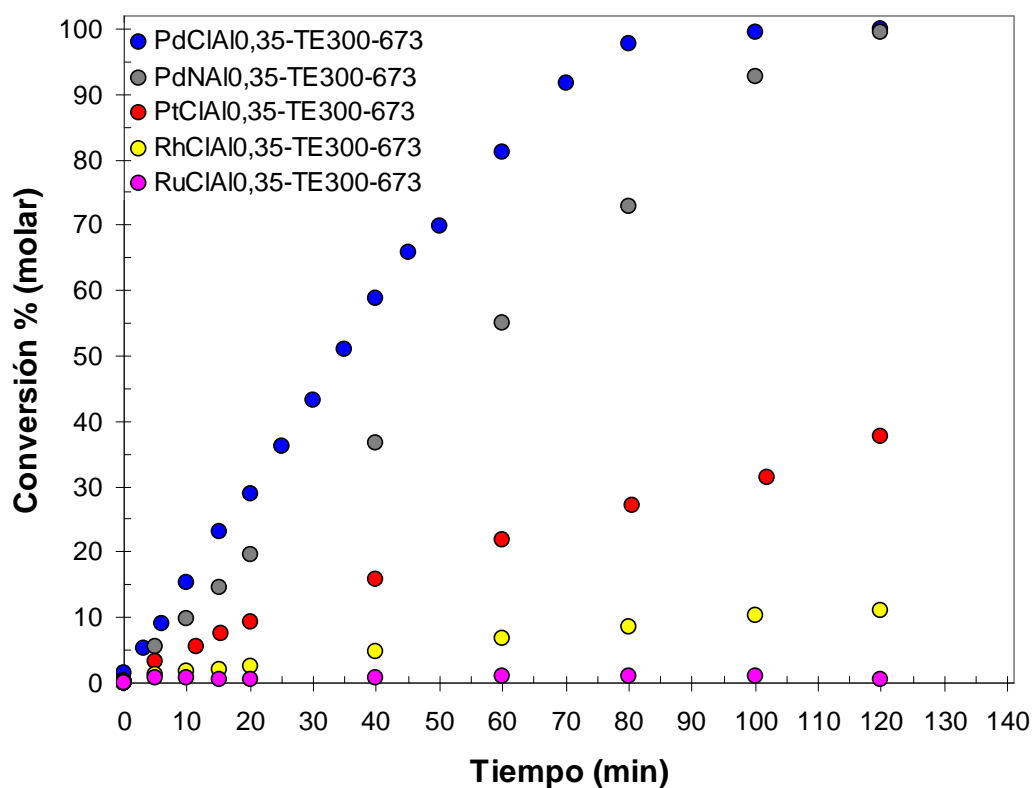
Los resultados de las experiencias de envenenamiento se presentarán en el siguiente orden: tiofeno (TE), tiofano (TA) y tetrahidrofurano (THF).

#### **V.3.1.1 Envenenamiento con tiofeno en catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

En esta serie experimental, para estudiar el efecto del tiofeno en los catalizadores metálicos se utilizó una concentración de 300 ppm y 600 ppm. La concentración de los

compuestos sulfurados en las experiencias de envenenamiento, fue elegida de acuerdo a los valores que se presentan en las corrientes de alimentación utilizadas en la industria petroquímica.

En la Figura V.21 se presentan los resultados de conversión en función del tiempo obtenidos de las experiencias de hidrogenación de estireno en presencia de 300 ppm de tiofeno para los catalizadores de Pd, Pt, Rh y Ru reducidos a 673 K.



**Figura V.21:** Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenidos para los catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reducidos a 673 K, en presencia de 300 ppm de tiofeno.

En la Tabla V.9 se presentan los valores de velocidad de reacción inicial del estireno en presencia de tiofeno ( $r_{ES-TE}^0$ ), la actividad por sitio metálico expuesto ( $r_{ES-TE}^{0*}$  y TOF<sub>TE</sub>) y el grado de desactivación (DES<sub>TE</sub>). En la misma se puede observar que el orden de actividad por sitios activo (TOF<sub>TE</sub>) es el siguiente Pd >> Pt > Rh > Ru.

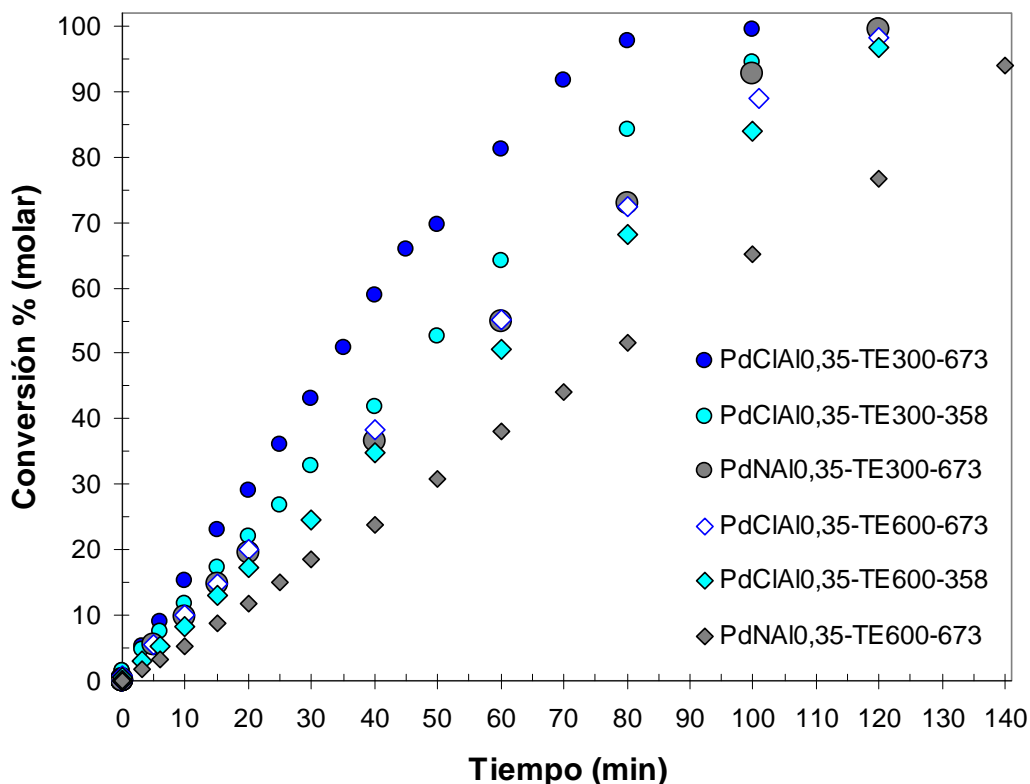
La diferencia que se encuentra entre las experiencias de hidrogenación con y sin tiofeno, es que en presencia del compuesto sulfurado disminuyen su actividad. Esto se nota en los catalizadores de Pd, donde en ausencia de tiofeno en 40 min se alcanza la conversión total de estireno, mientras que en presencia de tiofeno el tiempo necesario se encuentra entre los 90 y 100 min. Este comportamiento también se observa en los demás metales, donde el Pt y Rh logran convertir completamente el estireno en 120 min en ausencia de de tiofeno, mientras que en la experiencia que contiene el veneno solo alcanza conversiones del 35 y 10 % , respectivamente, siendo mas notable el efecto envenenante del tiofeno sobre el catalizador de Ru donde se observó una total desactivación. Estos resultados experimentales confirman la naturaleza envenenante del tiofeno sobre los metales utilizados en nuestra reacción de hidrogenación.

**Tabla V.9:** Resultados de velocidades de reacción iniciales  $r^0_{ES-TE}$ ,  $r^{0*}_{ES-TE}$  y  $TOF_{TE}$  y  $DES_{TE}$  obtenidos para los catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducidos a 673 K.

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r^0_{ES-TE}$ [mol/g <sub>cat</sub> min]	$r^{0*}_{ES-TE}$ [mol/ At Met sup min]	$TOF_{TE}$ (s <sup>-1</sup> )	$DES_{TE}$
<b>PdCIAI0,35-673</b>	673	0,01270	1,74E-21	17,49	0,388
<b>PdNAI0,35-673</b>	673	0,00830	1,97E-21	19,76	0,318
<b>PtCIAI0,35-673</b>	673	0,00380	9,34E-22	9,37	0,314
<b>RhCIAI0,35-673</b>	673	0,00080	1,84E-22	1,85	0,080
<b>RuCIAI0,35-673</b>	673	0,00000	0,00E-00	0,00	0,000

De los resultados hasta ahora presentados se puede concluir que los catalizadores de Pd son los que presentan mejores cualidades de sulforresistencia al tiofeno siendo el catalizador preparado a partir de PdCl<sub>2</sub> el mejor de todos; por este mismo motivo se decidieron realizar algunas experiencias variando la concentración de tiofeno y la temperatura de reducción de los catalizadores de paladio.

En los catalizadores de Pd se decidió elevar la concentración de tiofeno a 600 ppm y utilizar temperaturas de reducción de 673 y 358 K para el catalizador más sulforresistente (PdClAl<sub>0,35</sub>). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura V.22 y en la Tabla V.10.



**Figura V.22:** Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno para los catalizadores 0,35% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducidos a diferentes temperaturas y conteniendo 300 y 600 ppm de tiofeno.

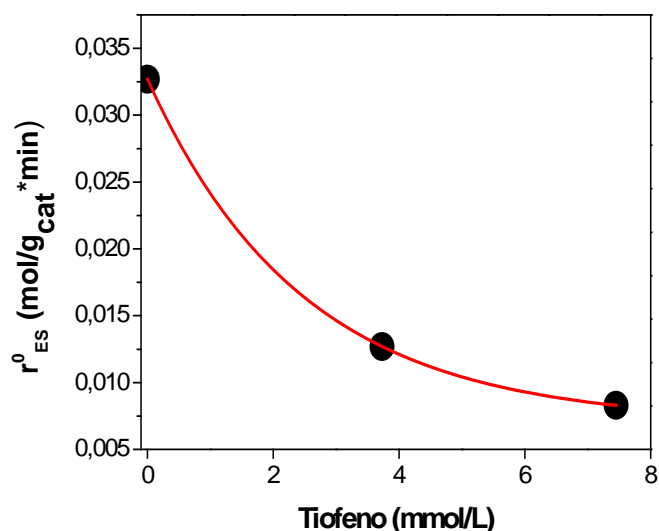
De los resultados obtenidos para los catalizadores de Pd se observa que aquellos catalizadores preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> presentan, a igualdad de concentración de tiofeno mejores resultados de sulforresistencia como resultado del análisis de los valores de DES<sub>TE</sub>, mostrados en la Tabla V.10, que los catalizadores preparados a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Otro comportamiento que se destaca de los resultados obtenidos es que la sulforresistencia en los catalizadores PdClAl<sub>0,35</sub> disminuyó levemente cuando se incremento la temperatura de reducción.

**Tabla V.10:** Resultados de velocidades de reacción iniciales  $r_{ES-TE}^0$ ,  $r_{ES-TE}^{0*}$  y  $TOF_{TE}$  y  $DES_{TE}$  obtenidos de las experiencias con 300 y 600 ppm en tiofeno para los catalizadores 0,35% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducidos a 673y 358 K.

Catalizador	Temp. Red. [K]	Tiofeno (ppm)	$r_{ES-TE}^0$ [mol/g <sub>cat</sub> min]	$r_{ES-TE}^{0*}$ [mol/ At Met sup min]	TOF (s <sup>-1</sup> )	DES <sub>TE</sub>
PdCIAI0,35-673	673	300	0,01270	1,74E-21	17,49	0,388
PdCIAI0,35-358	358	300	0,01150	1,32E-21	13,30	0,409
PdCIAI0,35-673	673	600	0,00830	1,14E-21	11,43	0,254
PdCIAI0,35-358	358	600	0,00730	1,07E-21	10,79	0,260
PdNAI0,35-673	673	300	0,00830	1,97E-21	19,76	0,318
PdNAI0,35-673	673	600	0,00530	1,26E-21	12,62	0,204

Para observar mejor el comportamiento de los catalizadores con la concentración de tiofeno, se graficó la velocidad de reacción inicial de estireno ( $r_{ES}^0$ ) en función de la concentración de tiofeno. Se observa en la Figura V.23 que la desactivación procede siguiendo la forma de una función exponencial decreciente; este mismo comportamiento fue reportado por otros autores<sup>[15,69]</sup> en el envenenamiento de catalizadores comerciales de Pd y Pt por tiofeno.



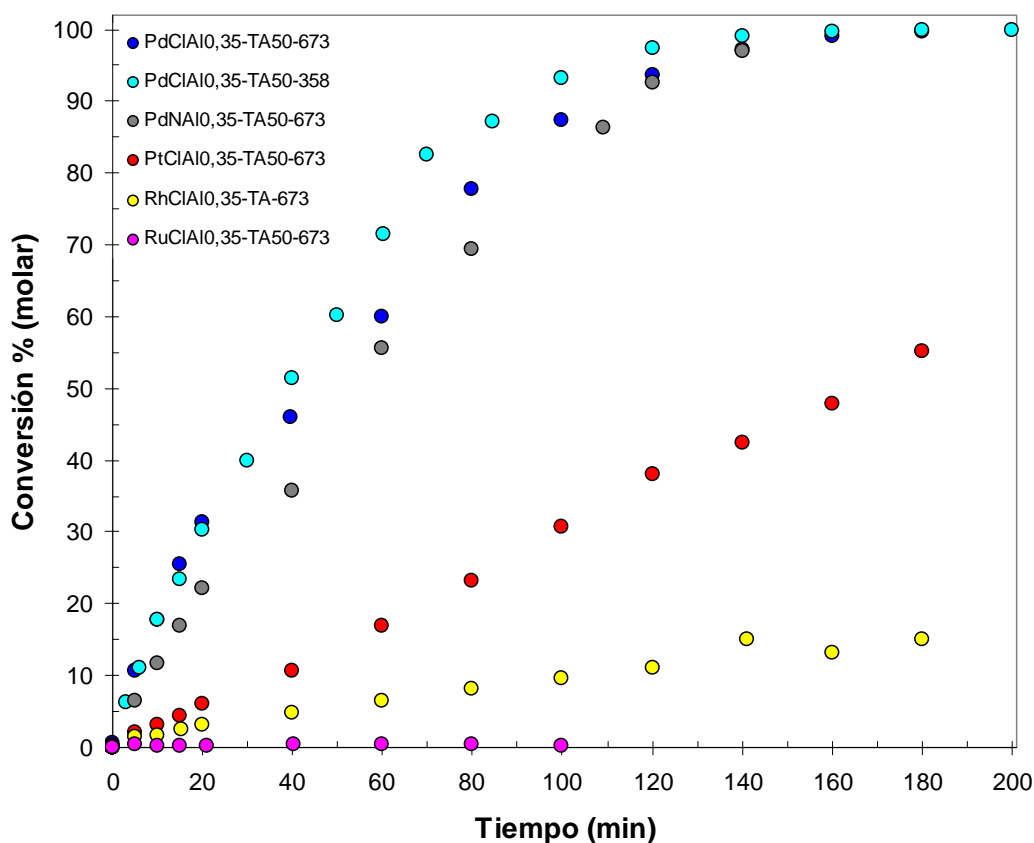
**Figura V.23:** Velocidad de reacción inicial en función de la concentración de tiofeno en el reactor.

### V.3.1.2. Envenenamiento con tiofano en catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

El tiofano, al igual que el tiofeno, se encuentra en las corrientes provenientes del craqueo de los cortes de petróleo, pero en menor cantidad. Para la realización de las

experiencias de hidrogenación de estireno en presencia de tiofano se decidió utilizar 50 ppm del mismo, concentración acorde a la que se pueden encontrar en las corrientes de cortes de petróleo utilizadas en los procesos industriales.

Los resultados obtenidos para esta serie experimental de conversión en función del tiempo se presentan en la Figura V.24, mientras que en la Tabla V.11 los valores de velocidad de reacción inicial ( $r_{TE-TA}^0$ ), la actividad por sitio metálico expuesto ( $r_{ES-TA}^{0*}$  y  $TOF_{TA}$ ) y el grado de desactivación ( $DES_{TA}$ ).



**Figura V.24:** Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenido para los catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reducidos a 673 K, conteniendo 50 ppm de tiofano

De los resultado de la Tabla V.11 se puede observar que el orden de actividad por sitio activo es el mismo que el hallado en las experiencias de envenenamiento con tiofeno, el que corresponde a Pd > Pt > Rh > Ru.

**Tabla V.11:** Resultados de velocidades de reacción iniciales  $r_{ES-TA}^0$ ,  $r_{ES-TA}^{0*}$  y  $TOF_{TA}$  y  $DES_{TA}$  obtenidos para los catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r_{ES-TA}^0$ [mol/g <sub>cat</sub> min]	$r_{ES-TA}^{0*}$ [mol/ At Met sup min]	$TOF_{TA}$ (s <sup>-1</sup> )	$DES_{TA}$
<b>PdCIAI0,35-673</b>	673	0,0135	1,85E-21	18,59	0,413
<b>PdCIAI0,35-358</b>	358	0,0130	1,91E-21	19,21	0,463
<b>PdNAI0,35-673</b>	673	0,0078	1,73E-21	17,38	0,299
<b>PtCIAI0,35-673</b>	673	0,0027	6,63E-22	6,66	0,223
<b>RhCIAI0,35-673</b>	673	0,0007	1,61E-22	1,62	0,070
<b>RuCIAI0,35-673</b>	673	0,0000	0,00E+00	0,00	0,000

En la tabla V.11 también se puede observar que los catalizadores PdCIAI0,35 son más sulfurresistente al tiofano que el catalizador PdNAI0,35; además, el catalizador PdCIAI0,35 disminuye su capacidad de sulfurresistencia a medida que aumenta la temperatura de reducción. Este mismo comportamiento fue observado anteriormente en las experiencias de envenenamiento con tiofeno para los catalizadores de Pd.

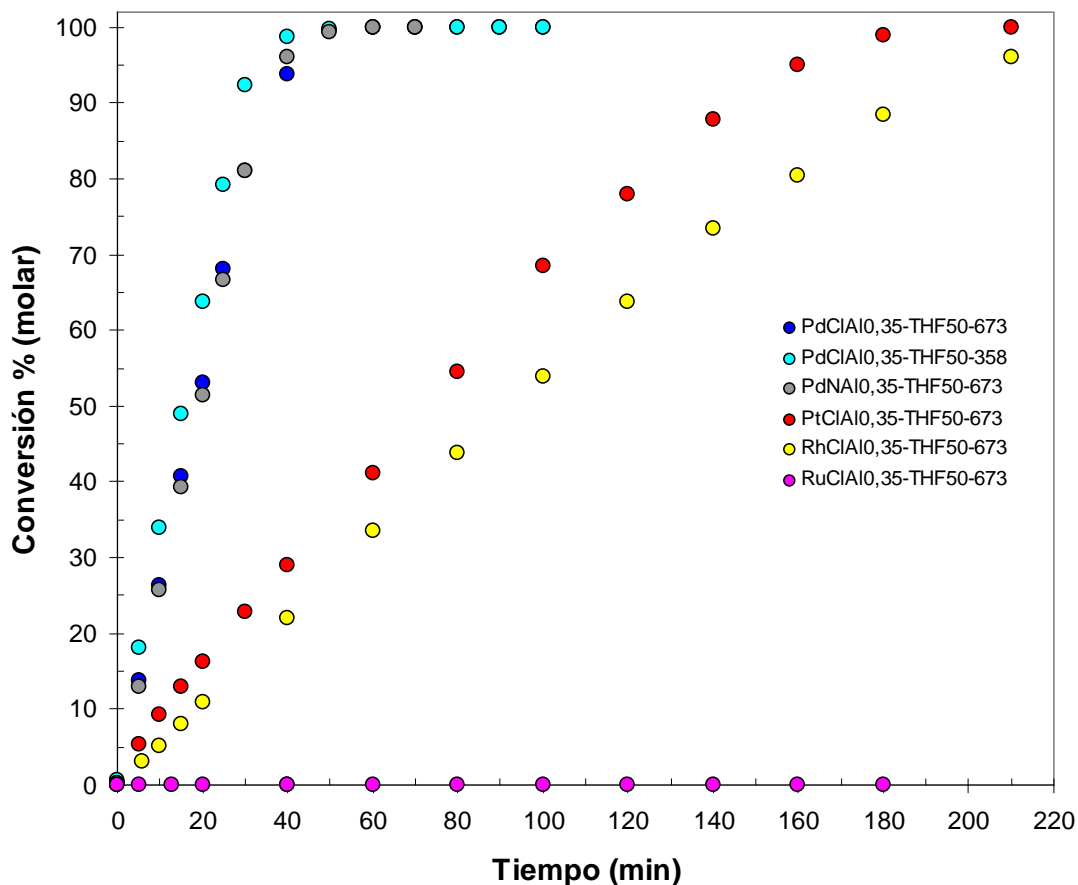
Comparando los valores obtenidos de  $r_{ES-TE}^0$  y  $r_{ES-TA}^0$  para todos los catalizadores, se puede observar un efecto envenenante mucho más fuerte para el tiofano que para el tiofeno.

### V.3.1.3. Envenenamiento con tetrahidrofurano en catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Con el objeto de obtener información adicional sobre el mecanismo de envenenamiento del tiofano se realizaron experiencias con THF, debido a la similitud de su estructura molecular con el tiofano, pero en lugar de un átomo de S posee uno de O de mayor electronegatividad. Por estas razones se utilizó al igual que en las experiencias con tiofano concentraciones de 50 ppm en THF.



En la Figura V.25 y en la Tabla V.12 se presentan todos los resultados obtenidos para los catalizadores en presencia de THF.



**Figura V.25:** Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenido para los catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reducidos a 673 K, conteniendo 50 ppm de THF.

**Tabla V.12:** Resultados de velocidades de reacción iniciales  $r_{ES-THF}^0$ ,  $r_{ES-THF}^{0*}$  y  $TOF_{THF}$  y  $DES_{THF}$  obtenidos para los catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r_{ES-THF}^0$ [mol/g <sub>cat</sub> min]	$r_{ES-THF}^{0*}$ [mol/ At Met sup min]	$TOF_{THF}$ (s <sup>-1</sup> )	$DES_{THF}$
PdCIAI0,35-673	673	0,0285	3,91E-21	39,24	0,872
PdCIAI0,35-358	358	0,0234	3,44E-21	34,58	0,818
PdNAI0,35-673	673	0,0233	5,53E-21	55,48	0,893
PtCIAI0,35-673	673	0,0058	1,43E-21	14,31	0,235
RhCIAI0,35-673	673	0,0048	1,10E-21	11,09	0,397
RuCIAI0,35-673	673	0,0000	0,00E-21	0,00	0,000

Comparando los resultados de las experiencias con THF con los resultados de las experiencias sin agregado de compuestos envenenantes, se observa que el agregado de THF afecta en menor manera los catalizadores de Pd en comparación a los demás metales.

### ***V.3.2. Experiencias de envenenamiento utilizando catalizadores en pellets***

En esta sección se estudiará el comportamiento de los catalizadores en forma de pellets al envenenamiento con compuestos sulfurados. Este estudio nos permitirá discernir cual es el mejor metal en términos de actividad, selectividad y sulforresistencia.

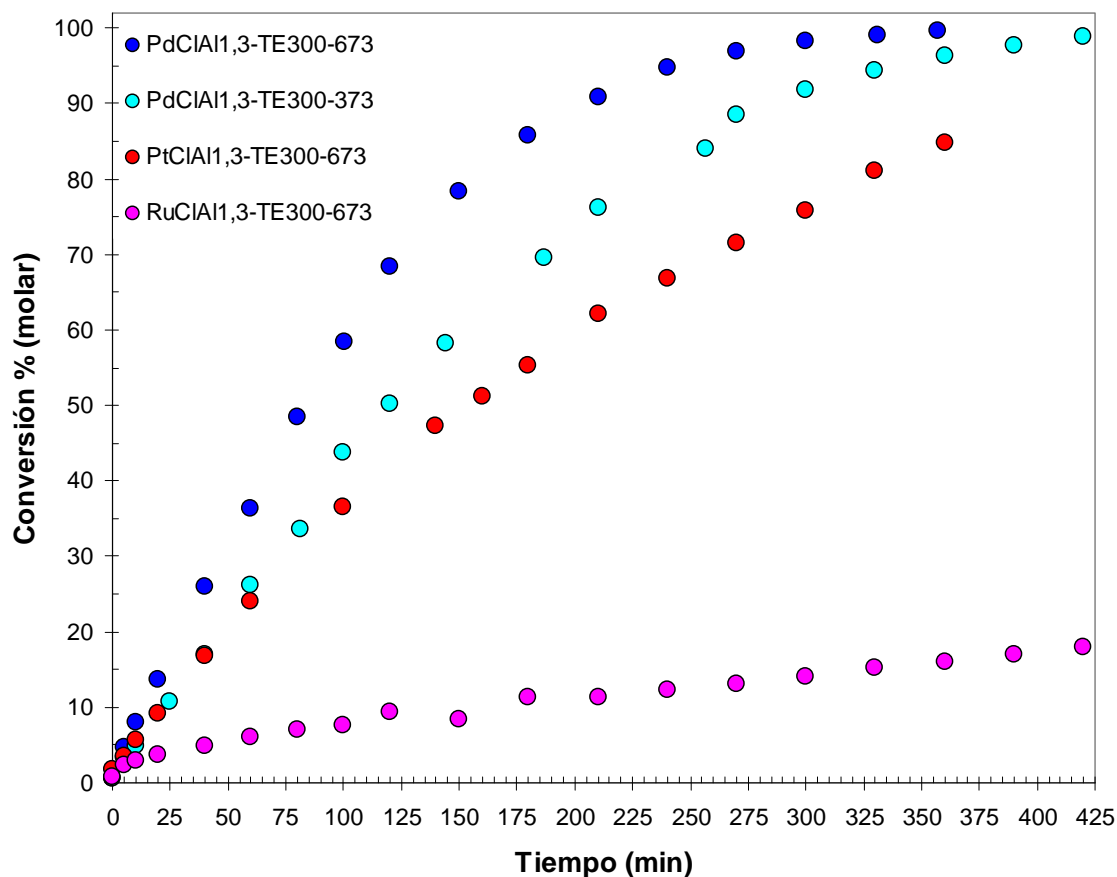
Los estudios realizados sobre los catalizadores en forma de pellets, aportarán información adicional sobre si la forma de la partícula modifica el comportamiento de los metales ante los agentes envenenantes.

Los condiciones utilizadas para la realización de experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en presencia de agentes envenenantes, fueron las mismas que las empleadas en las experiencias de hidrogenación de estireno en catalizadores en forma de pellets.

#### ***V.3.2.1. Experiencias de envenenamiento con tiofeno utilizando catalizadores calcinados en pellets soportados sobre $Al_2O_3$***

Todos los resultados experimentales aquí presentados fueron obtenidos con la presencia de 300 ppm de tiofeno en la mezcla reactiva contenida en el reactor.

La Figura V.26 y Tabla V.13 corresponden a los resultados obtenidos para los catalizadores en pellets de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinados.



**Figura V.26:** Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenidos para los catalizadores calcinados en pellets  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conteniendo 300 ppm de tiofeno.

En la Figura V.26 se aprecia que los catalizadores de Pd son los que mantuvieron mayores niveles de conversión en función del tiempo ante la presencia de tiofeno, siguiéndoles en orden decreciente Pt y Ru

Un comportamiento interesante se observa en los catalizadores de Pd al analizar el factor de  $\text{DES}_{\text{TE}}$ , presentado en la Tabla V.13, donde se aprecia que los catalizadores de Pd fueron notablemente menos afectados que los de Pt y Ru.

**Tabla V.13:** Resultados de velocidades de reacción iniciales  $r_{ES-TE}^0$ ,  $r_{ES-TE}^{0*}$  y  $TOF_{TE}$  y  $DES_{TE}$  obtenidos de las experiencias con 300 en tiofeno para los catalizadores calcinados en pellets de  $Al_2O_3$ .

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r_{ES-TE}^0$ [mol/gcat min]	$DES_{TE}$
PdCIA1,3-673	673	0,0019	0,678
PdCIA1,3-358	358	0,0012	1,000
PtCIA1,3-673	673	0,0010	0,454
RuCIA1,3-673	673	0,0001	0,125

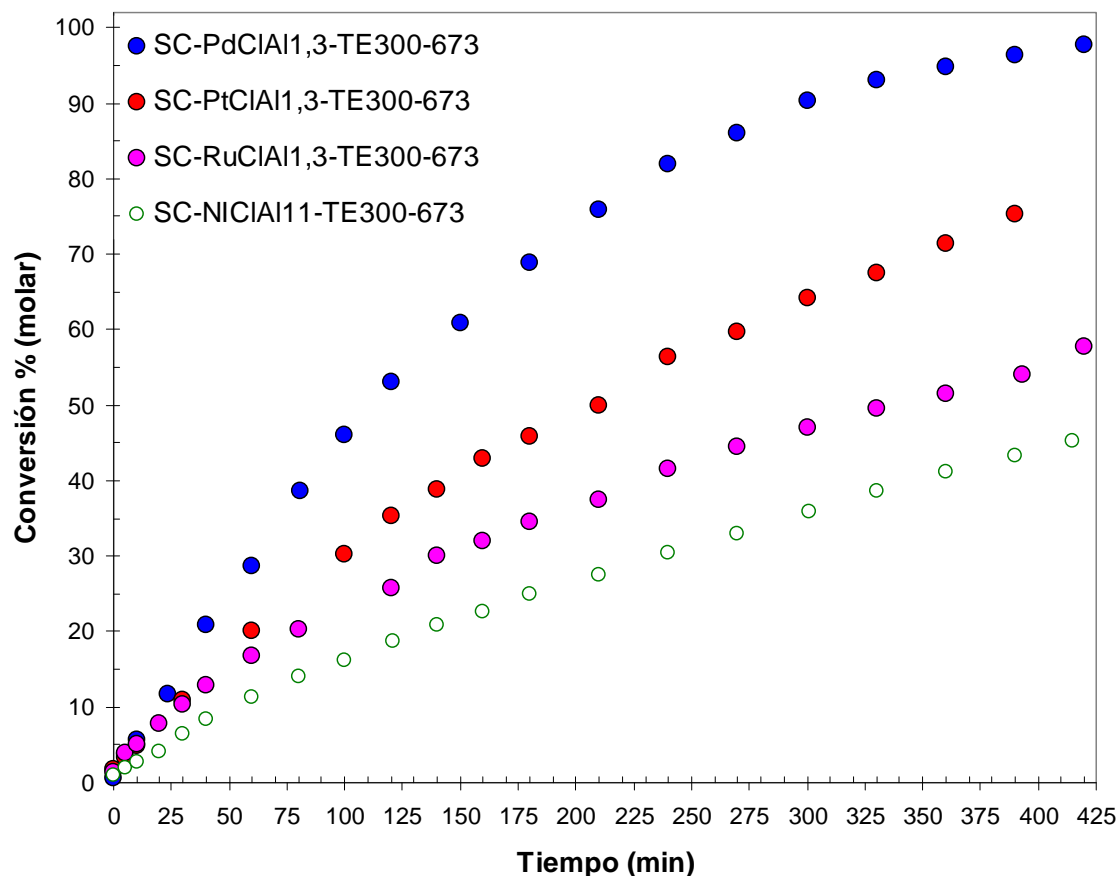
### V.3.2.2. Experiencias de envenenamiento con tiofeno utilizando catalizadores sin calcinar en pellets soportados sobre $Al_2O_3$

Las condiciones empleadas en las experiencias de envenenamiento con tiofeno de los catalizadores en pellets sin calcinar fueron las mismas que las empleadas en la experiencia descrita anteriormente de los catalizadores en pellets calcinados.

Los resultados de conversión de estireno en función del tiempo se muestran en la Figura V.27, mientras que los valores de  $r_{ES-TE}^0$  y  $DES_{TE}$  se presentan en la Tabla V.14.

Los resultados obtenidos muestran el mismo orden en los metales para la velocidad de reacción inicial en las experiencias de envenenamiento con tiofeno que los catalizadores calcinados en pellets soportados sobre  $Al_2O_3$ , el cual corresponde en orden decreciente a Pd, Pt, Ru agregándose en este orden el Ni.

Es interesante observar que el catalizador de Ni a pesar de poseer una diferencia notable de masa metálica con los demás catalizadores (11% w) presenta el valor mas bajo de  $DES_{TE}$  de toda la serie.



**Figura V.27:** Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenidos para los catalizadores sin calcinar en pellets  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , conteniendo 300 ppm de tiofeno.

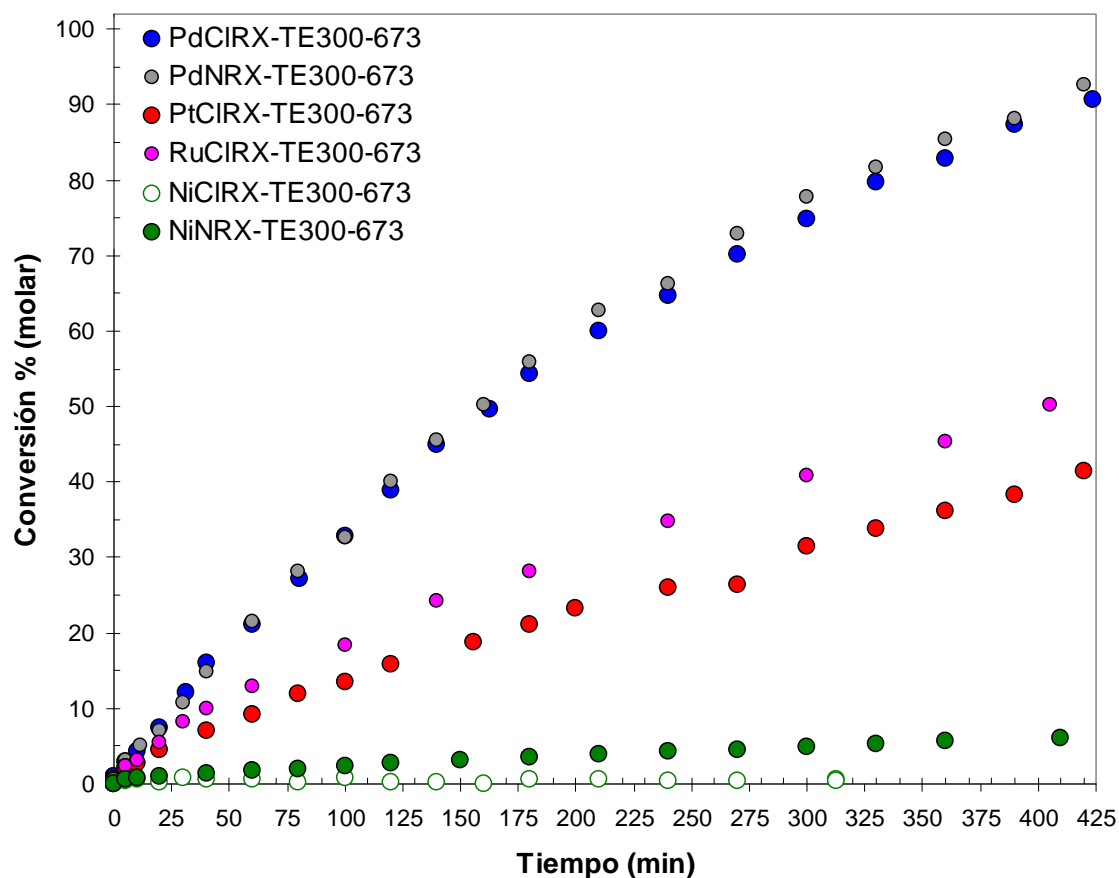
**Tabla V.14:** Resultados de velocidades de reacción iniciales  $r^{\circ}_{\text{ES-TE}}$ , y  $\text{DES}_{\text{TE}}$  obtenidos de las experiencias con 300 en tiofeno para los catalizadores sin calcinar en pellets de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r^{\circ}_{\text{ES-TE}}$ [mol/g <sub>cat</sub> min]	$\text{DES}_{\text{TE}}$
SC-PdCIAI1,3-673	673	0,0014	0,737
SC-PtCIAI1,3-673	673	0,0008	0,363
SC-RuCIAI1,3-673	673	0,0006	0,461
SC-NiCIAI11,5-674	673	0,0004	0,444

### V.3.2.3. Experiencias de envenenamiento con tiofeno utilizando catalizadores sin calcinar en pellets soportados sobre carbón RX3

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores en pellets elaborados con carbón RX3. Las condiciones de operación y procedimientos fueron los mismos que los utilizados durante las experiencias de envenenamiento con tiofeno de los catalizadores en pellets elaborados con  $Al_2O_3$ .

De los resultados de conversión de estireno en función del tiempo presentados en Figura V.28 y de los valores de  $r_{ES-TE}^0$  y  $DES_{TE}$  de la Tabla V.15, se puede observar que los catalizadores de Pd siguen siendo los más activos, manteniéndose el orden de conversión hallado para esta misma serie de catalizadores pero sin tiofeno el cual es: Pd > Ru > Pt > Ni.



**Figura V.28:** Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenidos para los catalizadores en pellets de carbón RX3 conteniendo 300 ppm de tiofeno.

**Tabla V.15:** Resultados de velocidades de reacción iniciales  $r_{ES-TE}^0$ ,  $r_{ES-TE}^{0*}$  y  $TOF_{TE}$  y  $DES_{TE}$  obtenidos de las experiencias con 300 en tiofeno para los catalizadores en pellets de carbón RX3.

<b>Catalizador</b>	<b>Temp. Red.</b> <b>[K]</b>	<b><math>r_{ES-TE}^0</math></b> <b>[mol/g<sub>cat</sub> min]</b>	<b><math>DES_{TE}</math></b>
<b>PdCIRX-673</b>	673	0,0010	0,714
<b>PdNRX-673</b>	673	0,0010	0,769
<b>PtCIRX-673</b>	673	0,0005	0,714
<b>RuCIRX-673</b>	673	0,0007	0,636
<b>NiCIRX-673</b>	673	0,0000	0,000
<b>NiNRX-673</b>	673	0,00004	0,080

En esta serie de los catalizadores soportado sobre carbón se puede observar que los catalizadores de Ni a pesar de sus elevadas concentraciones metálicas poseen una notoria menor sulforresistencia.

### ***V.3.3. Estudio del comportamiento de los catalizadores de paladio al envenenamiento con tiofeno y tiofano***

De todos los resultados de hidrogenación de estireno y resistencia al envenenamiento de los sitios metálicos activos por la presencia de compuestos sulfurados presentados hasta esta instancia, se puede concluir rápidamente que independientemente de la carga metálica y del soporte, los catalizadores a base de paladio son los más activos en la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno y más sulforresistentes ante la presencia de tiofeno y de tiofano. Por este motivo se decidió intensificar el estudio sobre estos catalizadores, para poder comprender mejor los mecanismos que hacen que los catalizadores de Pd sean mejores en ambos casos.

Para el estudio del comportamiento del Pd a la sulforresistencia utilizaron los catalizadores en pellets molidos con carga metálica superior al 1% w, de manera de estar en control químico durante la el desarrollo de la reacciones.

En esta sección se estudiará el efecto en las propiedades de sulforresistencia de: la sal precursora empleada en la preparación de los catalizadores, el tratamiento de calcinación, la temperatura de reducción y la naturaleza del soporte catalítico.

Primeramente se presentarán los resultados obtenidos con el agregado de tiofeno y a continuación los resultados obtenidos para el tiofano.

#### ***V.3.3.1. Efecto del tiofeno en la hidrogenación de estireno sobre catalizadores de Pd***

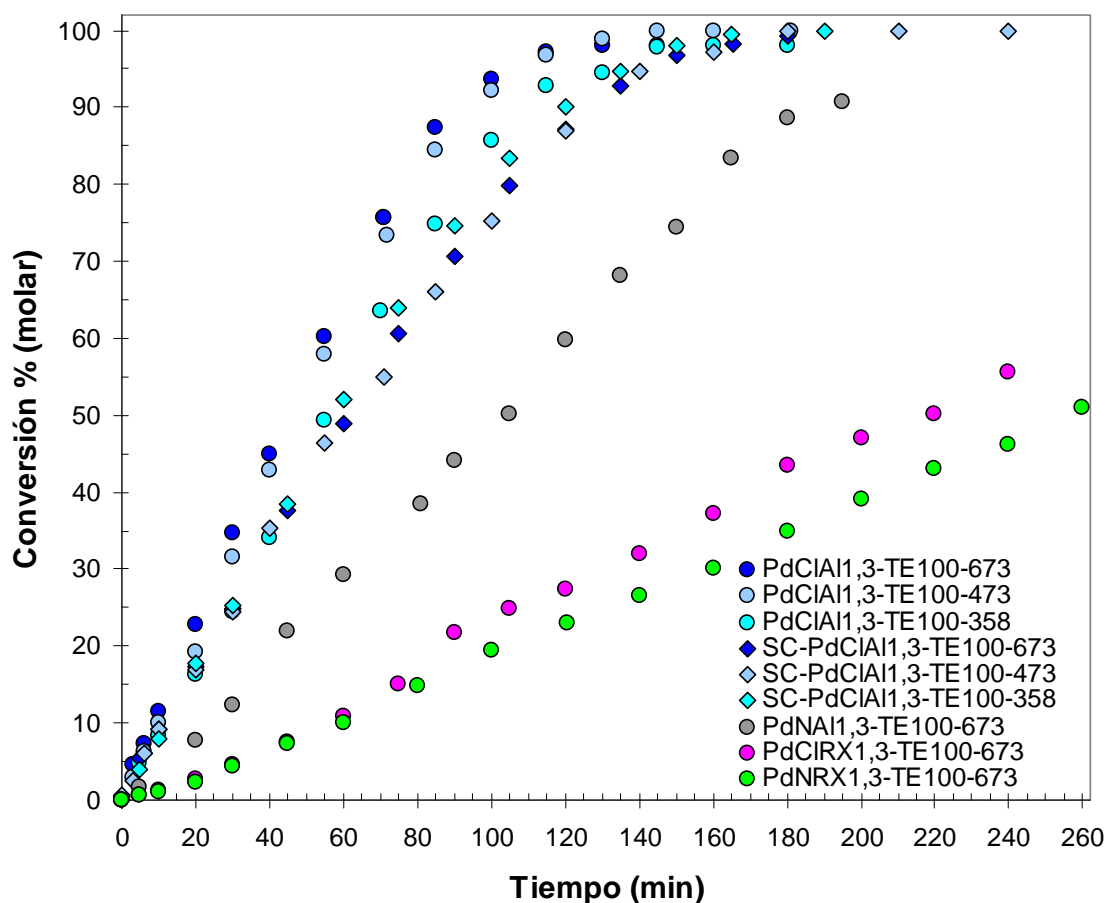
Las experiencias del estudio del comportamiento de los catalizadores de Pd ante la presencia de tiofeno se realizaron con los catalizadores molidos en las mismas condiciones



que en las experiencias realizadas con los catalizadores molidos soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y carbón RX3, pero con el agregado de 100 ppm de tiofeno a la mezcla de reacción.

En esta sección se estudiará el efecto del tratamiento de calcinación la temperatura de reducción y la naturaleza del soporte.

En la Figura V.29 presentan los resultados de conversión en función del tiempo obtenidos para los catalizadores preparados a partir de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{PdCl}_2$ , utilizando como soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y carbón RX3.



**Figura V.29:** Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenidos para los catalizadores de Pd molidos, conteniendo 100 ppm de tiofeno.

En la Figura V.29 se observa que los catalizadores  $\text{PdCIA11,3}$  presentan los mayores valores de conversión que los demás catalizadores en el periodo comprendido de 0 a 120 min. Dentro de esta serie, los catalizadores reducidos a 473 y 673 K presentan el mismo

comportamiento y el catalizador reducido a 358 K valores de conversión un poco inferiores. En los catalizadores calcinados, el PdNAI-673 presentó valores de conversión en función del tiempo muchos menores. En la serie de los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin calcinar preparados a partir de PdCl<sub>2</sub>, se puede observar que el catalizador reducido a 358 K presenta valores ligeramente superiores de conversión, a igualdad de tiempo, con respecto a los reducidos a 473 y 673 K.

Los catalizadores de Pd soportados sobre carbón RX3 junto al catalizador PdNAI-673 son los que dieron menores valores de conversión en función del tiempo, donde la muestra PdCIRX presentó valores de  $r_{ES-TE}^0$  un poco superiores al PdNRX.

En la Tabla V.16 se presentan los resultados de  $r_{ES-TE}^0$ ,  $r_{ES-TE}^{0*}$ , TOF<sub>TE</sub> y DES<sub>TE</sub> obtenidos en esta serie de catalizadores.

**Tabla V.16:** Resultados de velocidades de reacción iniciales  $r_{ES-TE}^0$ ,  $r_{ES-TE}^{0*}$  y TOF<sub>TE</sub> y DES<sub>TE</sub> obtenidos de las experiencias con 100 ppm en tiofeno, para los catalizadores en polvo de Pd.

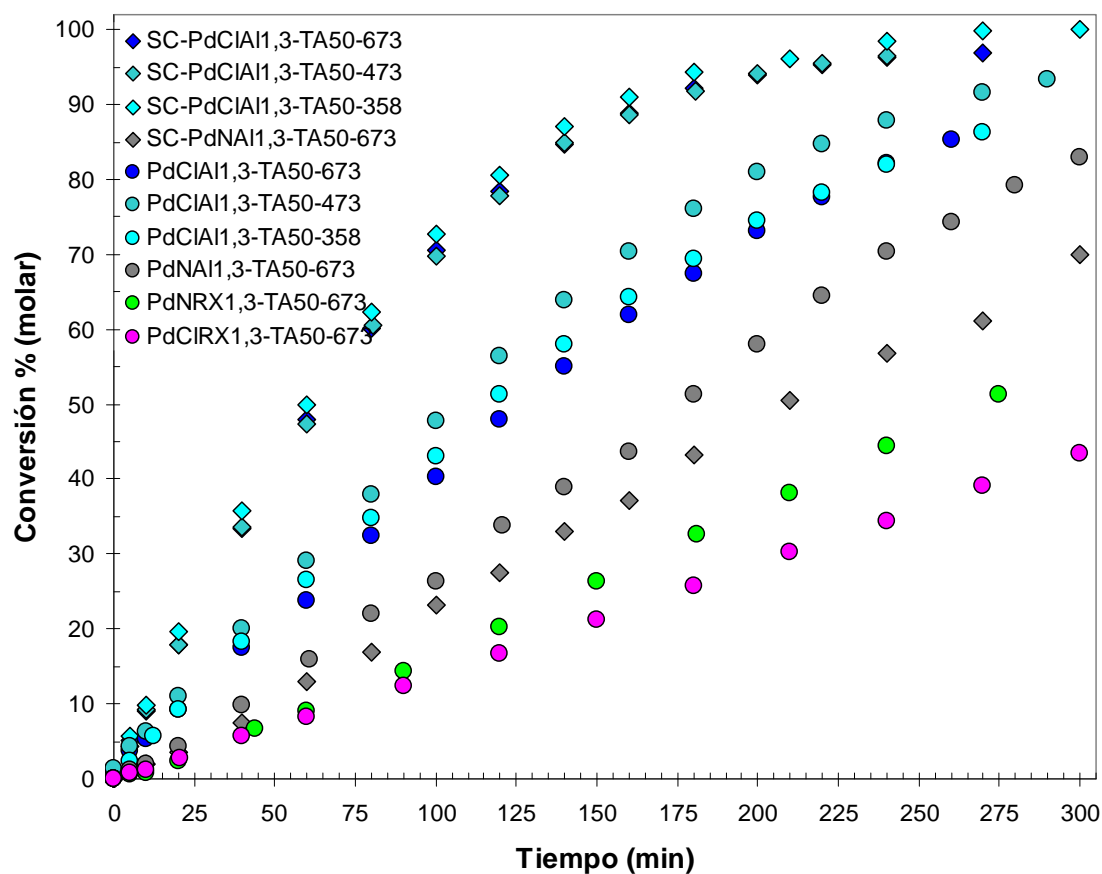
Catalizador	Temp. Red. [K]	$r_{ES-TE}^0$ [mol/g <sub>cat</sub> min]	$r_{ES-TE}^{0*}$ [mol/ At Met sup min]	TOF <sub>TE</sub> (s <sup>-1</sup> )	DES <sub>TE</sub>
PdCIAI1,3-673	673	0,0915	2,74E-21	27,46	0,385
PdCIAI1,3-473	473	0,0896	2,84E-21	28,54	0,390
PdCIAI1,3-358	358	0,0734	2,03E-21	20,37	0,402
PdNAI1,3-673	673	0,0341	2,61E-21	26,19	0,251
SC-PdCIAI1,3-673	673	0,0693	5,22E-21	57,71	0,588
SC-PdCIAI1,3-473	473	0,0650	4,43E-21	48,62	0,584
SC-PdCIAI1,3-358	358	0,0702	2,15E-21	21,18	0,663
PdCIRX1,3-673	673	0,0112	3,09E-21	31,04	0,489
PdNRX1,3-673	673	0,0094	2,86E-21	28,68	0,329

En esta serie de experiencias utilizando tiofeno como agente envenenante, se puede observar que los catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin calcinar preparados a partir del precursor PdCl<sub>2</sub> son los que presentan mejores cualidades de sulforresistencia.

### V.3.3.2 Efecto del tiofano en la hidrogenación de estireno sobre catalizadores de Pd

Las experiencias del estudio del comportamiento de los catalizadores de Pd ante la presencia de tiofano fueron realizadas en las mismas condiciones que las experiencias con tiofeno presentadas anteriormente, siendo la concentración de agente envenenante 50 ppm.

En la Tabla V.30 se muestran los resultados de conversión de estireno en función del tiempo obtenidos.



**Figura V.30:** Resultados de las experiencias de hidrogenación de estireno obtenidos para los catalizadores de Pd molidos, conteniendo 50 ppm de tiofano.

En la Tabla V.17 se presentan los resultados de  $r_{ES-TE}^0$ ,  $r_{ES-TE}^{0*}$ ,  $TOF_{TE}$  y  $DES_{TE}$  obtenidos en esta serie de catalizadores.

En los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado y sin calcinar preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> se observa el mismo comportamiento de disminución de la sulforresistencia con el aumento

de la temperatura de reducción donde, claramente en ambas series, los catalizadores reducidos a 358 K son los que poseen un valor de  $DES_{TA}$  más alto.

Los catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, independiente de si fueron calcinados o no, presentan los mismos valores de  $DES_{TA}$ , dejando en evidencia claramente que el precursor y el tratamiento de calcinación juegan un rol importante al momento de diseñar un catalizador con buenas cualidades de sulforresistencia.

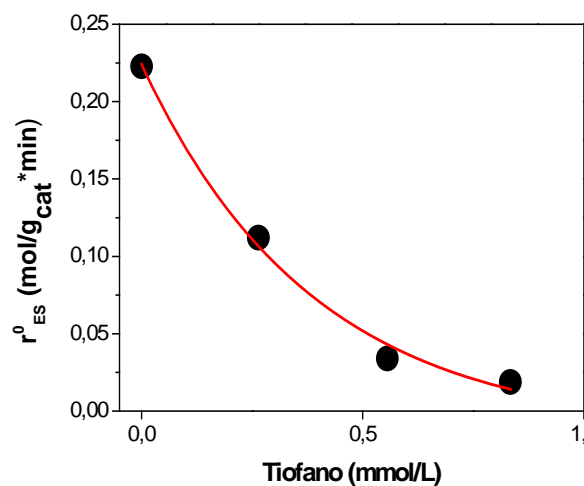
**Tabla V.17:** Resultados de velocidades de reacción inicial  $r_{ES-TA}^0$ ,  $r_{ES-TA}^{0*}$  y  $TOF_{TA}$  y  $DES_{TA}$  obtenidos de las experiencias con 50 ppm en tiofano, para los catalizadores molidos de Pd.

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r_{ES-TA}^0$ [mol/g <sub>cat</sub> min]	$r_{ES-TA}^{0*}$ [mol/ At Met sup min]	$TOF_{TA}$ (s <sup>-1</sup> )	$DES_{TA}$
PdCIAI1,3-673	673	0,0360	4,57E-22	10,18	0,152
PdCIAI1,3-473	473	0,0387	5,22E-22	12,33	0,170
PdCIAI1,3-358	358	0,0381	5,14E-22	10,68	0,207
PdNAI1,3-673	673	0,0207	2,84E-22	15,90	0,153
SC-PdCIAI1,3-673	673	0,0720	9,71E-22	54,46	0,609
SC-PdCIAI1,3-473	473	0,0717	9,67E-22	49,03	0,706
SC-PdCIAI1,3-358	358	0,0748	1,01E-21	22,96	0,740
SC-PdNAI1,3-673	673	0,0153	2,10E-22	15,03	0,154
PdCIRX1,3-673	673	0,0113	3,12E-21	31,32	0,493
PdNRX1,3-673	673	0,0136	2,36E-21	41,49	0,475

Los catalizadores de Pd/carbón independiente del precursor utilizado para prepararlos, presentaron valores de  $DES_{TA}$  muy próximos entre si

En esta serie experimental utilizando tiofano como agente envenenante, se obtuvo (al igual que en las experiencias con tiofeno), que los catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin calcinar preparados a partir del precursor PdCl<sub>2</sub> son los que presentan mejores cualidades de sulforresistencia.

En la Figura V.31 se presentan los resultados de  $r_{ES-TA}^0$  obtenidos para el catalizador PdClA11,3-673 a diferentes concentraciones de tiofano. En esta gráfica al igual que las experiencias de desactivación realizadas con diferentes concentraciones de tiofeno se puede observar un comportamiento exponencial decreciente de la actividad catalítica con el aumento de la concentración de tiofano en la solución de reacción.



**Figura V.31:** Velocidad de reacción inicial en función de la concentración de tiofano en el reactor.

### ***V.3.4. Discusión de los resultados de envenenamiento de los catalizadores obtenidos en la hidrogenación de estireno***

#### ***V.3.4.1. Discusión del envenenamiento en catalizadores 0,35 M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***

En la serie de catalizadores 0,35% M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analizando el grado de desactivación (DES), se encontró que los catalizadores elaborados a base de Pd son los catalizadores más resistentes al envenenamiento para los compuestos sulfurados (tiofeno y tiofano) que los catalizadores de Pt, Rh y Ru, donde el tiofano tiene un poder desactivante sobre los distintos catalizadores superior al tiofeno.

Cuando el agente envenenante utilizado fue tetrahidrofurano los catalizadores de Pd nuevamente fueron los más resistentes, inclusive la actividad catalítica de los mismos fue muy poco afectada por la presencia del THF (inferior en comparación que para su homólogo sulfurado). En cambio en los demás metales (Pt, Rh y Ru) el agregado de THF en la mezcla de reacción tiene un fuerte efecto desactivante en la actividad catalítica de la reacción. Los catalizadores de Ru resultaron ser completamente desactivados por la presencia de tiofeno, tiofano o tetrahidrofurano.

Analizando los resultados obtenidos sobre los catalizadores de Pd, se puede apreciar que independiente del compuesto sulfurado y su concentración. Los catalizadores preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> son más sulforresistentes que los obtenidos a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Otro comportamiento que se apreció en los catalizadores preparados a partir de PdCl<sub>2</sub>, es que los mismos disminuyen su capacidad de sulforresistencia a medida que se incrementó la temperatura de reducción; estos efectos serán analizados con posterioridad, debido a la dificultad de caracterizar los catalizadores con baja carga metálica, establecer un mecanismo

de envenenamiento con los resultados obtenidos en esta serie de catalizadores sería especulativo.

Las discusiones referentes al comportamiento de los catalizadores ante compuestos envenenantes sulfurados se realizará sobre los catalizadores que contienen una carga metálica superior al 1% w, de los cuales se cuenta con amplia información de caracterización.

#### ***V.3.4.2. Discusión del envenenamiento en catalizadores en pellets***

De la misma manera que en la sección de las experiencias sin veneno se realizó el estudio de la reacción de hidrogenación de estireno sobre los catalizadores en forma de pellets pero en presencia de compuestos envenenantes sulfurados.

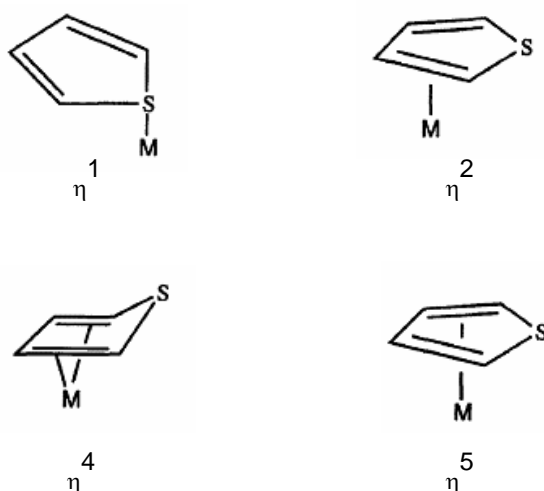
En esta serie experimental, el objetivo fue obtener el comportamiento catalítico en condiciones similares a las que se utilizan para los catalizadores en los procesos industriales. El trabajar con catalizadores en esta forma afecta de forma notoria el comportamiento de los metales ante los venenos. Se observó que tanto en la serie en pellets como en los molidos los catalizadores de Pd fueron los más sulforresistente, quedando en evidencia que los catalizadores de Ni son los peores de todos a pesar de poseer una carga metálica muy superior a los demás, siendo este un fuerte motivo por el que no se extendió el estudio sobre los mismos.

No se realizan mayores comentarios debido a que la forma de distribución del metal en la partícula catalítica puede tener un fuerte efecto en el comportamiento a la desactivación por envenenamiento<sup>[66,67]</sup>, siendo esto merecedor de estudio en futuras líneas de trabajo.

### V.3.4.3. Discusión del envenenamiento en catalizadores 1,35% Pd

En función de los resultados obtenidos en las experiencias de envenenamiento con compuestos sulfurados sobre los catalizadores 0,35% w (mesh 35-80) y los pellets molidos con 1,35% w en metal, se observa que los catalizadores de Pd no solo fueron los más activos sino que también los más resistentes al envenenamiento. Por este motivo se decidió intensificar el estudio de este metal sobre los diversos soportes, precursores y pretratamiento térmicos y sus efectos en la sulforresistencia sobre las reacciones de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno.

Existen diversas discusiones sobre la manera de adsorción del TE sobre las superficies metálicas, sin embargo es comúnmente aceptado que se puede adsorber de manera similar a la observada en la formación de complejos organometálicos de metales de transición<sup>[70-72]</sup>, las cuales son representadas de la siguiente manera:

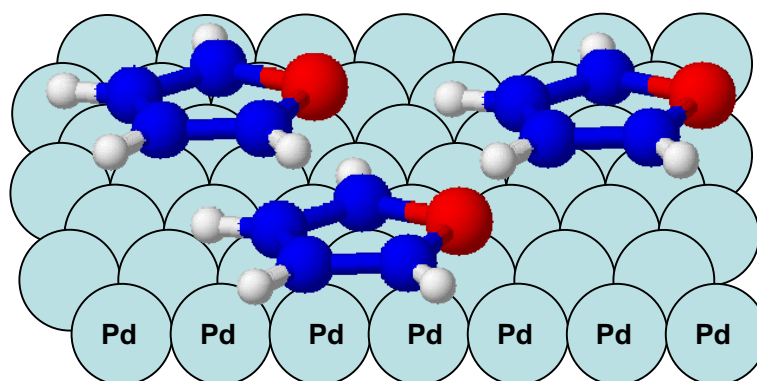


**Figura V.32:** Modos de adsorción del tiofeno observado en metales de transición.



Además se observó que según el grado de cubrimiento, la forma de adsorción del TE puede diferir, a altos cubrimientos se favorece la adsorción  $\eta^1$  y a bajos cubrimientos la tipo  $\eta^5$  [72-74].

La información existente sobre el envenenamiento del TE en reacciones de hidrogenación coinciden en que principalmente la desactivación de los catalizadores ocurre debido a una adsorción de forma planar sobre los sitios metálicos activos Mo, Ru, Cu, Ni, Pt<sup>[28]</sup> y Pd<sup>[75]</sup>, a través de un enlace entre la nube  $\pi$  del compuesto y el metal. Este mecanismo de desactivación ocasiona que una molécula de TE pueda bloquear varios sitios de reacción, como se puede apreciar en la Figura V.33.

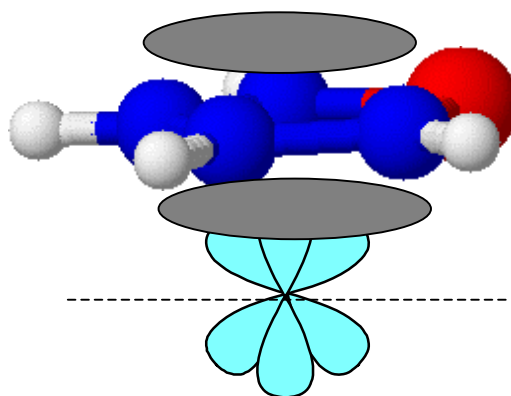


**Figura V.33:** Adsorción planar del TE sobre la superficie metálica de Pd

De los resultados obtenidos para el envenenamiento de TE sobre los catalizadores 1,35% de paladio en condiciones de control químico, se puede establecer que los catalizadores elaborados a partir de PdCl<sub>2</sub> son más sulforresistentes que los elaborados a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Este primer comportamiento se puede justificar en función de los resultados de caracterización obtenidos mediante las técnicas de XPS, FTIR-CO y análisis químico elemental de Cl presente en la muestra, donde claramente la presencia de Cl en los catalizadores reducidos genera la presencia de especies de Pd electrodeficientes (Pd<sup>δ+</sup>).

Asumiendo que la adsorción del TE ocurre de manera planar sobre la superficie catalítica<sup>[28,75]</sup> y que la adsorción ocurre a través de la nube  $\pi$  del TE con el metal<sup>[28]</sup>, se puede explicar que las especies  $\text{Pd}^{\delta+}$  sean más sulforresistente que la  $\text{Pd}^0$ , debido a que como se explicó anteriormente las especies  $\text{Pd}^{\delta+}$  actúan como donadoras de electrones mucho más débiles que el  $\text{Pd}^0$ ; por consiguiente la fuerza de adsorción entre los sitios metálicos y el TE resultará más débil cuanto más electrodeficiente se encuentre el metal.

En trabajos anteriores del grupo y de otros autores, se observó a través de XPS que en los catalizadores usados en reacciones de hidrogenación en presencia de tiofeno, el compuesto sulfurado se adsorbe sobre la superficie catalítica a través del metal que actúa cediendo electrones hacia el S de la molécula orgánica utilizando la nube  $\pi$  de electrones<sup>[76-79]</sup>. En el caso particular del TE, se puede explicar que la nube  $\pi$  esté actuando con un carácter aceptor y no dador como ocurre comúnmente en los compuestos aromáticos, debido a la presencia de un átomo de S involucrado con los electrones del anillo aromático, el que genera un efecto de atracción o deslocalización de los electrones de la nube  $\pi$  ocasionado que puedan actuar como aceptores de electrones. Una representación esquemática de este fenómeno se presenta en la Figura V.34.



**Figura V.34:** Interacción de los orbitales  $d$  del Pd con la nube  $\pi$  del TE

Sin embargo, no se puede descartar que los iones  $\text{Cl}^-$  presentes en las especies  $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$  o sobre el soporte actúen mediante un impedimento estérico repeliendo la adsorción del tiofeno sobre los sitios activos. De esta manera los catalizadores que contienen Cl resultan ser los más sulforresistentes.

Hasta esta instancia se explicó la diferencia de sulforresistencia basados en la presencia de especies  $\text{Pd}^{\delta+}$  y  $\text{Pd}^0$ , generadas a partir de utilizar diferentes precursores ( $\text{PdCl}_2$  y  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) en la preparación de los catalizadores.

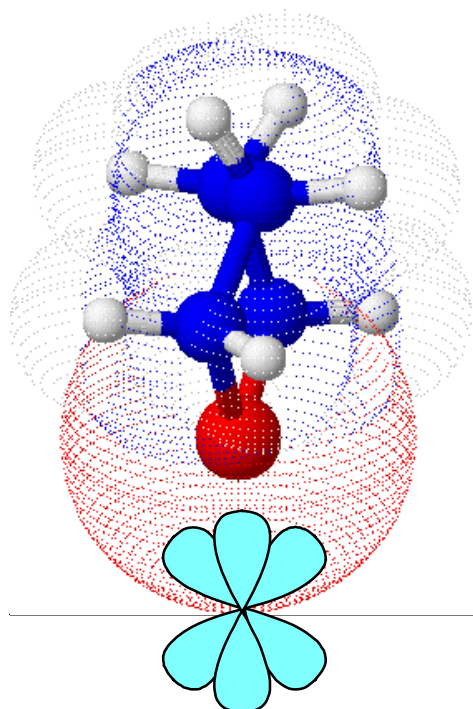
La especie electrodeficiente de Pd ( $\text{Pd}^{\delta+}$ ) se obtuvieron en los catalizadores preparados a partir de  $\text{PdCl}_2$ , sin embargo existe una notable diferencia en las características de sulforresistencia entre los que fueron sometidas al tratamiento de calcinación y los que no, donde los catalizadores que no fueron calcinados son más sulforresistentes que los que si fueron sometidos al tratamiento térmico de calcinación.

La diferencia existente en el comportamiento entre estos catalizadores se puede deber principalmente a las irregularidades presentes sobre la superficie de los cristales metálicos. Existe bibliografía en donde se asegura que los compuestos sulfurados se adsorben preferencialmente sobre los sitios de baja coordinación (kinks, corners y edges) más numerosas en las partículas metálicas chicas<sup>[80-83]</sup>. Este comportamiento de adsorción de los compuestos sulfurados frente a las irregularidades superficiales explicaría la diferencia de actividad entre los catalizadores calcinados y sin calcinar y reducidos a 473 y 673 K, donde los catalizadores sin calcinar claramente son mas sulforresistentes debido a la menor presencia de irregularidades sobre la superficie de los cristales metálicos ocasionado por las partículas de Pd mas grandes como se puede apreciar en los resultados de dispersión (Tabla IV.7) y resultados de FTIR-CO (Figura IV.20, IV.21, IV.23 y IV.24).

Cuando se utilizó TA como agente envenenante, se obtuvo el mismo comportamiento en los catalizadores de Pd que en las experiencias de TE. Es decir que, los catalizadores

preparados a partir de  $\text{PdCl}_2$ , son más sulforresistentes al TA que los preparados a partir de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ . Comparando los resultados de desactivación obtenidos en las experiencias de TE y TA, se puede apreciar que este último posee un mayor efecto de desactivación de la superficie catalítica que el TE, coincidiendo este comportamiento con la bibliografía consultada<sup>[24]</sup>.

El comportamiento de que el TA posea un efecto mayor de envenenamiento que el TE, se puede justificar en el mecanismo de adsorción de estas moléculas sobre el Pd, donde en el TA la adsorción se realiza directamente entre el metal y el átomo del S de la molécula y no a través de la nube  $\pi$  como se explicó que ocurre para el caso del TE. La interacción directa del S con el Pd ocasiona la formación de un fuerte enlace ejemplificado en la Figura V.35, en donde claramente la forma de adsorción es de la forma on-top.



**Figura V.35:** Adsorción on-top entre los átomos de Pd y el azufre del TA

Es ampliamente aceptado que la presencia de especies electrodeficientes ( $\text{M}^{\delta+}$ ), principalmente obtenidas por la interacción del metal (Pt o Pd) con soportes de elevada

acidez<sup>[44,49,80,84-118]</sup> o a través de catalizadores bimetálicos<sup>[81,91,119-126]</sup> son más sulforresistentes debido a que disminuye su carácter dador de electrones generando enlaces más débiles con el S que actúa como un electrófilo. En nuestros catalizadores las especies electrodeficientes de Pd ( $\text{Pd}^{\delta+}$ ) se originan por la presencia de Cl provenientes de la sal precursora y el HCl empleado para acidificar la solución utilizada en la preparación de los mismos.

De todos los catalizadores 1,35% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el que presento las mejores cualidades de sulforresistencia tanto al tiofeno como al tiofano resulto ser el preparado a partir de  $\text{PdCl}_2$ , sin el tratamiento de calcinación y reducido a 358 K denominado muestra SC-PdClAl1,3-358. El fundamento de que la misma posea las mejores cualidades de resistencia a los compuestos sulfurados se debe a que es la muestra donde el Pd se encuentra más electrodeficiente, según los resultados de XPS, además por FTIR-CO se puede deducir que posee pocas irregularidades sobre la superficie metálica (kinks, corners y edges.).

También se analizo el efecto de la naturaleza del precursor utilizado para la preparación de los catalizadores de paladio soportados sobre carbón NORIT RX3. En las experiencias de sulforresistencia no se aprecian marcadas diferencias entre el preparado a partir de  $\text{PdCl}_2$  y el preparado a partir de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , posiblemente esto se deba a que ambos catalizadores se encuentran según los estudios de XPS como  $\text{Pd}^0$  en las condiciones empleadas para la elaboración de las experiencias y no presentan valores muy diferentes de dispersión. No se debe dejar de lado de que los soportes de carbón poseen la cualidad de adsorber fuertemente sobre su superficie compuestos orgánicos, inclusive se estudió la posibilidad de utilizar estos soportes para purificar de las corrientes de hidrocarburos industriales los compuestos sulfurados utilizando sus cualidades de adsorción pero más estudios se deberían realizar para evaluar la influencia de esta propiedad en la sulforresistencia de catalizadores utilizados para reacciones de hidrogenación.

#### V.4. CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup>W.G. Whitman; Chem. & Met. Eng. 29 (1923) 147.
- <sup>2</sup>W.K. Lewis y W.G. Whitman; Ind. Eng. Chem. 16 (1924) 1215.
- <sup>3</sup>E. Brunner; J. Chem. Eng. Data. 30 (1985) 269.
- <sup>4</sup>J.J. Simnick, H.M. Sebastian, H-M. Lin y K-C Chao; J. Chem. Eng. Data. 23 (1978) 339.
- <sup>5</sup>S. Laugier, D. Richon y H. Renon; J. Chem. Eng. Data 25 (1980) 274.
- <sup>6</sup>J. Koschel, A. Pfennig, M. Henschke y H. Hartmann; Enery & Fuel 5 (1991) 729.
- <sup>7</sup>R.V. Chaudhari, R.V. Golap, G. eming y H. Hoffman; J. Chem. Eng. 65 (1987) 774.
- <sup>8</sup>"Chemical Engineer's Handbook", R.H. Perry y D.W. Green, Mcgraw-Hill Inc., 1999.
- <sup>9</sup>Y. Sano, N. Yamaguchi y T. Adachi; J. Chem. Eng. Jpn. 7 (1974) 255.
- <sup>10</sup>E.W. Thiele; Ind. Eng. Chem. 31 (1939) 916.
- <sup>11</sup>Ia.B. Zeldowich; Zhur. Fiz. Khim. 13 (1939) 163.
- <sup>12</sup>"Chemical Reactor Analysis and Design", G.F. Froment y K.B. Bischoff, John Wilwy & Son, Estados Unidos de America, 1990.
- <sup>13</sup>"Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 79). An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis", J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen, Elsevier Science Publishers, Holanda, Cap 7, 1993.
- <sup>14</sup>E. Santasesaria, P. Wilkinson, P. Babini y S. Carrà; Ind. Eng. Chem. Fund. 27 (1988) 780.
- <sup>15</sup>T.A. Nijhuis, F.M. Dautzenberg y J.A. Moulijn; Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 1113.
- <sup>16</sup>Z. Zhou, Z. Cheng, Y. Cao, J. Zhang, D. Yang y W. Yuan; Chem. Eng. Technol. 30 (2007) 105.
- <sup>17</sup>B.A. Whilhite, M.J. McCready y A. Varma; Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 3345.
- <sup>18</sup>S. Authayanun, W. Pothong, D. Saebea, Y. Patcharavorachot y A. Arpornwichanop; J. Ind. Eng. Chem. 14 (2008) 771.
- <sup>19</sup>Z. Karpinski; Adv. Catal. 37 (1990) 45.
- <sup>20</sup>"Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 27). Catalytic Hydrogenation", L. Červený, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Pag 652, 1986.
- <sup>21</sup>Patente US6576586B2; L. Siqin, M. Xiaotang, G. Liu, S. Liamg y X. Zhang. Petrochina (Beijing) (2003).
- <sup>22</sup>A.B. Gaspar, G.R. dos Santos, R. de Souza Costa y M.A.P. da Silva; Cat. Today. 133 (2008) 400.
- <sup>23</sup>Y-M Chen, J-R Chang y J-C Wu; Appl. Cat. 24 (1986) 273.
- <sup>24</sup>"Catalysis Desactivation", J.P. Boitiaux, J. Cosyns y F. Verna (Autores), B. Delmon y G.F. Froment (Eds), Elsevier Science Publishers, Holanda, Pag 105, 1987.
- <sup>25</sup>"Industrial Catalysis", J. Hagen. Wiley-VCH. Darmstad-Alemania, 2006.
- <sup>26</sup>G. Blyholder; J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772.
- <sup>27</sup>N. Sheppard; J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. 38 (1986) 175.
- <sup>28</sup>"Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 70), Poisoning and Promotion in Catalysis Bases on Surface Science Concepts and experiments", M.P. Kiskinova, Elsevier Science Publishers, Holanda, Cap 5, 1992.

- <sup>29</sup>F. Delbecq y P. Sautet; *J. Catal.* 152 (1995) 217.
- <sup>30</sup>"Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbon", G.C. Bond (Autor), M.V. Twigg y M.S. Spenser (Eds), Springer, Estados Unidos de America, Pag 161, 2005.
- <sup>31</sup>R.A. Van Saten y M. Neurock; *Catal. Reviews.* 37 (1995) 629.
- <sup>32</sup>E.M. Stuve y R.J. Madix; *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 105.
- <sup>33</sup>N. Sheppard; *Annu. Rev. Phys. Chem.* 39 (1988) 589.
- <sup>34</sup>N. Vasquez Jr. y R. J. Madix; *J. Catal.* 178 (1998) 234.
- <sup>35</sup>J.C. Bertolini, A. Cassuto, Y. Jugnet, J. Massardier, B. Tardy y G. Tourillon; *Surf. Sci.* 347 (1996) 88.
- <sup>36</sup>D.E. Wilk, C.D. Stanners, Y.R. Shen, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* 280 (1993) 298.
- <sup>37</sup>B.E. Koel, D.A. Blank y E.A. Carter; *J. Mol. Catal. A* 131 (1998) 39.
- <sup>38</sup>R. Gomez, G. Del Angel, C. Damian y G. Corro; *React. Kinet. Catal. Lett.* 11 (1979) 137.
- <sup>39</sup>J. Bandiera y P. Meriavdeau; *React. Kinet. Catal. Lett.* 37 (1988) 373.
- <sup>40</sup>"Studies in Surface Science and Catalysis(Vol 11). Metal-Support and Metal-Additive effects in catalysis", T.M. Tri, J. Massardier, P. Gallezot y B. Imelik (Autores), B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, H. Praliaud, P. Mariaudeau, P. Gallezot, G.A. Martín y J.C. Vedrine (Eds); Elsevier Science Publishers, Holanda, Pag 141-148, 1982.
- <sup>41</sup>"Mechanism of Hydrocarbon Reactions", G. Leitz y J. Volter, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Pag 151-162, 1975.
- <sup>42</sup>J.J. Rooney y G. Webb; *J. Catal.* 3 (1964) 488.
- <sup>43</sup>J.J. Rooney; *J. Mol. Catal.* 31 (1985) 147.
- <sup>44</sup>A. Stanislaus y B.H. Cooper; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1) (1994) 75.
- <sup>45</sup>R.B. Moyes y P.B. Wells; *Adv. Catal.* 23 (1973) 121.
- <sup>46</sup>M. Nagao y Y. Suda; *Langmuir* 5 (1989) 42.
- <sup>47</sup>T.T. Phoung, J. Massardier y P. Gallezot; *J. Catal.* 102 (1986) 456.
- <sup>48</sup>L.L. Sheu, H. Knözinger y W.M.H. Sachtler; *Catal. Lett.* 2 (1989) 129.
- <sup>49</sup>W.M.H. Sachtler y A. Yu. Stakheev; *Catal. Today* 12 (1992) 283.
- <sup>50</sup>E.M. Stuve y R.J. Madix; *Surf. Sci.* 160 (1985) 293.
- <sup>51</sup>M-A- Barteau, J.Q Broughton y D. Menzel; *Appl. Surface. Sci.* 19 (1984) 92.
- <sup>52</sup>M.M. Hills, J.E. Parmeter y W.H. Weinberg; *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4224.
- <sup>53</sup>H. Dannelun, I. Lindstrom y L.-G. Petersson; *Surface. Sci.* 173 (1986) 148.
- <sup>54</sup>L.G. Petersson, H. Dannelun, J. Fogelberg y I. Lundstrom; *Appl. Surface. Sci.* 27 (1986) 275.
- <sup>55</sup>U. Seip, M-C Tsai, J. Ktppers y G. Ertl; *Surface. Sci.* 147 (1984) 65.
- <sup>56</sup>P. Berlowitz, C. Mergiris, J.B. Butt y H.H. Kung; *Langmuir* 1 (1985) 206.
- <sup>57</sup>H. Steininger, H. Ibach y S. Lehwald; *Surface Sci.* 117 (1982) 685.
- <sup>58</sup>R.L. Palmer; *J. Vac. Sci. Technol.* 12 (1975) 1403.
- <sup>59</sup>C. Backx y C.P.M. de Groot; *Surface Sci.* 115 (1982) 382.
- <sup>60</sup>A.G. Burden, J. Grant, J. Martos, R.B. Moyes y P.B. Wells; *Discuss. Faraday Soc.* 72 (1981) 95.
- <sup>61</sup>R.B. Moyes, P.B. Wells, J. Grant y N.Y. Salman; *Appl. Catal. A: General* 229 (2002) 251.
- <sup>62</sup>A.M. Doyle, Sh.K. Shaikhutdinov y H.J. Freund; *J.Catal.* 223 (2004) 444.

- <sup>63</sup>M. Kiskinova y D.W. Goodman; *Surf. Sci.* 108 (1981) 64.
- <sup>64</sup>“Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 79). An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis”, J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen, Elsevier Science Publishers, Holanda, Cap 9, Pag 342, 1993.
- <sup>65</sup>S-Y Lee y R. Aris; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27(2) (1985) 207.
- <sup>66</sup>M. Komiyama; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27(2) (1985) 341.
- <sup>67</sup>A. Gavriilidis y A. Varma; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35(3) (1993) 399.
- <sup>68</sup>“Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis”, S. Nishimura, John Wiley & Sons, Estados Unidos de America, Pag 54, 2001.
- <sup>69</sup>“Deactivation of Catalysts”, R. Hughes, Academic Press, Pag 48, 1984.
- <sup>70</sup>R.J. Angelici; *Bull. Soc. Chim. Belg.* 104 (1995) 265.
- <sup>71</sup>R.J. Angelici; *Polyhedron* 16 (1997) 3073.
- <sup>72</sup>T.L. Tarbuck, K.R. McCrea, J.W. Logan, J.L. Heiser y M.E. Bussell; *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7845.
- <sup>73</sup>F.P. Netzer, E. Bertel y A. Goldmann; *Surf. Sci.* 201 (1988) 257.
- <sup>74</sup>D.R. Huntley, D.R. Mullins y M.P. Wingeier; *J. Phys. Chem B.* 100 (1996) 19620.
- <sup>75</sup>A. Arcoya, X.L. Seoane y L.M. Gómez-Sainero; *Appl. Surf. Sci.* 211 (2003) 341.
- <sup>76</sup>J. Oudar; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 22 (1980) 171.
- <sup>77</sup>P.C. L’Argentièrre y N.S. Fígoli; *Appl. Catal A: General* 61 (1990) 275.
- <sup>78</sup>C.L’Argentièrre, M.M. Cañon, N.S. Fígoli y J. Ferrón; *Appl. Surf. Sci.* 68 (1993) 41.
- <sup>79</sup>C.L’Argentièrre, M.G. Cañon, N.S. Fígoli y J. Ferrón; *Appl. Surf. Sci.* 89 (1995) 63.
- <sup>80</sup>J.P. van der Berg, J.P. Lucien, G. Germaine y G.L.B. Thielemans; *Fuel Process. Technol.* 35 (1993) 119.
- <sup>81</sup>B. Pawelec, A.M. Venezia, V. La Parola, E. Cano-Serrano, J.M. Campos-Martin y J.L.G. Fierro; *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005) 380.
- <sup>82</sup>P. Reyes, G. Pecchi, M. Morales y J.L.G. Fierro; *Appl Catal A: General* 163 (1997) 145.
- <sup>83</sup>B. Coq y F. Figueras; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 117.
- <sup>84</sup>B. Pawelec, R. Mariscal, R.M. Navarro, S. van Bokhorst, S. Rojas y J.L.G. Fierro. *Appl. Catal. A: General* 225 (2002) 223.
- <sup>85</sup>R.M. Navarro, B. Pawelec, J.M. Tajo, R. Mariscal y J.L.G. Fierro; *J. Catal.* 189 (2000) 148.
- <sup>86</sup>P. Chou y M.A. Vannice; *J. Catal.* 107 (1987) 129.
- <sup>87</sup>T.C. Huang y B.C. Kang; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 103 (1995) 163.
- <sup>88</sup>P. Gallezot; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 20 (1979) 121.
- <sup>89</sup>N. Matsubayashi, H. Yasuda, M. Imamura y Y. Yoshimura; *Catal. Today* 45 (1998) 375.
- <sup>90</sup>C.C. Costa Augusto, J.L. Zotin y A. da Costa Faro; *Catal. Lett.* 75 (2001) 37.
- <sup>91</sup>H. Liu, X. Meng, D. Zhao y Y. Li; *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 424.
- <sup>92</sup>A. Corma, A. Martínez y S.V. Martínez, *J. Catal.* 169 (1997) 480.
- <sup>93</sup>P. Reyes, J. Fernandez, G. Pecchi y J.L.G.-Fierro; *J. Chem. Tech. Biotech.* 73 (1998) 1.
- <sup>94</sup>H. Yasuda, T. Sato y Y. Yoshimura; *Catal. Today* 50 (1999) 63.
- <sup>95</sup>C. Micheaud-Especel, D. Bazin, M. Guerin, P. Marecot y J. Barbier; *React. Kinet. Catal. Lett.* 69 (2000) 209.
- <sup>96</sup>T. Fujikawa, K. Idei y K. Usui; *Sekiyu Gakkaishi* 42(4) (1999) 271.



- <sup>97</sup>H. Yasuda, T. Kameoka, T. Sato, N. Kijima y Y. Yoshimura; *Appl. Catal. A: General* 185 (1999) 199.
- <sup>98</sup>L. Hu, G. Xia, L. Qu, M. Li, C. Li, Q. Xin y D. Li; *J. Catal.* 202 (2001) 220.
- <sup>99</sup>“Proceedings, 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, 1972”, R.A. Dalla Betta y M. Boudart (Autores), J. W. Hightower (Ed.), Vol. 2, Pag 1329., Amsterdam, 1973.
- <sup>100</sup>R.A. Dalla Betta, M. Boudart, P. Gallezot y R.S. Weber; *J. Catal.* 69 (1981) 514.
- <sup>101</sup>K. I. Tomino, M-A. Ohshima, H. Kurokawa, K. Sugiyama y H. Miura; *Appl Catal. A: General* 249 (2003) 19.
- <sup>102</sup>B.H. Cooper y B.B.L. Donnis; *Appl. Catal. A: General* 137 (1996) 203.
- <sup>103</sup>M. Guenin, M. Breysse, P. Fret, K. Tifouti, P. Marecot y J. Barbier; *J. Catal.* 105 (1987) 144.
- <sup>104</sup>S.M. Mascarós, B. Pawelec y J.L.G. Fierro; *Catal. Commun.* 3 (2002) 305.
- <sup>105</sup>L. Hu, G. Xia, L. Qu, C. Li, Q. Xin y D. Li; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 171 (2001) 169.
- <sup>106</sup>L.J. Simon, J.G. van Ommen, A. Jentys y J.A. Lecher; *Catal. Today* 73 (2002) 105.
- <sup>107</sup>M. Koussathana, N. Vamvouka, M. Tsapatsis y X. Verykios; *Appl. Catal. A: General* 80 (1992) 99.
- <sup>108</sup>N. Kimbara, J.P. Charland y M.F. Wilson; *Ind. Eng. Res.* 35 (1996) 3874.
- <sup>109</sup>Y. Yoshimura, H. Yasuda, T. Sato, N. Kijima y T. Kameoka; *Appl. Catal. A: General* 207 (2001) 303.
- <sup>110</sup>L.J. Simon, J.G. van Ommen, A. Jentys y J.A. Lecher; *J. Catal.* 201 (2001) 60.
- <sup>111</sup>S. Albertazzi, R. Ganzerla, C. Gobbi, M. Lenarda, M. Mandreoli, E. Salatelli, P. Savini, L. Storato y A. Vaccari; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 200 (2003) 261.
- <sup>112</sup>H. Zou, X. Ge y J. Shen; *Themorchimica Acta* 397 (2003) 81.
- <sup>113</sup>C. Sun, M.J. Peltre, M. Briend, J. Blanchard, K. Fajerweg, J.M. Krafft, M. Breysse, M. Cattenot y M. Lacroix; *Appl. Catal. A: General* 245 (2003) 245.
- <sup>114</sup>D.S. Brandão, R.M. Galvão, M. da Graça, M.C. da Rocha, P. Bargiela, E.A. Sales; *Cat. Today* 133 (2008) 324.
- <sup>115</sup>H. Yosuda y Y. Yoshimura; *Catal. Lett.* 46 (1997) 43.
- <sup>116</sup>H. Yasuda, T. Sato y Y. Yoshimura; *Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.* 42(3) (1997) 580.
- <sup>117</sup>L.J. Hoyos, M. Primet y H. Praliaud, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88(1) (1992) 113.
- <sup>118</sup>S.D. Lin y M.A. Vannice; *J. Catal.* 143 (1993) 563.
- <sup>119</sup>W. Qian, H. Shirai, M. Ifuku, A. Ishihara y T. Kabe; *Energ. Fuels* 14 (2000) 1205.
- <sup>120</sup>T. Fujikawa, K. Idei, T. Ebihara, M. Hirofumi y K. Usui; *Appl. Catal. A: General* 192 (2000) 253.
- <sup>121</sup>S. T. Srinivas y P. Kanta Rao; *J. Catal.* 179 (1998) 1.
- <sup>122</sup>K. Thomas, C. Binet, T. Chevreau, D. Cornet y J.-P. Gilson; *J. Catal.* 212 (2002) 63.
- <sup>123</sup>R. M. Navarro, B. Pawelec, J. M. Trejo, R. Mariscal y J. L. G. Fierro; *J. Catal.* 189 (200) 184.
- <sup>124</sup>A.M. Venezia, V. La Parola, B. Pawelec y J.L.G. Fierro, *Appl. Cata. A: General* 264 (2004) 43.
- <sup>125</sup>P.C. L'Argentièrre, D. Liprandi y N.S. Fígoli; *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 3713.
- <sup>126</sup>N.S. Fígoli, J.P. Barberis y P.C. L'Argentièrre; *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 67 (1996) 72.

# *Capítulo VI*

## **MODELADO CINÉTICO**

---

## VI.1. MODELADO CINÉTICO-INTRODUCCIÓN

### VI.1.1. *Conceptos y Generalidades*

La principal consideración que se debe tener en cuenta al momento de adquirir los resultados experimentales para realizar cualquier modelado cinético es asegurar que los procesos de transferencia de materia y energía no afecten la velocidad global del proceso catalítico; por esto se entiende que la reacción se haya realizado en régimen de control químico. Las condiciones de operación utilizadas, fueron elegidas de manera de asegurar que la reacción de hidrogenación de estireno se realizó en control químico, las mismas se encuentran detalladas en el Capítulo V.

Asegurando las condiciones de control químico en la reacción, es decir que los resultados experimentales sean confiables para realizar un ajuste matemático, se está en condiciones de proponer posibles modelos cinéticos de reacción y utilizando un método de regresión adecuado, se podrá ajustar los datos experimentales con dichos modelos.

Para la realización de las experiencias de modelado cinético de una reacción química generalmente se aplican las etapas numeradas a continuación:

1. Planteo de los mecanismos de reacción que interpretan el sistema reaccionante en estudio, especificando cada etapa.
2. Desarrollo de las expresiones cinéticas a las que estos modelos permiten arribar.
3. Estimación de los parámetros cinéticos estadísticos de los modelos correspondientes.
4. Selección del mecanismo de reacción más adecuado que logre interpretar los datos experimentales desde un punto de vista químico y estadístico.

Dentro de los modelos cinéticos más utilizados se encuentran los modelos pseudohomogéneos y los modelos heterogéneos que suponen superficie uniforme de los sitios activos del sólido.

Los modelos pseudohomogéneos, son utilizados para correlacionar los resultados de reacciones catalizadas por sólidos, donde la velocidad de reacción adquiere la forma de un sistema homogéneo, es decir posee una constante cinética y un término relacionado con las concentraciones de las especies en la solución. Estos modelos generalmente adoptan la forma de ecuaciones potenciales en las concentraciones de reactivos y presentan las ventajas de que son modelos sencillos y de pocos parámetros. La principal limitación que presentan es que al no considerar la superficie catalítica, tienen una interpretación química muy limitada y generalmente dependiendo del sistema no son capaces de ajustar el comportamiento del sistema en todo el rango de concentración de trabajo. Estos modelos por lo general proveen un buen ajuste por debajo de niveles de conversión del 60 a 70%.

Los modelos heterogéneos con superficie uniforme del sólido suponen que toda la superficie del catalizador es homogénea en su composición y propiedades para un mismo tipo de sitio, de manera que los sitios catalíticos que en ella se encuentran son todos iguales presentando cada uno la misma posibilidad de catalizar la reacción. Dentro de este tipo de modelos el más conocido es de *Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)*<sup>[1]</sup>, en el mismo se postula que la reacción catalítica heterogénea puede considerarse como una serie de etapas consecutivas de adsorción-reacción química-desorción, donde una de ellas es limitante o mucho más lenta que las otras. Este tipo de modelo se basa en aceptar que la etapa lenta domina el proceso catalítico y las demás etapas se encuentran en equilibrio termodinámico.

### **VI.1.2. Conceptos, magnitudes y parámetros utilizados en el modelado cinético**

Para la realización y discriminación de los modelos cinéticos de las experiencias catalíticas es necesario manejar conceptos y herramientas básicas de probabilidad y estadística, lo cual no es el objetivo de esta tesis explicar los mismos, pero se incluye una lista de los estadísticos derivados de estas teorías y utilizados en este trabajo para la discriminación de los distintos modelos. Todos los conceptos marcados más adelante están basados en la distribución normal de probabilidad, la cual permite aproximar los errores cometidos en las mediciones científicas hasta límites extremadamente pequeños. El análisis por regresión no lineal de los datos experimentales considera que la variable independiente (para nuestro caso el tiempo) adquiere valores exactos (por lo que no tiene error), mientras que las variables dependientes (las concentraciones de las especies en la fase líquida) poseen un error aleatorio en su medición. En todo momento se asume que no existen errores sistemáticos en la determinación de las variables.

Para el ajuste de los datos experimentales se utilizaron las concentraciones reales ( $C_i$ ), de los reactivos y productos, presentes en el medio de reacción.

Los parámetros estadísticos más importantes que son tenidos en cuenta para la discriminación de los modelos son:

Número de grados de libertad ( $NGL$ ), calculado como:

$$NGL = n - p \quad (\text{Ec. VI-1})$$

Donde:

$n$ : número de puntos experimentales a ajustar.

$p$ : números de parámetros del modelo.

Intervalo de confianza del parámetro  $P$  ( $IC$ ), es el rango numérico donde la estimación central tiene un cierto porcentaje de confianza; en nuestro trabajo se utilizó 95 %.

Límite inferior ( $LI$ ) del intervalo de intervalo se calcula como la diferencia entre el valor obtenido para la estimación central y el  $IC$ , mientras que el límite superior ( $LS$ ) se obtiene sumando esos dos valores:

$$LI = P - IC \quad (\text{Ec. VI-2})$$

$$LS = P + IC \quad (\text{Ec. VI-3})$$

Si el  $IC$  es menor que  $P$  (en valor absoluto), entonces se dice que el parámetro es significativamente diferente de cero.

La suma del cuadrado de las desviaciones ( $SCD$ ) es la sumatoria del cuadrado de las diferencias entre las concentraciones reales experimentales ( $C_{i,j}$ ) y las calculadas con el modelo ( $C_{i,j}^{CALC}$ ) lo que se expresa de la siguiente forma:

$$SCD = \sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{CALC})^2 \quad (\text{Ec. VI-4})$$

Donde  $j$  es cada punto experimental.

A partir de la Ecuación VI-4 se definen:

Varianza del error experimental ( $s^2$ ), calculada según:

$$s^2 = \frac{SCD}{NGL} = \frac{\sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{CALC})^2}{n - p} \quad (\text{Ec. VI-5})$$

Desviación estándar ( $S$ ), calculada según:

$$S = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{CALC})^2}{n - p}} \quad (\text{Ec. VI-6})$$

Coefficiente de determinación ( $CD$ ), el cual se calcula de la siguiente manera:

$$CD = r^2 = \frac{\sum_j^n (C_{i,j}^{CALC} - \bar{C}_i)^2}{\sum_j^n (C_{i,j} - \bar{C}_i)^2} \quad (\text{Ec. VI-7})$$

Donde:

$\bar{C}_i$ : Valor promedio de las concentraciones de la especie  $i$ .

Criterio de selección de modelos ( $CSM$ ), es un criterio estadístico que describe el ajuste obtenido con cada modelo donde el modelo más significativamente confiable es el que da un mayor valor del  $CSM$ . Por arriba de un valor de 4 indica que el modelo es bueno.

$$CSM = \ln \left( \frac{\sum_j^n (C_{i,j}^{CALC} - \bar{C}_i)^2}{\sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{CALC})^2} \right) \quad (\text{Ec. VI-8})$$

Para el ajuste de los diversos modelos con los datos experimentales se utilizó una regresión no lineal usando el algoritmo de Levenberg-Marquardt. El sistema de ecuaciones

diferenciales fue resuelto numéricamente con el algoritmo de Runge-Kutta y la función objetivo minimizada fue *SCD* (Ecuación VI-4) mediante el método de cuadrados mínimos.

### **VI.1.3. Criterios utilizados para la discriminación de los modelos**

Habiéndose obtenido los resultados del ajuste de cada modelo se tiene que proceder a discriminar cuál es el mejor de todos ellos; para esto existen algunas pautas prácticas que facilitan esta tarea. La primera pauta, considerada la principal, es que los resultados que se obtienen con el ajuste del modelo deben poseer un significado físico, es decir que los valores estimados de los parámetros tienen que adoptar valores reales posibles. El requisito que le sigue en importancia radica en la incertidumbre de los valores obtenidos para los parámetros. Es deseable que la misma sea la menor posible; esto se ve reflejado en la reducción del intervalo de confianza de los parámetros.

Los criterios prácticos de selección de modelos cinéticos utilizados son los siguientes:

- Los valores obtenidos de los parámetros deben ser positivos.
- El límite inferior del intervalo de confianza debe ser positivo (para una dada probabilidad).
- El valor total del intervalo de confianza debe ser menor al parámetro estimado.
- De los modelos que cumplan los requisitos anteriores, se selecciona el que presenta menor valor de la suma de los cuadrados de las desviaciones, es decir el menor valor de la función objetivo de la optimización efectuada por el algoritmo (*SCD*).
- Cuando las diferencias no son muy marcadas, es necesario utilizar un test más riguroso, como por ejemplo, el criterio de selección de modelos (*CSM*).



Algo importante a tener en cuenta es que a pesar de que un modelo ajuste bien los datos experimentales y que los parámetros tengan sentido real y estadístico, pueden suceder que el mismo no este representando lo que en realidad ocurre sobre la superficie del catalizador. El modelo es una idealización obtenida a partir de hipótesis que se utiliza para predecir el comportamiento de los sistemas reales, cuya realidad microscópica es difícil de conocer.

## **VI.2. MODELADO CINÉTICO DE LA HIDROGENACIÓN DE ESTIRENO SOBRE CATALIZADOR DE Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - AUSENCIA DE VENENO**

De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos en la hidrogenación de estireno (presentados en la Sección Experimental-Capítulo V) para todos los catalizadores, se optó por utilizar el catalizador elaborado a partir de la sal precursora PdCl<sub>2</sub>, utilizando como soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dentro de esta serie de catalizadores se utilizó el catalizador conteniendo 1,31% w de Pd, calcinado en aire a 773 K y reducido en H<sub>2</sub> a 673 K, denominado catalizador PdClAl<sub>1,3</sub>-673.

### ***VI.2.1. Estudio de la influencia de las variables sobre la velocidad de hidrogenación inicial del estireno***

Con el objetivo de determinar la energía de activación y los órdenes de reacción para los reactivos, se realizaron experiencias donde se modificó la temperatura de reacción, la concentración inicial de estireno y la de H<sub>2</sub> en el medio de reacción. El comportamiento obtenido para el sistema reaccionante con la modificación de cada una de las variables se detalla a continuación.

Para un primer estudio de la influencia de las variables enunciadas con anterioridad, se utilizará el modelo pseudohomogéneo, donde la velocidad de reacción del estireno cumple una ley tipo potencia de la forma:

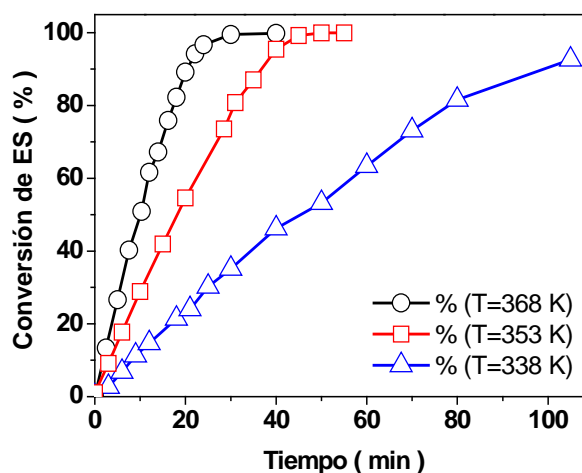
$$r_{ES}^0 = k \cdot (C_{ES})^n \cdot (P_{H_2})^m \quad (\text{Ec. VI-9})$$

y adoptando para la constante de velocidad de reacción una expresión de tipo Arrhenius, la expresión de velocidad de reacción adquiere la siguiente forma:

$$r_{ES}^0 = A \cdot e^{-\left[\frac{E_a}{R \cdot T}\right]} \cdot (C_{ES})^n \cdot (P_{H_2})^m \quad (\text{Ec. VI-10})$$

### VI.2.1.1. Influencia de la temperatura

La influencia de la temperatura en la reacción de hidrogenación de estireno se realizó en un rango de temperaturas comprendidas entre 338 y 368 K, eligiéndose este rango de temperaturas debido a que la mayoría de los procesos de hidrogenación en



**Figura VI.1:** Influencia de la temperatura sobre el comportamiento del catalizador PdClAl<sub>1,3</sub>-673 en la hidrogenación de estireno [ $P_{H_2}$ : 20 bar,  $C_{ES}^0$ : 0,4467 M, Masa cat: 10 mg].

fase líquida se realizan por debajo de los 373 K<sup>[2-5]</sup>. La temperatura se modificó manteniendo constante todas las demás variables operativas (concentración inicial de estireno, concentración del catalizador y presión de H<sub>2</sub>). Los resultados se muestran en la Figura VI.1 a partir de estos se extrae la información de la Tabla VI.1. En la misma se puede observar que la velocidad de reacción inicial ( $r_{ES}^0$ ) se incrementa a medida que se aumenta la temperatura; es importante remarcar que en estas experiencias la selectividad de estireno a etilbenceno en todos los casos fue del 100 %.

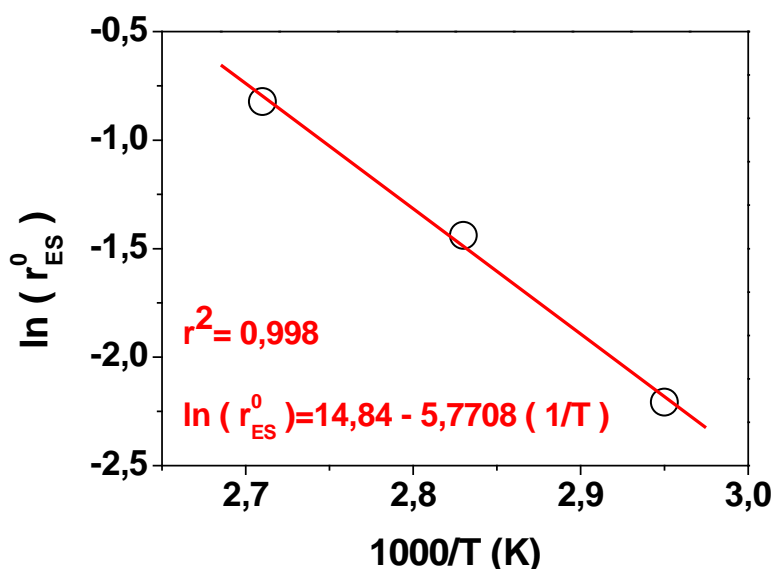
**Tabla VI.1:** Efecto de la temperatura sobre el comportamiento del catalizador PdClAl1,3-673 en la hidrogenación de estireno [ $P_{H_2}$ : 20 bar,  $C_{ES}^0$ : 0,4467 M, Masa cat: 10 mg].

Temperatura ( K )	$r_{ES}^0$ ( mol.min <sup>-1</sup> .g <sub>CAT</sub> <sup>-1</sup> )	Tiempo ( $X_{ES}=100\%$ ) ( min )
338	0,1100	>100
353	0,2372	50
368	0,4394	30

Si a la Ecuación VI-10 se le aplica la función logaritmo y luego se reagrupan de manera conveniente los términos, se llega a:

$$\ln(r_{ES}^0) = \ln\left[A \cdot (C_{AF})^n \cdot (P_{H_2})^m\right] - \left(\frac{Ea}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Ec. VI-11})$$

Graficando  $\ln(r_{ES}^0)$  en función de  $1/T$  y ajustando los puntos con una ecuación lineal se puede obtener la energía de activación aparente ( $Ea$ ) a partir de la pendiente de la recta obtenida. En la Figura VI.2 se presenta la gráfica de los puntos del  $\ln(r_{ES}^0)$  en función de la recíproca de la temperatura. De los resultados obtenidos del ajuste se obtuvo una energía de activación aparente de 11,5 Kcal.mol<sup>-1</sup> (48 KJ.mol<sup>-1</sup>).

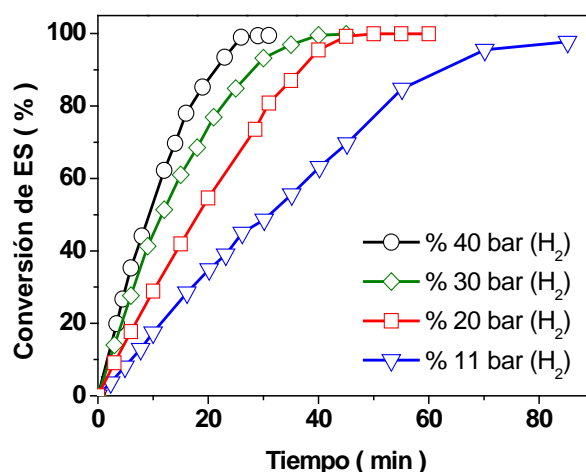


**Figura VI.2:** Determinación de la energía de activación aparente sobre PdClAl1,3-673 en la hidrogenación de estireno [ $P_{H_2}$ : 20 bar,  $C_{ES}^0$ : 0,4467 M, Masa cat: 10 mg].

El valor de energía de activación aparente obtenido es un valor que resulta lógico para el tipo de reacción estudiado. En la bibliografía consultada sobre los valores de energía de activación en la reacción de hidrogenación de estireno en fase líquida, Chen et al.<sup>[6]</sup> reportaron  $3,57 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ , Nijhuis et al.<sup>[7]</sup> reportaron  $6,44 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ , Wilhite et al.<sup>[8]</sup> reportaron  $5,59 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ , Jackson y. Shaw<sup>[9]</sup> reportaron  $9,79 \pm 1,91 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ , Chaudhari et al.<sup>[10]</sup> reportaron  $13,13 \text{ Kcal.mol}^{-1}$  y Gaspar et al.<sup>[11]</sup> reportaron  $14,33 \pm 1,43 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ . Los valores de energía de activación por debajo de  $7 \text{ Kcal.mol}^{-1}$  son bajos para el tipo de reacción en estudio y puede ser un indicativo de que la reacción está ocurriendo en presencia de limitaciones de transferencia de materia. El valor de energía de activación hallado en este trabajo ( $11,5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ ) es un indicativo más de que la reacción fue realizada en ausencia de limitaciones difusivas, es decir en control químico; este tipo de observación también fue realizada en los trabajos de Nijhuis et al.<sup>[7]</sup> y Gaspar et al.<sup>[11]</sup>.

### VI.2.1.2. Influencia de la presión de $H_2$

En esta sección se reportan los resultados obtenidos de las experiencias de hidrogenación de estireno variando la presión de  $H_2$  entre valores de 11 a 40 bar. La presión de hidrógeno en el sistema reaccionante se modificó manteniendo todas las demás variables operativas (concentración inicial de estireno, concentración de catalizador y temperatura



**Figura VI.3:** Influencia de la presión de  $H_2$  sobre el comportamiento del catalizador  $PdClA11,3-673$  en la hidrogenación de estireno [Temp:353 K,  $C_{ES}^0$ : 0,4467 M, Masa cat: 10 mg]

de reacción). Los resultados de conversión de estireno en función del tiempo se grafican en la Figura VI.3, mientras que en la Tabla VI.2 se presentan los valores de velocidad inicial de reacción de la hidrogenación de estireno y el tiempo necesario para alcanzar la conversión total. En estas experiencias, al igual que en las de variación de la temperatura, la selectividad de estireno a etilbenceno fue del 100 %.

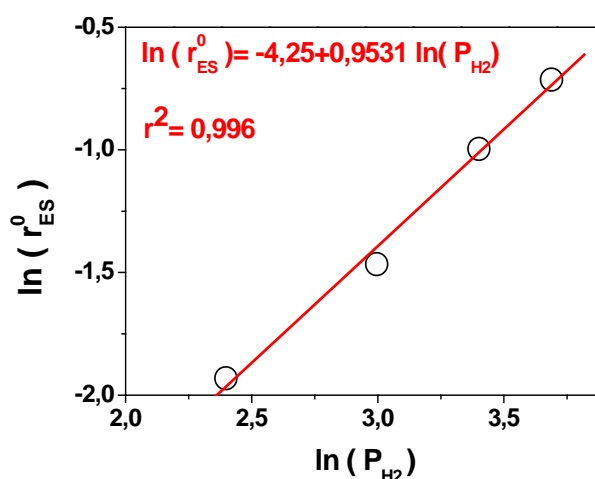
Nuevamente considerando para la cinética de la reacción estudiada una ecuación del tipo ley de potencia (Ecuación VI-9), aplicando el logaritmo y ordenando los términos que se obtienen adecuadamente, se llega a la siguiente ecuación:

$$\ln(r_{ES}^0) = \ln(k \cdot (C_{ES})^n) + m \cdot \ln(P_{H_2}) \quad (\text{Ec. VI-12})$$

**Tabla VI.2:** Efecto de la presión de H<sub>2</sub> sobre el comportamiento del catalizador PdClAl<sub>1,3</sub>-673 en la hidrogenación de estireno [Temp: 353 K, C<sub>ES</sub><sup>0</sup>: 0,4467 M, Masa cat: 10 mg].

Presión de H <sub>2</sub> ( bar )	r <sub>ES</sub> <sup>0</sup> ( mol.min <sup>-1</sup> .g <sub>CAT</sub> <sup>-1</sup> )	Tiempo ( X <sub>ES</sub> =100% ) ( min )
40	0,4898	30
30	0,3691	40
20	0,2372	50
11	0,1449	>80

Graficando el  $\ln(r_{ES}^0)$  en función del  $\ln(P_{H_2})$  y realizando una regresión lineal de los puntos obtenidos es posible determinar el orden de reacción (m) del reactivo gaseoso. En la Figura VI.4 se pueden apreciar dichos resultados. Es importante hacer notar que para todos los cálculos se despreció la presión



**Figura VI.4:** Determinación del orden de reacción para el H<sub>2</sub> sobre PdClAl<sub>1,3</sub>-673 en la hidrogenación de estireno [Temp: 353 K, C<sub>ES</sub><sup>0</sup>: 0,4467 M, Masa cat: 10 mg]

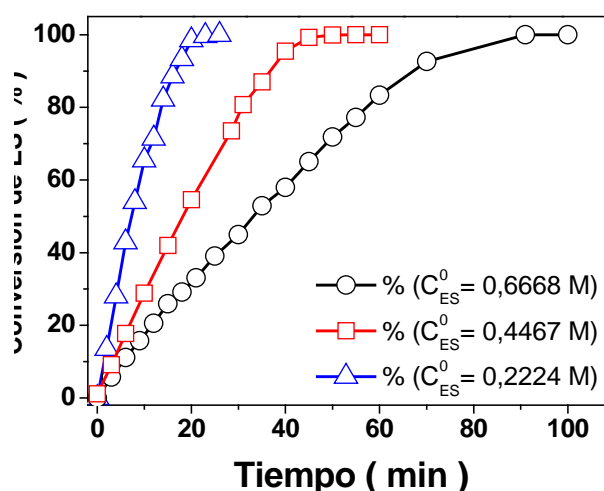
parcial del solvente, del reactivo y del producto, suposición no muy desviada de la realidad en las condiciones de reacción empleadas.

Del resultado del ajuste lineal se obtuvo un valor de orden de reacción del  $H_2$  muy próximo a la unidad ( $m=0,9531$ ).

### VI.2.1.3. Influencia de la concentración inicial de estireno

Dentro del sistema pseudohomogéneo propuesto, solo resta determinar el orden de reacción con respecto a la concentración del reactivo en la fase líquida (estireno). Para esto, al igual que en las experiencias reportadas anteriormente, es necesario modificar la variable de interés y de esta manera se puede ver cómo afecta el comportamiento catalítico de la reacción de hidrogenación de estireno

Para la determinación del orden de reacción correspondiente a la concentración de estireno se utilizaron tres concentraciones iniciales diferentes (0,2224, 0,4467 y 0,6668 M) manteniendo las demás condiciones constantes (Temperatura= 353 K,  $P_{H_2}$ = 20 bar, Masa cat.= 10 mg). Los resultados de conversión de estireno en función del tiempo obtenidos en estas experiencias se muestran en la Figura VI.5, mientras que en la Tabla VI.3 se presentan las velocidades iniciales de hidrogenación de estireno y el tiempo necesario para alcanzar la conversión total.



**Figura VI.5:** Influencia de la presión de la concentración inicial de estireno sobre el comportamiento del catalizador PdClA11,3-673 en la hidrogenación de estireno [Temp:353 K,  $P_{H_2}$ : 20 bar, Masa cat: 10 mg].

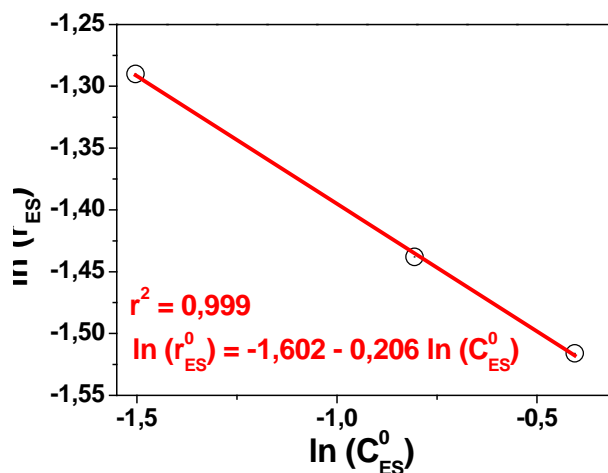
**Tabla VI.3:** Efecto de la concentración inicial de estireno sobre el comportamiento del catalizador PdClAl1,3-673 en la hidrogenación de estireno [Temp: 353 K,  $P_{H_2}$ : 20 bar, Masa cat: 10 mg].

$C_{ES}^0$ (mol.l <sup>-1</sup> )	$r_{ES}^0$ (mol.min <sup>-1</sup> .g <sub>CAT</sub> <sup>-1</sup> )	Tiempo ( $X_{ES}=100\%$ ) (min)
0,6668	0,2194	90
0,4467	0,2372	50
0,2224	0,2753	26

Nuevamente considerando que la velocidad de reacción cumple con la forma de una ecuación tipo ley de potencia (Ecuación VI-9), aplicando el logaritmo y acomodando convenientemente los términos, se obtiene:

$$\ln(r_{ES}^0) = \ln(k \cdot (P_{H_2})^m) + n \cdot \ln(C_{ES}) \quad (\text{Ec. VI-13})$$

Graficando el  $\ln(r_{ES}^0)$  en función del  $\ln(C_{ES})$  y realizando una regresión lineal de los puntos obtenidos es posible determinar el orden de reacción (n) correspondiente a la concentración de estireno. En la Figura VI.6 se presenta el logaritmo de la velocidad inicial de reacción del estireno en función del logaritmo de la concentración inicial de estireno. Del ajuste lineal de los resultados se obtiene un orden para el estireno de -0,2.

**Figura VI.6:** Determinación del orden de reacción para la concentración de estireno sobre PdClAl1,3-673 en la hidrogenación de estireno [Temp: 353 K,  $P_{H_2}$ : 20 bar, Masa cat: 10 mg].



### **VI.2.2. Modelos heterogéneos**

Por el comportamiento encontrado de la grafica de conversión en función del tiempo y de la velocidad de hidrogenación de estireno con la modificación de las distintas variables (temperatura, presión y concentración inicial de estireno), posiblemente la cinética de la reacción responde a un modelo tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

Para ajustar los parámetros de las ecuaciones cinéticas se emplearon dos programas computacionales de ajuste, los cuales fueron el programa ERA3.0 y el programa Scientist.

#### **VI.2.2.1. Modelos LHHW utilizados**

Para los modelos del tipo LHHW propuestos en la hidrogenación de estireno se consideraron las siguientes hipótesis:

1. Cuando existe adsorción simultánea de estireno e  $H_2$ , se considera que la misma es competitiva y sobre los mismos sitios activos.
2. El estireno se adsorbe sobre el Pd a través del grupo  $C=C$ , considerándose la interacción con el anillo aromático despreciable.
3. Se asume que la reacción química superficial (estireno +  $H_2 \rightarrow$  etilbenceno) es irreversible en las condiciones experimentales de trabajo debido a que en todos los casos se alcanzó el consumo total de estireno.
4. La concentración de  $H_2$  en la fase líquida es constante debido a que la presión del mismo es invariante durante el transcurso de cada experiencia catalítica.

El sistema de ecuaciones diferenciales, el cual surge del balance de masa para cada especie en el medio de reacción, que debe ser resuelto en todos modelos es el siguiente:

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = -r \quad (\text{Ec. VI-14})$$

$$\frac{dC_{ET}}{dt} = r \quad (\text{Ec. VI-15})$$

En la Tabla VI.4 se presentan los distintos modelos LHHW sugeridos y utilizados para la obtención de las velocidades de reacción en la hidrogenación de estireno.

**Tabla VI.4:** Distintos modelos cinéticos heterogéneos LHHW ensayados en la hidrogenación de estireno con el catalizador PdClAl<sub>1,3</sub>-673.

Modelo	Hipótesis del modelo
1	Controla adsorción de H <sub>2</sub> . Con disociación de H <sub>2</sub> . Adsorción competitiva de estireno, etilbenceno y H <sub>2</sub> .
2	Controla adsorción de estireno. Con disociación de H <sub>2</sub> . Adsorción competitiva de estireno, etilbenceno e H <sub>2</sub> .
3	Controla reacción química superficial. Con disociación de H <sub>2</sub> . Adsorción competitiva de estireno, etilbenceno e H <sub>2</sub> .
4	Controla reacción química superficial. Sin adsorción de H <sub>2</sub> . Adsorción competitiva de estireno y etilbenceno.
5	Controla reacción química superficial. Adsorción competitiva de estireno y etilbenceno. Sin adsorción de H <sub>2</sub> . Cubrimiento total de los sitios activos.
6	Controla reacción química superficial. Adsorción competitiva de estireno y etilbenceno. Sin adsorción de H <sub>2</sub> . Cubrimiento total de los sitios activos.

**Tabla VI.5:** Expresiones cinéticas de los distintos modelos heterogéneos LHHW presentados en la Tabla VI.4.

Modelo	Expresión de r	Expresión simplificada de r
1	$r = \frac{k_{H_2} \cdot C_*^T \cdot P_{H_2}}{(1 + K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET})^2}$	$r = \frac{P_2 \cdot P_{H_2}}{(1 + P_3 \cdot C_{ES} + P_5 \cdot C_{ET})^2}$
2	$r = \frac{k_{ES} \cdot C_*^T \cdot C_{ES}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}} + K_{ET} \cdot C_{ET})}$	$r = \frac{P_6 \cdot C_{ES}}{(1 + P_7 + P_5 \cdot C_{ET})}$
3	$r = \frac{k_S \cdot C_*^T \cdot K_{H_2} \cdot K_{ES} \cdot P_{H_2} \cdot C_{ES}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot P_{H_2}} + K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET})^3}$	$r = \frac{P_8 \cdot C_{ES}}{(1 + P_7 + P_3 \cdot C_{ES} + P_5 \cdot C_{ET})^3}$
4	$r = \frac{k_S \cdot C_*^T \cdot K_{ES} \cdot P_{H_2} \cdot C_{ES}}{(1 + K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET})}$	$r = \frac{P_9 \cdot C_{ES}}{(1 + P_3 \cdot C_{ES} + P_5 \cdot C_{ET})}$
5	$r = \frac{k_S \cdot C_*^T \cdot K_{ES} \cdot P_{H_2} \cdot C_{ES}}{(K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET})}$	$r = \frac{P_9 \cdot C_{ES}}{(P_3 \cdot C_{ES} + P_5 \cdot C_{ET})}$
6	$r = \frac{k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2} \cdot C_{ES}}{\left( C_{ES} + \frac{K_{ET}}{K_{ES}} \cdot C_{ET} \right)}$	$r = \frac{P_{10} \cdot C_{ES}}{(C_{ES} + P_{11} \cdot C_{ET})}$

### VI.2.2.2. Resultados obtenidos

Con los datos experimentales de diferentes temperaturas, presiones y concentraciones iniciales de estireno obtenidos para el catalizador calcinado PdClA11,35-673, se ajustaron los modelos LHHW de la Tabla VI.5. Los valores de las estimaciones de los parámetros para cada modelo se presentan en la Tabla VI.6.

**Tabla VI.6:** Resultados obtenidos al ajustar los datos experimentales con los modelos de la Tabla VI.5.

Modelo	Ajuste	Estimación de los parámetros	SCD	CSM
1	A	$P_2 = 0,162082248 \pm 2,602551552$ $P_3 = 3,26129225 \pm 44,36413345$ $P_5 = 0,147173989 \pm 19,43144571$	3,638E-3	5,134
	B	$P_2 = 0,1435464 \pm 0,033252499$ $P_3 = 2,94161294 \pm 0,7887229$ $P_5 = 0$	3,638E-3	5,206
2	A	$P_6 = 3,6988908 \pm 20,5461654$ $P_7 = 128,027284 \pm 720,305433$ $P_5 = -252,408409 \pm 1414,833601$	2,956E-3	5,342
	B	$P_6 = 0,028660 \pm 0,0016169669$ $P_7 = 0$ $P_5 = -1,95681449 \pm 0,13162563$	2,956E-3	5,413
3	A	$P_8 = 0,06980868 \pm 4,791952476$ $P_7 = -0,08843704 \pm 8,160410272$ $P_3 = 1,06028836 \pm 56,83501544$ $P_5 = -0,23969169 \pm 27,82782161$	3,853E-3	5,005
	B	$P_8 = 2,54122605 \pm 70,97596545$ $P_7 = 1,72692062 \pm 25,33206918$ $P_3 = 4,0890159 \pm 38,3600693$ $P_5 = 0$	3,897E-3	5,065
	C	$P_8 = 1,42145832 \pm 22,48500288$ $P_7 = 0$ $P_3 = 6,24097199 \pm 44,93096111$ $P_5 = 2,73311176 \pm 26,31549854$	3,852E-3	5,077
	D	$P_8 = 0,132130735 \pm 0,02735565$ $P_7 = 0$ $P_3 = 1,59376991 \pm 0,36921535$ $P_5 = 0$	3,852E-3	5,149
4	A	$P_9 = 0,07624789 \pm 2,814145827$ $P_3 = 3,74965228 \pm 222,2203957$ $P_5 = -1,45444353 \pm 29,46313717$	2,957E-3	5,342
	B	$P_9 = 0,0286854925 \pm 0,0020770225$ $P_3 = -1,95187701 \pm 0,16877444$ $P_5 = 0$	3,033E-3	5,386
5	A	$P_9 = 6,12391516 \pm 53,02816604$ $P_3 = 482,596421 \pm 4992,349959$ $P_5 = 64,6224876 \pm 637,9432894$	2,957E-3	5,342
6	A	$P_{10} = 0,0127119275 \pm 0,0009116562$ $P_{11} = 0,135240590 \pm 0,0745559843$	3,037E-3	5,384

El modelo 1-A, presenta un buen ajuste de los datos experimentales ( $SCD=3,638E-3$  y  $CSM=5,134$ ). Sin embargo, de la observación de los parámetros  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_5$  y el respectivo intervalo de confianza ( $IC$ ) se puede decir que los parámetros hallados resultarían negativos con lo cuál no son significativamente diferentes de cero, por este motivo se hace el parámetro  $P_5=0$  obteniéndose los parámetros  $P_2$  y  $P_3$  resultando el modelo 1-B.

El modelo 1-B, presenta un mejor ajuste de los datos experimentales ( $SCD=3,638E-3$  y  $CSM=5,206$ ) que el modelo 1-A. En este modelo se supuso que la  $K_{ES} \gg K_{ET}$ , donde los parámetros  $P_2$  y  $P_3$  tienen un significado físico real debido a que no son negativos y el  $IC$  arroja valores significativamente diferentes de cero de los parámetros. Por las observaciones realizadas, este modelo en términos estadísticos y físicos es viable.

El modelo 2-A, presenta un buen ajuste de los datos experimentales ( $SCD=2,956E-3$  y  $CSM=5,413$ ). Sin embargo, el parámetro  $P_5$  es negativo por lo que carece de significado físico para el sistema en estudio. Por este motivo se propone el hacer el parámetro  $P_7=0$  y calcular  $P_5$  y  $P_6$ , resultando el modelo 2-B.

El modelo 2-B, presenta un buen ajuste de los datos experimentales ( $SCD=2,956E-3$  y  $CSM=5,342$ ). En este sistema se adoptó que la  $K_{ES} \gg K_{H2}$ ; sin embargo, a pesar de esta suposición, el parámetro  $P_5$  nuevamente fue negativo, por lo cual este modelo no es viable.

El modelo 3-A, presenta un buen ajuste de los datos experimentales ( $SCD=3,853E-3$  y  $CSM=5,005$ ). Sin embargo los parámetros  $P_7$  y  $P_5$  arrojaron resultados negativos. Por este motivo se proponen igualar a 0 los parámetros  $P_5$  y/o  $P_7$ , obteniéndose los modelos 3-B, 3-C y 3-D.

El modelo 3-B, presenta un buen ajuste de los datos experimentales ( $SCD=3,897E-3$  y  $CSM=5,065$ ). En este modelo se adoptó la hipótesis de que  $K_{ES}$  y  $K_{H2} \gg K_{ET}$ , obteniéndose valores de los parámetros  $P_8$ ,  $P_7$  y  $P_3$  positivos pero no son significativamente diferentes de cero.

El modelo 3-C, presenta un mejor ajuste de los datos experimentales ( $SCD=3,852E-3$  y  $CSM=5,077$ ) que los modelos 3-A y 3-B. En este modelo se adoptó la hipótesis de que  $K_{ES}$  y  $K_{ET} \gg K_{H_2}$ , obteniéndose valores de los parámetros  $P_8$ ,  $P_3$  y  $P_5$  positivos pero no significativamente diferentes de cero.

El modelo 3-D, presenta un mejor ajuste de los datos experimentales ( $SCD=3,852E-3$  y  $CSM=5,149$ ) que los modelos 3-A, 3-B y 3-C. En este modelo se adoptó la hipótesis de que  $K_{ES} \gg K_{ET}$  y  $K_{H_2}$ , obteniéndose valores de los parámetros  $P_8$  y  $P_3$  positivos y significativamente diferentes de cero. Con los resultados obtenidos de los parámetros este modelo en términos estadísticos y físicos resulta viable.

El modelo 4-A, presenta un buen ajuste de los datos experimentales ( $SCD=2,957E-3$  y  $CSM=5,342$ ). Sin embargo como el parámetro  $P_5$  es negativo, se propuso  $P_5=0$ , para obtener los parámetros  $P_3$  y  $P_9$  del modelo 4-B.

El modelo 4-B, posee buenos resultados estadísticos de los datos experimentales ( $SCD=3,033E-3$  y  $CSM=5,386$ ). En este modelo se adoptó la hipótesis de que  $K_{ES} \gg K_{ET}$ , a pesar de los buenos resultados estadísticos este modelo tampoco puede ser viable debido al valor negativo del parámetro  $P_3$ .

El modelo 5-A, presenta un buen ajuste de los datos experimentales ( $SCD=2,957E-3$  y  $CSM=5,342$ ). Todos los parámetros obtenidos en este modelo presentan valores positivos pero los valores de  $IC$  podrían ser negativos por lo cuál no son significativamente diferentes de cero. En base a los resultados este modelo no es viable.

El modelo 6-A, presenta un buen ajuste de los datos experimentales ( $SCD=3,037E-3$  y  $CSM=5,384$ ). Este modelo está elaborado sobre las mismas hipótesis que el modelo 5-A, con la diferencia de que se dividió el término inferior por  $K_{ES}$  pasando de ser un modelo de 3 parámetros (modelo 5-A) a ser un modelo de dos parámetros. Los parámetros obtenidos  $P_{10}$  y

$P_{11}$  resultaron positivos y significativamente diferentes de cero, con lo que este modelo adquiere significado físico.

Resumiendo los resultados hasta aquí presentados para la selección de los modelos cinéticos de la hidrogenación de estireno se puede decir que los modelos con factibilidad estadística y física de interpretar los resultados son: 1-B, 3-D y 6-A.

El primer criterio que podemos utilizar para descartar alguno de los modelos marcados como posibles, surge de la observación de los resultados hallados en el modelo pseudohomogéneo donde se obtuvo un orden de reacción próximo a la unidad para la  $P_{H_2}$  y un orden de -0,2 para la concentración de estireno ( $C_{ES}$ ). El valor negativo del orden con respecto a la concentración de estireno es un indicativo de que este compuesto puede estar adsorbido fuertemente sobre la superficie del catalizador, pero también hay que tener en cuenta que el valor -0,2 es muy cercano al valor cero. Con estas consideraciones se puede decir que el modelo 1-B está de acuerdo con el valor de 1 obtenido para la  $P_{H_2}$ , pero analizando la  $C_{ES}$  se puede ver que se encuentra únicamente en el término inferior con lo cual se estaría teniendo un orden en la  $C_{ES}$  igual a -2, por lo que este modelo se debe descartar. Un análisis similar surge de analizar el modelo 3-D donde el orden con respecto a la  $P_{H_2}$  es igual a 1 pero con respecto a la concentración de estireno se observa que en el término superior la  $C_{ES}$  se encuentra elevado a la 1 mientras que en el término inferior a la -3, lo que resulta un orden para la  $C_{ES}$  en este modelo igual a -2, con lo cual este modelo también debe descartarse. Otro motivo por el que los modelos 1-B y 3-D deben descartarse con respecto al 6-A es que este último presenta mejores resultados estadísticos apreciados en el menor valor de  $SCD$  y mayor valor de  $CSM$ .

En base a la observaciones realizadas hasta ahora a los modelos, se puede ver que tanto el modelo 6-A presenta un orden 1 para la  $P_{H_2}$ , mientras que la  $C_{ES}$  se encuentra en el término del numerador y en el denominador, es decir existe una adsorción sobre la superficie

del catalizador y tanto el orden del termino superior como inferior se encuentran elevados a la 1.

En función de que el modelo 6-A es el mejor de todos los estudiados, se realizaron sobre el mismo los ajustes de los parámetros a distintas presiones de H<sub>2</sub>, de temperatura y concentración de estireno. Los resultados se presentan en la Tabla VI.7.

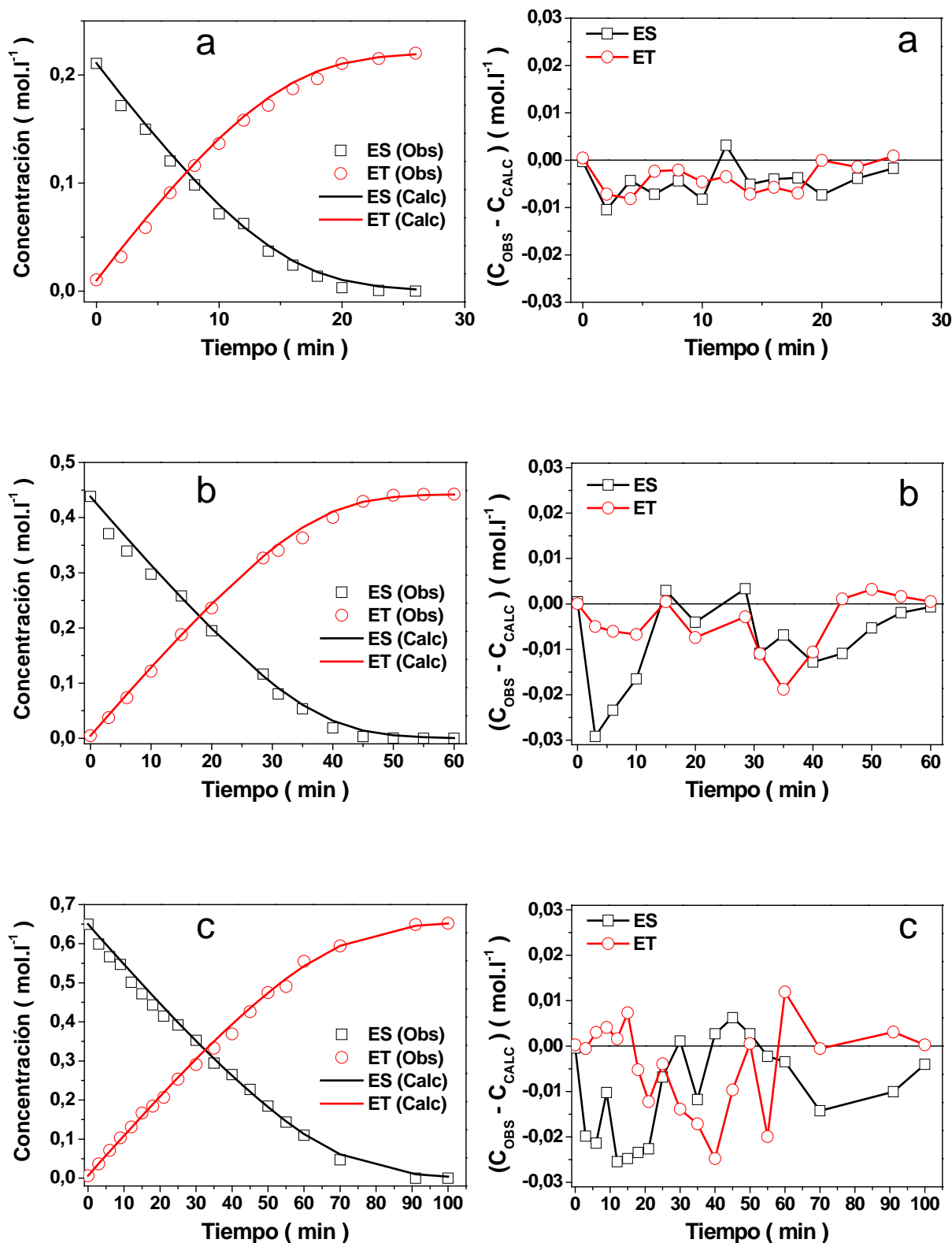
**Tabla VI.7:** Resultados obtenidos de los ajustes cinéticos empleando el modelo 6-A.

Efecto	Variable	P <sub>10</sub> [ mol.l <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ]	P <sub>11</sub>	SCD	CSM
<b>Temperatura</b>	338 K	0,00532318913±0,00018476598	0,207728519±0,048586884	1,711E-3	6,031
	353 K	0,0127119275±0,0009116562	0,135240590±0,0745559843	2,957E-3	5,413
	368 K	0,024543930±0,0018553359	0,191858952±0,058532654	5,113E-3	4,712
<b>P<sub>H2</sub></b>	11 bar	0,00789085757±0,00048923582	0,182478733±0,090243130	5,889E-3	4,447
	20 bar	0,0127119275±0,0009116562	0,135240590±0,0745559843	2,957E-3	5,413
	30 bar	0,02038592250±0,00248906460	0,296708917±0,086047961	2,100E-3	5,495
	40 bar	0,0276630547±0,00247699260	0,271024940±0,122744692	5,792E-3	4,554
<b>C<sup>0</sup><sub>ES</sub></b>	0,2224 M	0,0148707277±0,0009781028	0,209193048±0,076235698	0,699E-3	5,209
	0,4467 M	0,0127119275±0,0009116562	0,135240590±0,0745559843	2,957E-3	5,413
	0,6668 M	0,0104683304±0,0003812661	0,149219239±0,049844668	5,870E-3	5,438

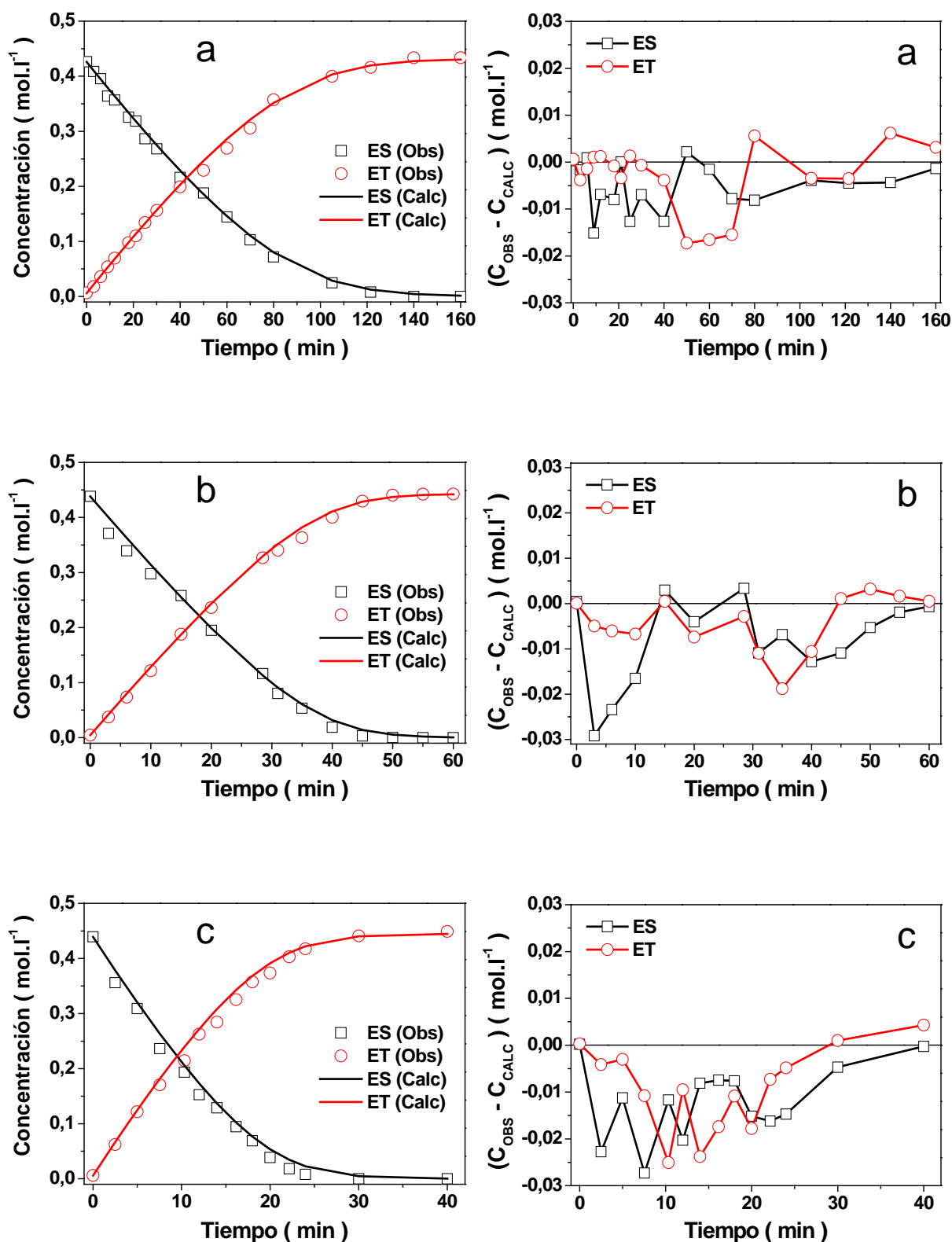
En los resultados de la Tabla VI.7 se puede observar que en el modelo 6-A, para todas las situaciones experimentales estudiadas, se obtuvieron estimadores positivos y diferentes de cero para todos los parámetros además en todos los casos los valores de CSM se encuentra por encima de 4,000, con valores de SCD considerados buenos.

Habiendo realizado las estimaciones de los parámetros resulta conveniente analizar los valores de las diferencias entre los valores de las concentraciones experimentales y las calculadas por el modelo 6-A mostrados en las Figuras VI.7 a VI.9, donde se observa un buen ajuste entre los datos calculados con el modelo y los experimentales.

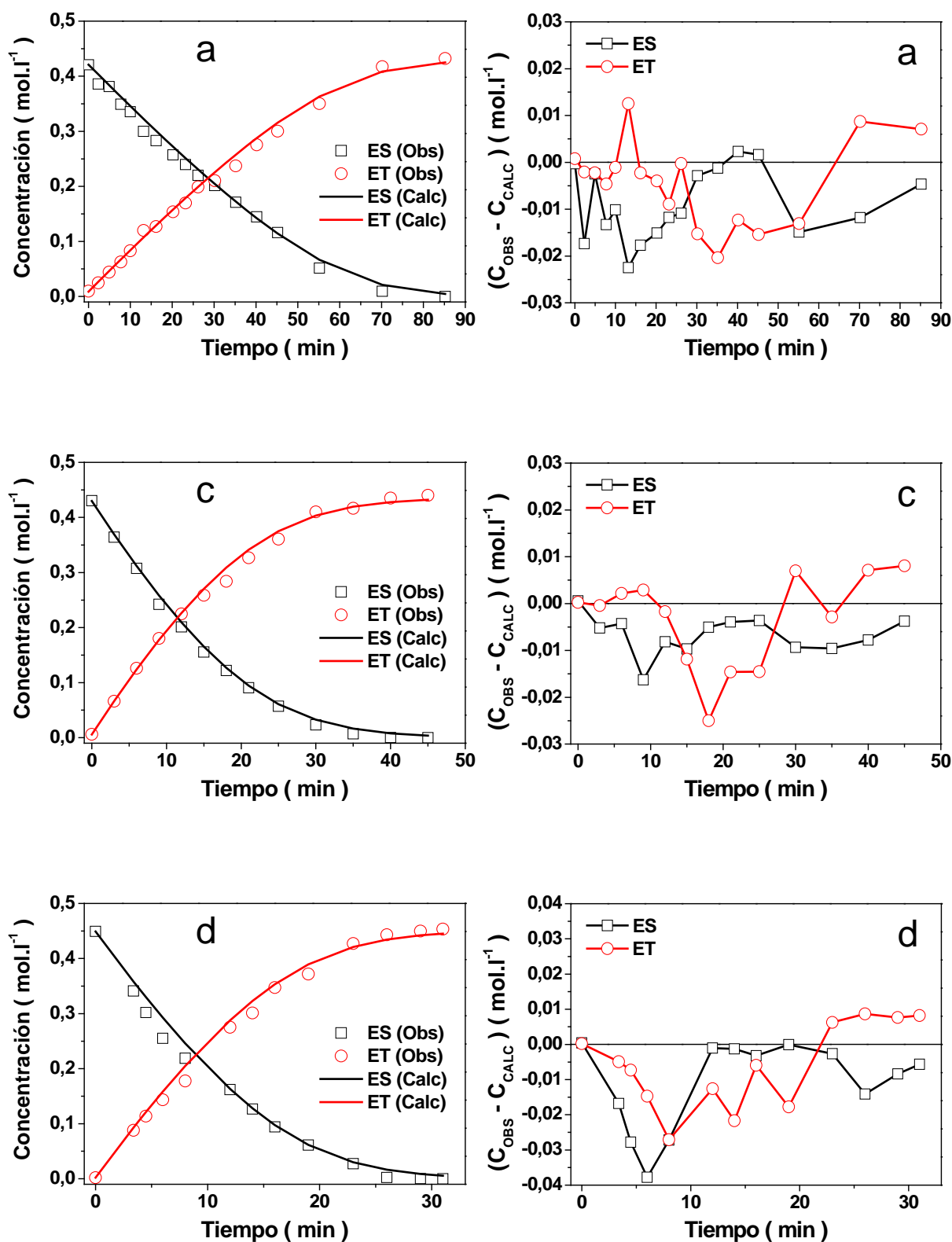




**Figura VI.7:** Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A a diferentes concentraciones iniciales de estireno [ a: 0,2224 M, b: 0,4467 M, c: 0,6668 M ]. Temp= 353 K, P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 20 bar, vel. agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl1,3-673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL.



**Figura VI.8:** Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A a diferentes temperaturas [ a: 338 K, b: 353 K, c: 368 K ]. P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 20 bar, C<sup>0</sup><sub>ES</sub>= 0,4467 M, agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl<sub>1,3</sub>-673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL.



**Figura VI.9:** Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A a diferentes presiones de H<sub>2</sub> [ a: 11 bar, b: 20 bar –ver Figura VI.6-b, c: 30 bar, d: 40 bar ]. Temp= 353 K, C<sub>ES</sub><sup>0</sup>= 0,4467, vel. agitación= 1200 rpm, masa cat PdClAl1,3-673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL.

Habiendo establecido el modelo cinético que mejor ajusta los datos experimentales, se detallara el procedimiento para la deducción de su ecuación.

Para la obtención de los modelos primero se deben adoptar todas las hipótesis que se establecieron con anterioridad para los mecanismos LHHW y considerando que todas las etapas de adsorción de los reactivos y productos están en equilibrio Se establecen los siguientes sistemas de ecuaciones:



Donde  $K_{ET}^d$  es la constante de desorción y su inversa es la constante de adsorción de etilbenceno.

El balance de los sitios activos en la superficie del catalizador queda expresado de la siguiente manera:

$$C_*^T = C_{ESl} + C_{ETl} + C_l \quad (\text{Ec VI-22})$$

Reemplazando la Ec.VI-17 y Ec. VI-21 en la Ec.VI-22 y ordenando convenientemente se obtiene:

$$C_l = \frac{C_*^T}{(1 + K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET})} \quad (\text{Ec VI-23})$$

Reemplazando Ec. VI-17 en la Ec. VI-19 y reordenando se obtiene:

$$r = k_S \cdot P_{H_2} \cdot K_{ES} \cdot C_l \cdot C_{ES} \quad (\text{Ec VI-24})$$

Reemplazando la Ec. VI-23 en la Ec. VI-24 se obtiene la ecuación de la velocidad de reacción (Ec. VI-25) conocida como modelo 4.

$$r = \frac{k_S \cdot C_*^T \cdot K_{ES} P_{H_2} \cdot C_{ES}}{(1 + K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET})} \quad (\text{Ec VI-25})$$

El mecanismo empleado para obtener la expresión cinética del modelo 6 es el mismo que se acaba de ejemplificar con la salvedad de que en este caso se considera que los reactivos y productos se encuentran cubriendo totalmente los sitios de reacción es decir que en todo momento  $C_l=0$ . Con esta consideración el balance de los sitios activos totales de reacción adquiere la forma:

$$C_*^T = C_{ESl} + C_{ETl} \quad (\text{Ec VI-26})$$

Adquiriendo la velocidad de reacción la forma utilizada en el modelo 5, es decir:

$$r = \frac{k_S \cdot C_*^T \cdot K_{ES} P_{H_2} \cdot C_{ES}}{(K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET})} \quad (\text{Ec VI-27})$$

Multiplicando y dividiendo el término inferior por  $K_{ES}$  se obtiene la ecuación utilizada en el modelo 6:

$$r = \frac{k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2} \cdot C_{ES}}{\left( C_{ES} + \frac{K_{ET}}{K_{ES}} \cdot C_{ET} \right)} \quad (\text{Ec VI-28})$$

Las consideraciones realizadas con las constantes de adsorción de los compuestos ( $K_{ES}$ ,  $K_{ET}$  y  $K_{H_2}$ ) está basada en los resultados reportados en la bibliografía en donde la adsorción de olefinas es mayor a la de la correspondiente parafina e  $H_2$ <sup>[12]</sup>, este comportamiento fue tenido en cuenta al momento de la simplificación de algunos modelos al considerar despreciables los valores de las constante de adsorción frente a las otras.

Otra información que se puede obtener es la energía de activación aparente de la reacción para el modelo 6-A ( $E_a^M$ ), donde debemos recordar que en la Sección VI.2.1.1. se obtuvo la energía de activación aparente ( $E_a$ ) a partir de la utilización de la cinética de un modelo pseudohomogéneo.

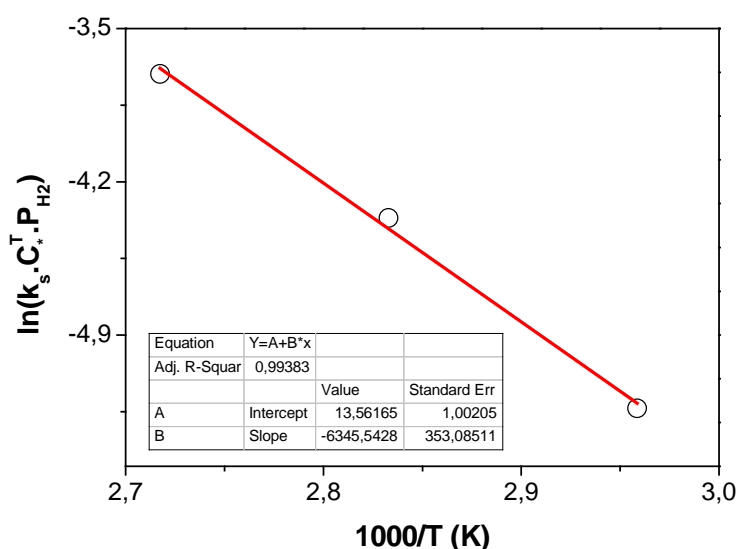
Para poder determinar la  $E_a^M$  debemos combinar los resultados obtenidos a distintas temperaturas de la Tabla VI.7 con la ecuación de la velocidad de reacción del modelo 6-A. Según la nomenclatura utilizada en la Ecuación VI-28 el término  $k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2}$  es igual (por nuestra nomenclatura) al parámetro  $P_{10}$  cuyos valores se encuentran calculados en la Tabla VI.7. Escribiendo la constante cinética de reacción ( $k_S$ ) como una expresión de tipo Arrhenius, el parámetro  $P_{10}$  adquiere la forma de la Ecuación VI.29.

$$P_{10} = k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2} = A_0 \cdot e^{-\left(\frac{E_a^M}{RT}\right)} \cdot C_*^T \cdot P_{H_2} \quad (\text{Ec VI-29})$$

Aplicando la función logaritmo y reagrupando convenientemente, se obtiene:

$$\ln(P_{10}) = \ln(k_s \cdot C_*^T \cdot P_{H_2}) = \ln(A_0 \cdot C_*^T \cdot P_{H_2}) - \left( \frac{Ea^M}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{Ec VI-30})$$

En la Figura VI.10 se presenta la grafica de  $\ln(k_s \cdot C_*^T \cdot P_{H_2})$  en función de  $1/T$ . Siguiendo el mismo procedimiento que en la sección VI.2.1.1. se obtuvo un valor de 12,61 Kcal.mol<sup>-1</sup> (52,79 KJ.mol<sup>-1</sup>) para la  $Ea^M$ .



**Figura VI.10:** Determinación de la energía de activación aparente ( $Ea^M$ ) determinada con el modelo 6-A para la reacción de hidrogenación de estireno a etilbenceno [ $P_{H_2}$ : 20 bar,  $C_{ES}^0$ : 0,4467 M, Masa cat: 10 mg].

### VI.2.2.3. Modelado cinético de la hidrogenación de estireno en presencia de agentes envenenantes

Utilizando el modelo 6-A, se realizaron los ajustes de los parámetros para las experiencias con compuestos sulfurados en presencia de 100 ppm de tiofeno (TE) y 50 ppm de tiofano (TA).

Para obtener las ecuaciones de velocidad de reacción considerando el efecto de los compuestos orgánicos sulfurados, se consideró que estos se adsorben sobre los mismos sitios del catalizador que el estireno y el etilbenceno (compiten por los mismos sitios de adsorción), además se asume un equilibrio entre el compuesto adsorbido sobre los sitios del catalizador y la concentración en el seno del líquido, es decir:



Reemplazando cualquiera de estas dos expresiones en la ecuación de la expresión del balance de los sitios activos Ecuación VI-35 para el tiofeno y Ecuación VI.36 para el tiofano se obtienen las Ecuaciones VI.37 y VI.38, respectivamente.

$$C_*^T = C_{ESI} + C_{ETI} + C_{TEI} \quad (\text{Ec VI-35})$$

$$C_*^T = C_{ESI} + C_{ETI} + C_{TAI} \quad (\text{Ec VI-36})$$

$$C_l = \frac{C_*^T}{(K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET} + K_{TE} \cdot C_{TE})} \quad (\text{Ec VI-37})$$

$$C_l = \frac{C_*^T}{(K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET} + K_{TA} \cdot C_{TA})} \quad (\text{Ec VI-38})$$



Obteniéndose de esta manera un mecanismo de reacción que contempla el envenenamiento de los sitios activos por la presencia de los compuestos sulfurados. En estas condiciones la velocidad de reacción para el modelo 6-A en presencia de tiofeno o tiofano adquieren las siguientes formas:

$$r = \frac{k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2} \cdot C_{ES}}{\left( C_{ES} + \frac{K_{ET}}{K_{ES}} \cdot C_{ET} + \frac{K_{TE}}{K_{ES}} \cdot C_{TE} \right)} \quad (\text{Ec VI-39})$$

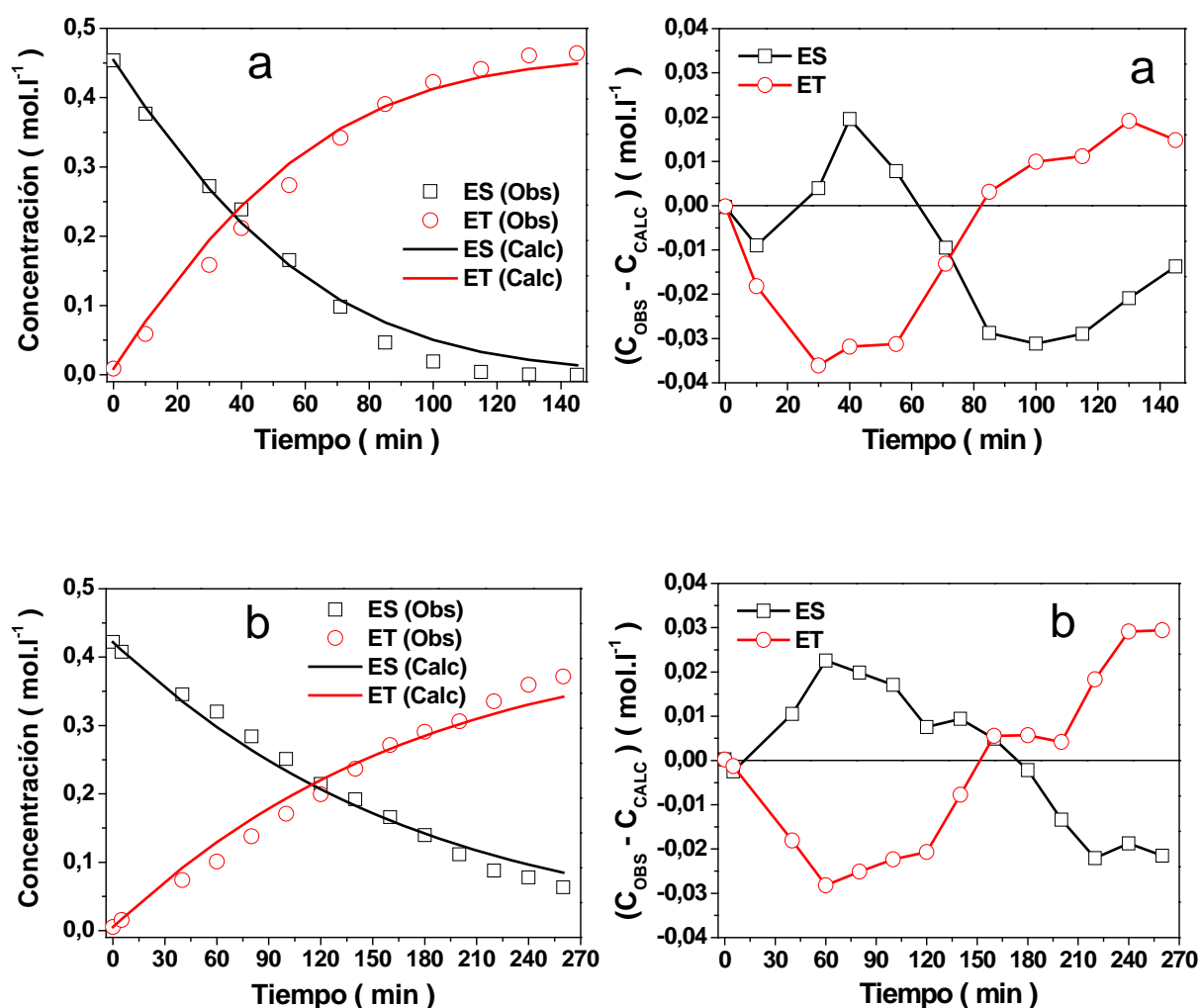
$$r = \frac{k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2} \cdot C_{ES}}{\left( C_{ES} + \frac{K_{ET}}{K_{ES}} \cdot C_{ET} + \frac{K_{TA}}{K_{ES}} \cdot C_{TA} \right)} \quad (\text{Ec VI-40})$$

Las experiencias con veneno fueron realizadas en las siguientes condiciones: T=353 K,  $P_{H_2}$ =20 bar,  $C_{ES}^0$ =0,4467 M y según corresponda el compuesto orgánico sulfurado  $C_{TE}^0$ =0,001 M (100 ppm) u  $C_{TA}^0$ = 0,00045 M (50 ppm). Los resultados obtenidos para el modelo 6-A se presentan en la Tabla VI.8.

**Tabla VI.8:** Resultados obtenidos de los ajustes cinéticos para el modelo 6-A con tiofeno (100ppm) y tiofano (50ppm).

Modelo	Veneno	Estimación de los parámetros	SCD	CSM
6-A	Tiofeno	$k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2}$ [mol.l <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ] = 0,0127119275±0,0009116562	8,515E-3	4,709
		$\frac{K_{ET}}{K_{ES}} = 0,135240590±0,0745559843$		
		$\frac{K_{TE}}{K_{ES}} = 355,843413±32,843413$		
6-A	Tiofano	$k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2}$ [mol.l <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ] = 0,0127119275±0,0009116562	7,836E-3	4,596
		$\frac{K_{ET}}{K_{ES}} = 0,135240590±0,0745559843$		
		$\frac{K_{TA}}{K_{ES}} = 4036,65277±185,55743$		

En las Figuras VI.11-a y VI.11-b se puede observar en la grafica de la izquierda el ajuste de modelo con los datos experimentales. En la gráfica de la derecha se presenta la dispersión entre los datos experimentales y los calculados con el modelo determinados como la diferencia entre el valor de concentración observado y el calculado por el modelo ( $C_{OBS} - C_{CALC}$ ).



**Figura VI.11:** Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 6-A con diferentes agentes sulfurados envenenantes [ a: Tiofeno (100 ppm), b: Tiofano (50 ppm) ]. Temp= 353 K, P<sub>H<sub>2</sub></sub>= 20 bar, C<sub>ES</sub><sup>0</sup>= 0,4467, vel. agitación= 1200 rpm, masa cat PdClA11,3-673= 10 mg, volumen de reacción= 200 mL.

### VI.3. CONCLUSIONES

La cinética de hidrogenación de estireno a etilbenceno sobre Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puede modelarse satisfactoriamente empleando un modelo LHHW que supone cubrimiento total de sitios activos presentes en la superficie del catalizador con una adsorción competitiva entre el estireno y el etilbenceno; siendo la etapa limitante la velocidad de reacción química superficial, denominado modelo 6-A. Este modelo puede predecir con confianza estadística, el efecto de las variables operativas (temperatura, presión de H<sub>2</sub> y concentración inicial de estireno) dentro del rango de las condiciones experimentales empleadas, estando de acuerdo su expresión cinética con los ordenes de reacción observados para el H<sub>2</sub> y el estireno.

Las experiencias donde se varió la temperatura de reacción fueron utilizadas para calcular la energía de activación aparente (Ea) utilizando el modelo pseudohomogéneo y la energía de activación aparente (Ea<sup>M</sup>) empleando la cinética del modelo 6-A y los resultados del parámetro P<sub>10</sub> obtenidos para el mismo. En el modelo pseudohomogéneo se obtuvo una Ea de 11,5 Kcal.mol<sup>-1</sup> mientras que en el modelo 6-A el valor Ea<sup>M</sup> obtenido fue de 12,61 Kcal.mol<sup>-1</sup>. Estos valores obtenidos para la energía de activación son un indicativo más de que las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno a etilbenceno fueron realizadas en ausencia de limitaciones difusivas que puedan enmascarar el verdadero comportamiento químico de los catalizadores.

El modelo 6-A obtiene un valor de las relaciones de las constantes de adsorción K<sub>ET</sub>/K<sub>ES</sub> menor a 1 lo que coincide con los datos bibliográficos, donde los alquenos se adsorben con mayor fuerza sobre la superficie del catalizador que su homólogo hidrogenado. Un similar estudio surge del análisis de las constantes de adsorción o sus relaciones donde los compuestos sulfurados se adsorben con mayor fuerza que el estireno, esto explica la

naturaleza envenenante de estos compuestos los que actúan a través del cubrimiento de los sitios activos del catalizador evitando que los reactivos lleguen a los mismos.

Otro resultado que se observa de la comparación de la constante de adsorción entre los distintos compuestos envenenantes es que el tiofano tiene una constante de adsorción un orden mayor que el tiofeno. Estos resultados coinciden con el comportamiento de que el tiofano sea un compuesto mucho más envenenante que el tiofeno.

Dentro de los modelos cinéticos encontrados en la bibliografía para la reacción de hidrogenación de estireno a etilbenceno Nijhuis et al.<sup>[7]</sup> presentan como posible cinética de la reacción el modelo que en este capítulo se conoce como modelo 4-B. Este modelo en el estudio realizado no cumplió con todos los requisitos para ser una opción factible. En cambio el modelo designado como el mejor (modelo 6-A) coincide con el mecanismo de los modelos reportados por Wilhite et al.<sup>[8]</sup> y Duca et al.<sup>[13]</sup> para la hidrogenación de fenilacetileno el que se hidrogena a estireno y etilbenceno. En estos trabajos si en el termino del denominador de la velocidad de reacción del estireno se hace cero la concentración de fenilacetileno, correspondiente a los compuestos adsorbidos sobre la superficie catalítica, la estructura matemática de la ecuación a la que se arriba es similar a la que presentamos en este capítulo como modelo 6-A.

Dentro de la bibliografía consultada, Nijhuis et al.<sup>[7]</sup> es el único que reporta en su ecuación cinética de reacción el efecto del tiofeno, donde obtuvo valores de  $K_{TE}/K_{ES}$  igual a 1151, mientras que en el modelo 6-A la relación  $K_{TE}/K_{ES}$  es de 356. Esta discrepancia puede deberse a que los modelos cinéticos están basados en distintos mecanismo de reacción o también por la diferencia de temperatura empleada en las condiciones de la experiencia de hidrogenación donde se realizó el ajuste, siendo para Nijhuis et al. de 323 K y en nuestro modelo de 353 K. Es conocido que los incrementos en las temperaturas van acompañados de una disminución en las constantes de adsorción de los compuestos orgánicos.

#### VI.4. CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup>“Chemical Reactor Analysis and Design”, G.F. Froment y K.B. Bischoff, John Wiley & Sons, 1990.
- <sup>2</sup>D. Yang, Z-M Cheng, Z-M Zhou, J-C Zhang y W-K Yuan; *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1051.
- <sup>3</sup>“Catalysis Deactivation”, J.P. Boitiaux, J. Cosyns y F. Verna (Autores), B. Delmon y G.F. Froment (Eds), Elsevier Science Publishers, Holanda, Pag 105, 1987.
- <sup>4</sup>Z. Karpiński; *Adv. Catal.* 37 (1990) 45.
- <sup>5</sup>Z. Zhou, Z. Cheng, Y. Cao, J. Zhang, D. Yang, y W. Yuan; *Chem. Eng. Technol.* 30(1) (2007) 105.
- <sup>6</sup>Y.M. Cheng, J.R. Chang y J.C. Wu; *Appl. Catal. A: General* 24 (1986) 273.
- <sup>7</sup>T.A. Nijhuis, F.M. Dautzenberg y J.A. Moulijn; *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 1113.
- <sup>8</sup>B.A. Wilhite, M.J. McCready y A. Varma; *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 3345.
- <sup>9</sup>S.D. Jackson y L.A. Shaw; *Appl. Catal. A: General* 134 (1996) 91.
- <sup>10</sup>R.V. Chaudhari, R. Jaganathan, D.S. Kolhe, G. Emig y F. Hofmann; *Chem. Eng. Sci.* 41 (1986) 3073.
- <sup>11</sup>A.B. Gaspar, E.B de Lima Junior, A.P.M. Vaz, D.R. Correia y M.A.P. da Silva; *Anais do XII Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis-Brasil*, Pag 476, 2003.
- <sup>12</sup>“Industrial Catalysis”, J. Hagen, Wiley-VCH, Darmstadt-Alemania, Cap 5, Pag 117, 2006.
- <sup>13</sup>D. Duca, L.F. Liotta y G. Deganello; *Catal. Today* 24 (1995) 15.

# *Capítulo VII*

## **EXPERIENCIAS CATALÍTICAS DE LOS CATALIZADORES COMPOSITE**

---

## VII.1. CATALIZADORES COMPOSITE

Los catalizadores de Pd elaborados con los soportes Composite BTAI y UTAI fueron evaluados catalíticamente sobre la reacción de hidrogenación de estireno.

En función de los resultados obtenidos se procedió a comparar el funcionamiento de los distintos catalizadores de Pd elaborados para la tesis (catalizadores de Pd soportados sobre alúmina CK300, carbón NORIT RX3 y soportes Composite BTAI y UTAI) y catalizadores comerciales (Catalizadores Axens LD265 y ENGELHARD 0,5% Pd).

Se investigó la posibilidad de reutilización de los catalizadores Composite, siendo los resultados comparados con los catalizadores comerciales.

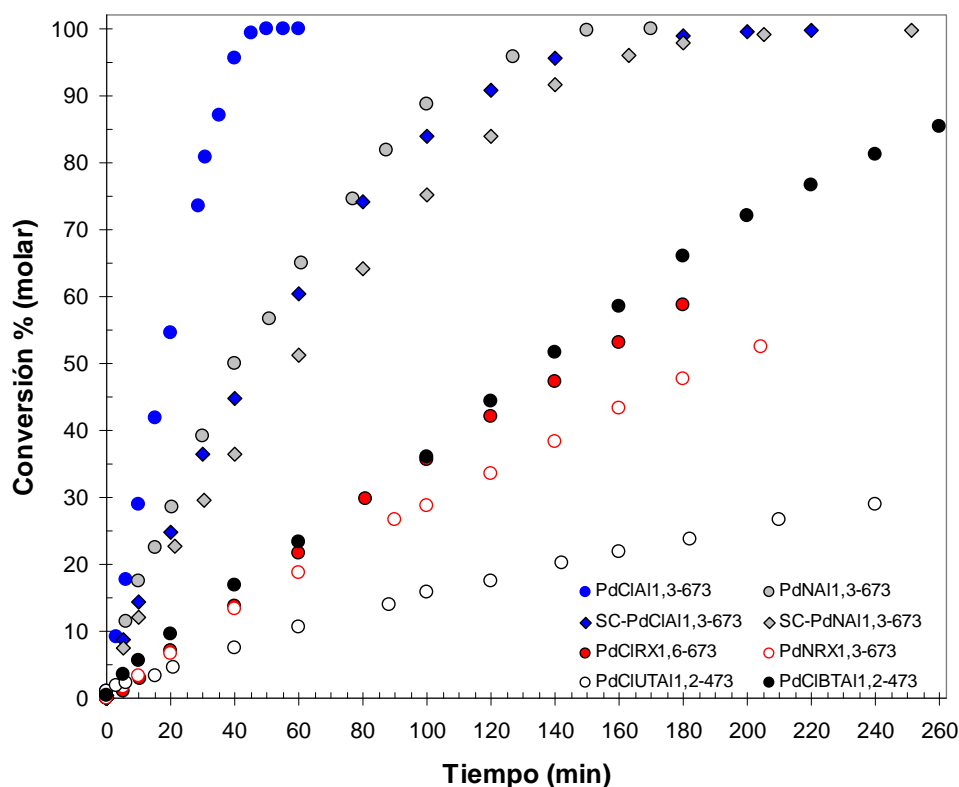
Finalmente se determinó la resistencia mecánica a la compresión de los soportes Composite y se compararon con la de otros materiales.

### VII.1.1. Comparación de los catalizadores de Pd utilizando distintos soportes

En la Figura VII.1 se presentan los resultados de conversión en función del tiempo obtenidos para los catalizadores en pellets molidos conteniendo aproximadamente 1,35% w de Pd, preparados para el trabajo de tesis sobre los diferentes soportes, las condiciones empleadas para la reacción fueron las mismas que las enunciadas en la sección V.2.3.

Los resultados de actividad obtenidos para esta serie de catalizadores se presentan en la Tabla VII.I, donde se puede observar que los catalizadores soportados sobre  $Al_2O_3$  presentan los mayores valores de  $r_{ES}^0$  mientras que los soportados sobre carbón RX3 y Composite presentan menores valores, siendo el orden para la serie de  $r_{ES}^0$ : PdCIAI > PdNAI > SC-PdCIAI > SC-PdNAI > PdBTAI > PdCIRX  $\approx$  PdNRX > PdUTAI. Del análisis de la

actividad por sitio metálico expuesto (TOF) se observa un orden diferente, donde los catalizadores elaborados a partir de los soportes Composites UTAI y BTAI pasan a ser una de las mejores opciones, siendo el orden de TOF el siguiente: PdBTAI > PdNAI > SC-PdNAI > PdUTAI > SC-PdCIAI > PdCIRX > PdNRX > PdCIAI.



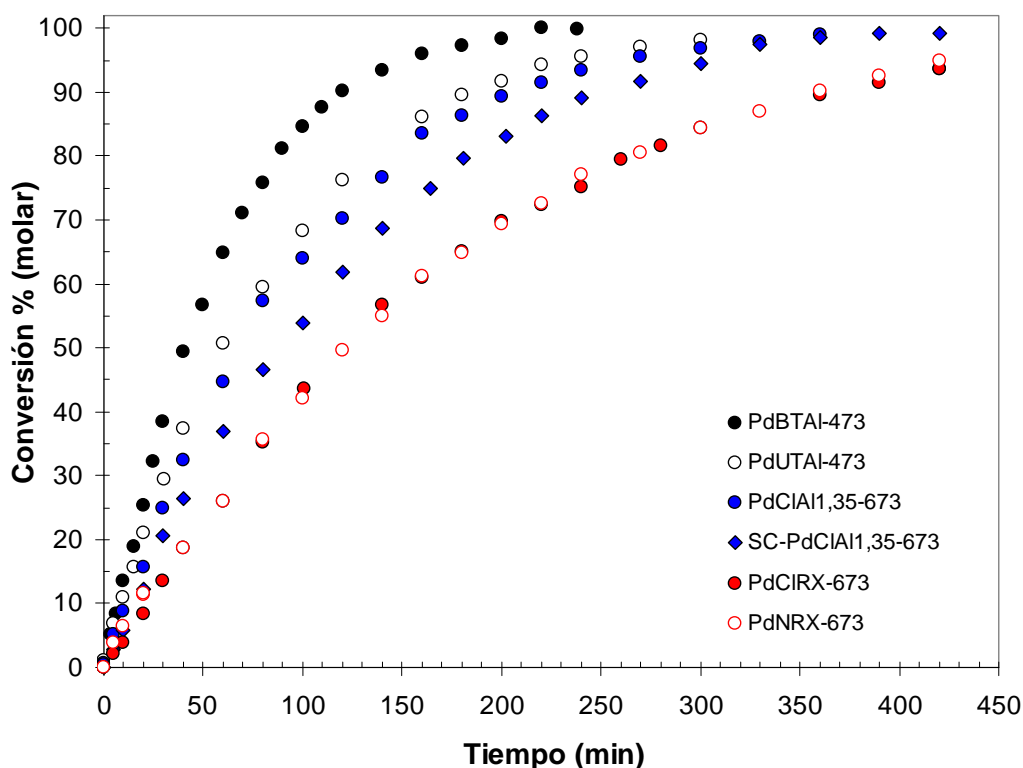
**Figura VII.1:** Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores en pellets molidos con 1,35% w Pd soportados sobre: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbón RX3, Composite UTAI y BTAI.

**Tabla VII.1:** Resultados de velocidades de reacción inicial  $r_{ES}^0$ ,  $r_{ES}^{0*}$  y TOF obtenidos para los catalizadores en pellets molidos con 1,35% Pd soportados sobre: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbón RX3, Composite UTAI y BTAI.

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r_{ES}^0$ [n° est/g <sub>cat</sub> min]	$r_{ES}^{0*}$ [n° est/ At Met sup min]	TOF (s <sup>-1</sup> )
PdCIAI1,3-673	673	0,2372	7,09E-21	71,21
PdNAI1,3-673	673	0,1355	1,04E-20	104,08
SC-PdCIAI1,3-673	673	0,1183	8,91E-21	89,48
SC-PdNAI1,3-673	673	0,1010	9,88E-21	99,19
PdCIRX-673	673	0,0295	8,09E-21	81,25
PdNRX-673	673	0,0271	7,78E-21	78,08
PdBTAI1,2-473	473	0,0300	1,21E-20	121,15
PdUTAI1,2-473	473	0,0097	9,79E-21	98,26



Generalmente en los procesos industriales que se emplean metales soportados como catalizadores, por cuestiones de facilidad de operación y escala, predominan las formas más fáciles de soportar o separar (pellets, pastillas, etc) sobre las de polvo. Por este motivo y con el objeto de poder comparar el comportamiento de los diferentes catalizadores en forma de pellets de Pd elaborados en el trabajo de tesis se presentan en la Figura VII.2 los resultados de conversión en función del tiempo de las experiencias realizadas en las mismas condiciones operativas que las descritas en la sección V.2.5.1. En la gráfica se puede apreciar que los catalizadores elaborados sobre los soportes Composite son los que alcanzan mayores conversiones a igualdad de tiempo. Comparando los resultados de la Tabla VII.2, los catalizadores Composite en pellets son los que poseen los mayores valores de  $r_{ES}^0$ , siguiendo en orden decreciente los soportados sobre  $Al_2O_3$  y carbón RX3.



**Figura VII.2:** Resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno en catalizadores en pellets con 1,35% Pd soportados sobre:  $Al_2O_3$ , carbón RX3, Composite UTAl y BTAl.

**Tabla VII.2:** Resultados de velocidades de reacción inicial  $r_{ES}^0$  y factor de efectividad ( $\eta$ ) obtenidos para los catalizadores en pellets con 1,35% w Pd soportados sobre:  $Al_2O_3$ , carbón RX3, Composite UTAI y BTAI

Catalizador	Temp. Red. [K]	$r_{ES}^0$ [n° est/g <sub>cat</sub> min]	$\eta$
PdCIAI1,35-673	673	0,0028	0,012
SC-PdCIAI1,35-673	673	0,0019	0,016
PdCIRX-673	673	0,0014	0,048
PdNRX-673	673	0,0014	0,051
PdBTAI-473	473	0,0038	0,127
PdUTAI-473	473	0,0029	0,299

En los catalizadores en pellets se obtuvo el siguiente orden para  $r_{ES}^0$ : PdBTAI > PdUTAI > PdCIAI > SC-PdCIAI > PdCIRX  $\approx$  PdNRX.

Utilizando la definición del factor de efectividad  $\eta$  (Ec. V-18) calculado como el cociente entre la  $r_{ES}^0$  de las experiencias en pellets y la  $r_{ES}^0$  de las experiencias en pellets molidos (en control químico). De esta manera se puede obtener una idea de la resistencia a la transferencia de materia en el interior de pellet, los valores de  $\eta$  se presentan en la Tabla VII.2 donde claramente los catalizadores Composite PdUTAI y PdBTAI presentan los mayores valores de  $\eta$ .

### VII.1.2. Comparación de los catalizadores Composite con muestras comerciales

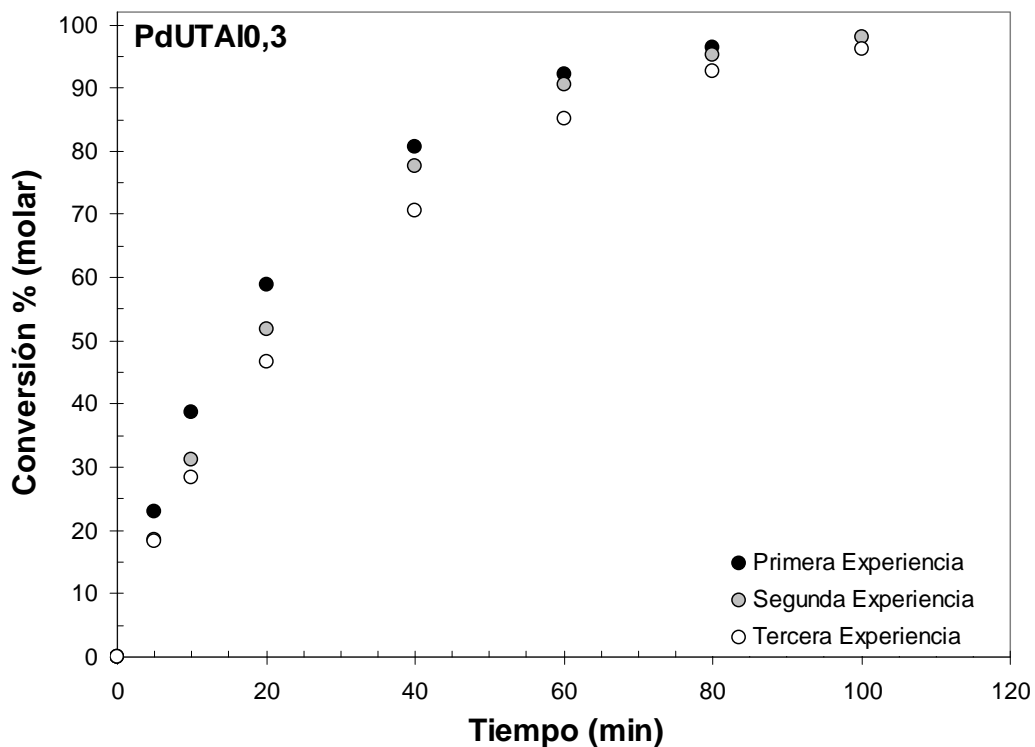
Continuando con el proceso de comparación de los catalizadores en condiciones más parecidas a las utilizadas en la industria de purificación de las corrientes petroquímicas, se decidió comparar el comportamiento de los catalizadores Composite frente al de los catalizadores industriales, para cumplir con esta finalidad se prepararon catalizadores Composite BTAI y UTAI conteniendo 0,27 y 0,25 % w real de Pd, respectivamente.

Para la realización de estas experiencias las condiciones empleadas fueron las mismas que las descritas en la sección V.2.5.1 con la diferencia que la masa de catalizador utilizada fue 1 g.

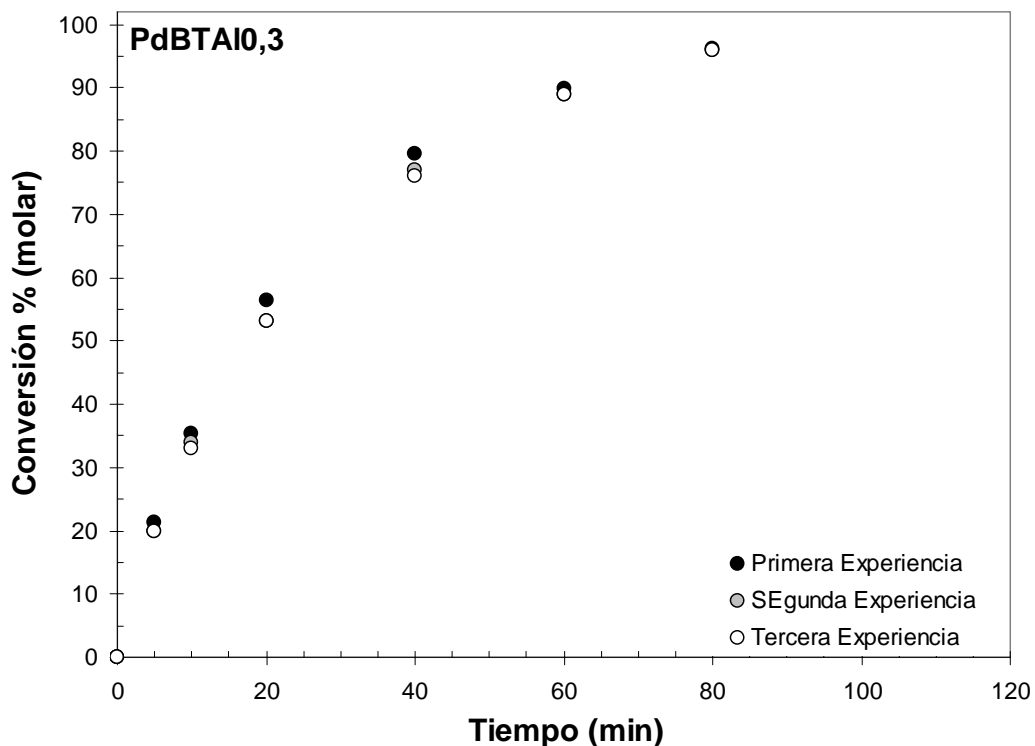
Esta serie de experiencias también fue utilizada para comparar la desactivación de los distintos catalizadores. Para lograr este objetivo se realizaron tres experiencias consecutivas con los catalizadores en pellets, el procedimiento empleado fue el siguiente: finalizada la primer experiencia se despresurizó el reactor, seguidamente se desacopló la tapa para sacar la canasta conteniendo el catalizador e inmediatamente minimizando el contacto con el aire fue transferida a otra parte inferior del reactor (vaso) previamente preparado con las mismas concentraciones de reactivo, solvente y estándar interno utilizadas en la primer experiencia de estas pruebas. En la segunda y tercer experiencia el procedimiento empleado para iniciar la reacción fue el mismo al utilizado en la primer experiencia de esta serie, la misma se encuentra descrita en detalle en la sección experimental y básicamente cuenta de las siguientes etapas: a) cierre del reactor, b) conexión de gases y montaje en el equipo de agitación, c) purga del reactor con N<sub>2</sub>, d) calentamiento del reactor a la temperatura de reacción y e) inicio de la reacción.

Los resultados de las tres experiencias se encuentran en las Figura VII.3 (Catalizador Composite PdBTA10,3), Figura VII.4 (Catalizador Composite PdUTA10,3), Figura VII.5 (Catalizador comercial LD265) y Figura VII.6 (Catalizador comercial ENGELHARD 0,5 Pd).

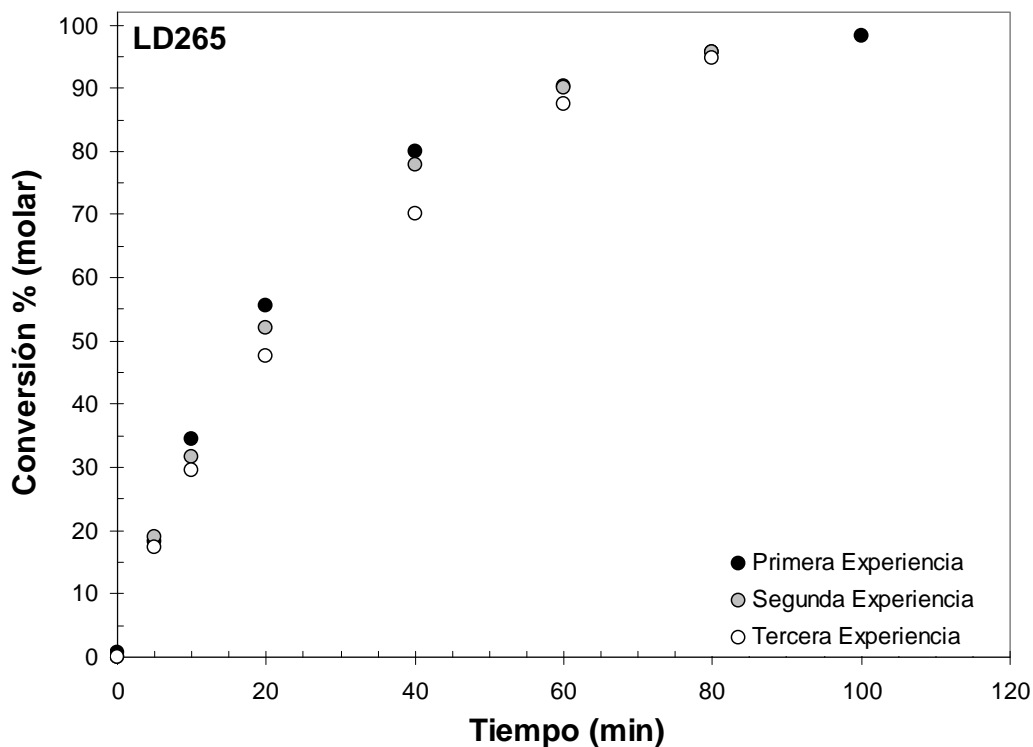
Comparando los resultados de desactivación, se puede observar que todos los catalizadores se van desactivando de alguna manera en las sucesivas experiencias, apreciándose una clara diferencia entre el catalizador Composite PdBTA10,3 con respecto a los demás, en donde este efecto es mucho menos pronunciado.



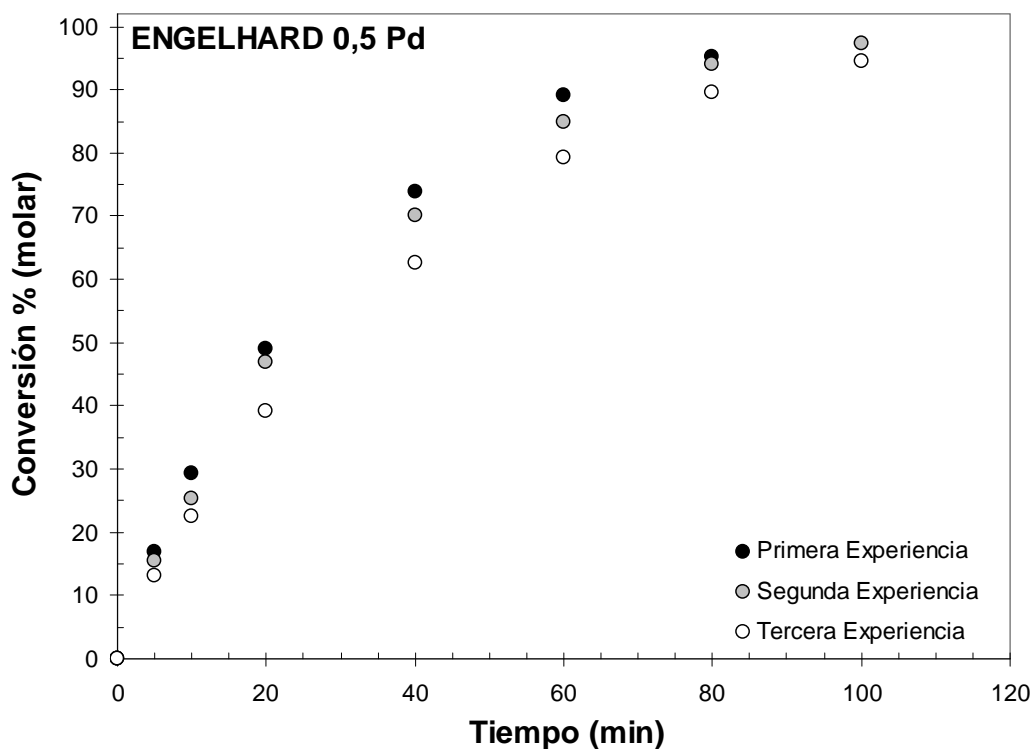
**Figura VII.3:** Experiencias de estabilidad del catalizador PdUTA10,3 en la reacción de hidrogenación de estireno.



**Figura VII.4:** Experiencias de estabilidad del catalizador PdBTA10,3 en la reacción de hidrogenación de estireno.



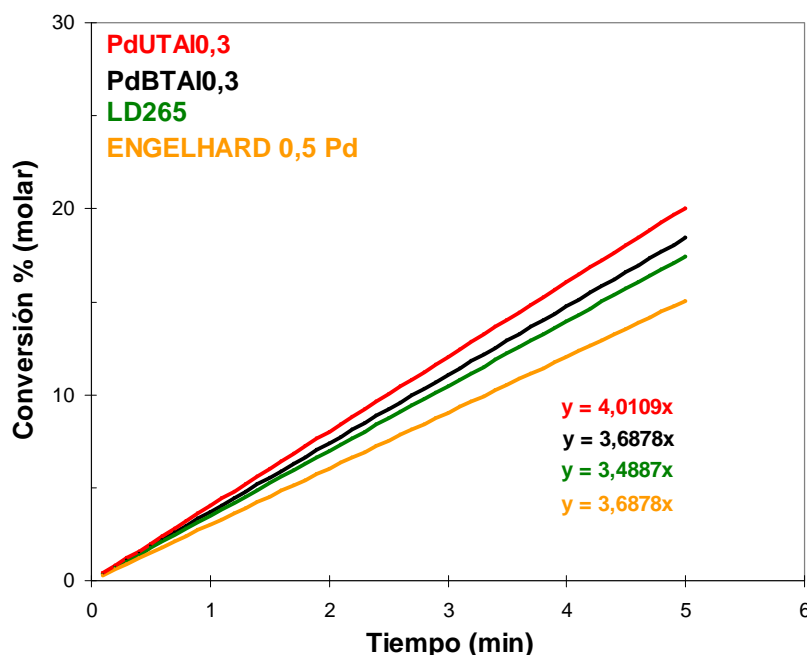
**Figura VII.5:** Experiencias de estabilidad del catalizador LD265 en la reacción de hidrogenación de estireno.



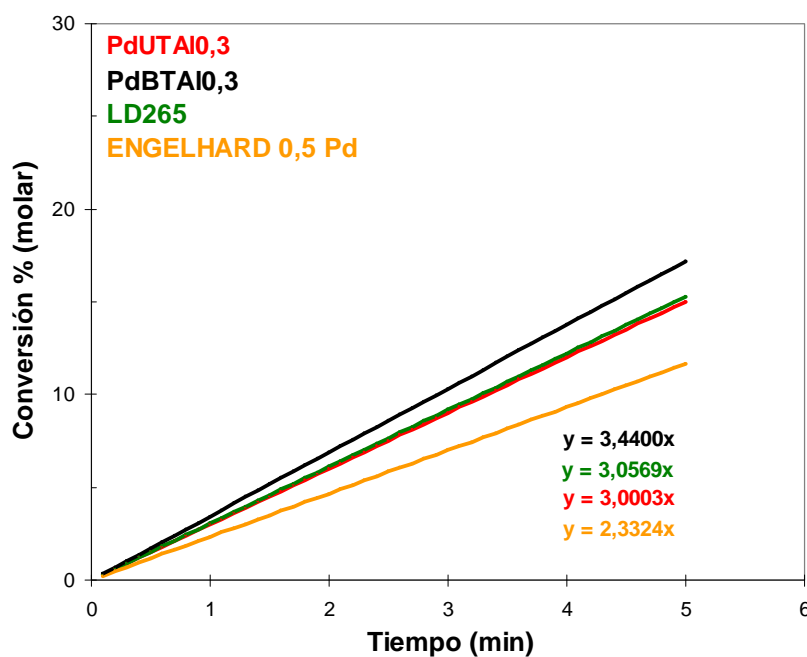
**Figura VII.6:** Experiencias de estabilidad del catalizador ENGELHARD en la reacción de hidrogenación de estireno.

En la Figura VII.7 se presentan las pendientes al origen de la primera experiencia, obtenidas en esta serie de catalizadores, calculada con los datos de conversión en función del tiempo. En esta figura se puede observar que los catalizadores Composite presentan mayores conversiones de estireno a igualdad de tiempo que los catalizadores comerciales.

En la Figura VII.8 se presentan las pendientes al origen de la tercera experiencia.



**Figura VII.7:** Pendiente inicial de la primera experiencia obtenida para los catalizadores: PdUTAl0,3, PdBTAl0,3, LD265 y ENGELHARD.



**Figura VII.8:** Pendiente inicial de la tercera experiencia obtenida para los catalizadores: PdUTAl0,3, PdBTAl0,3, LD265 y ENGELHARD.

Comparando los resultados de la Figura VII.7 con los de Figura VII.8, como el cociente de las pendientes entre la tercera y primera experiencia (Tabla VII.3), se obtiene una estimación para apreciar los efectos de desactivación en cada catalizador.

**Tabla VII.3:** Pendiente al origen de la primera y tercer experiencia y cociente entre las mismas obtenida para los catalizadores en pellets PdUTA10,3, PdBTA10,3, LD265 y ENGELHARD.

<b>Catalizador</b>	<b>Pendiente 1<sup>er</sup> Experiencia</b>	<b>Pendiente 3<sup>er</sup> Experiencia</b>	<b>Relación pendiente 3<sup>er</sup> Exp. / 1<sup>er</sup> Exp.</b>
<b>PdUTA10,3</b>	4,0109	3,0030	0,749
<b>PdBTA10,3</b>	3,6878	3,4400	0,933
<b>LD265</b>	3,4887	3,0569	0,861
<b>ENGELHARD</b>	3,0116	2,3324	0,775

La Tabla VII.3 muestra que el catalizador Composite PdBTA10,3 es el que menos se desactiva durante las sucesivas experiencias catalíticas siendo el orden de desactivación de esta serie PdUTA10,3  $\approx$  ENGELHARD > LD265 > PdBTA10,3. En esta tabla también se observa que en la primera experiencia los catalizadores Composite son los que poseen mayor conversión en menor tiempo. Este comportamiento aún se sigue apreciando en la tercera experiencia para la muestra PdBTA10,3, siendo comparables los valores entre las muestras PdUTA10,3 y LD265.

Una de las posibles causas de desactivación que se puede estar dando en nuestras experiencias puede deberse a la formación y deposición de depósitos carbonosos o gomas sobre las superficies metálica lo que ocasiona una disminución en el área activa disponible y por consecuencia una disminución en la actividad de los catalizadores.

En las reacciones de hidrogenación de enlaces C=C y C $\equiv$ C, la formación de gomas sobre la superficie catalítica se debe a reacciones secundarias de polimerización, catalizadas por la concentración de sitios ácidos sobre el soporte<sup>[1-3]</sup>.

Para tener en cuenta el efecto de la acidez de la superficie de los soportes utilizados, se empleó como reacción test la deshidratación de 1,4-butanodiol a tetrahidrofurano (THF), utilizando la propiedad de que la reacción de deshidratación de los alcoholes es catalizada proporcionalmente a la presencia de sitios ácidos que favorece la formación de esterres<sup>[3,4]</sup>.

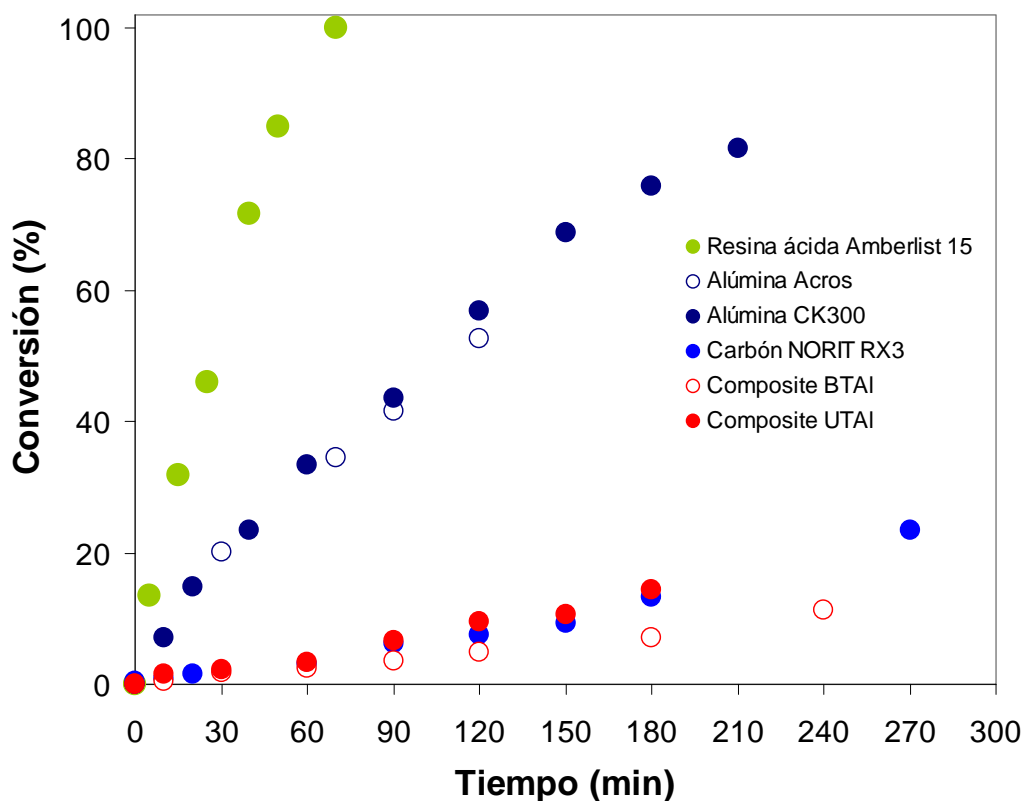
Las condiciones empleadas para la reacción test de determinación de acidez fueron:

Temperatura de reacción =	473 K.
Velocidad de agitación =	1000 rpm.
Masa de catalizador =	200 mg.
Volumen de 1,4-butanodiol (reactivo) =	2 g.
Volumen de 1,4-dioxano (solvente) =	20 g.

En estas experiencias se utilizó resina ácida Amberlist 15,  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  Acros,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  CK300 (fase  $\gamma$  determinada por DRX), carbón NORIT RX3 Extra, Composite UTAI y Composite BTAI. La resina Amberlist 15 fue seleccionada debido a su elevado carácter ácido, sirviendo de esta manera como referencia para los demás soportes.

Los resultados de conversión de 1,4-butanodiol a THF en función del tiempo se pueden observar en la Figura VII.9. En la misma como era de esperarse el que presenta mayor actividad es la resina ácida Amberlist 15. La  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  Acros presenta similares valores de conversión en función del tiempo que la alúmina CK300 lo cual es coherente con la existencia en forma de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  de esta última determinada por DRX. Los soportes Composite y el carbón NORIT RX3 presentan valores de conversión muy inferiores a los reportados por los de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , donde el carbón y el Composite UTAI no presentan mayores diferencias siendo en el Composite BTAI en el que se observaron los menores valores de conversión en función del tiempo.





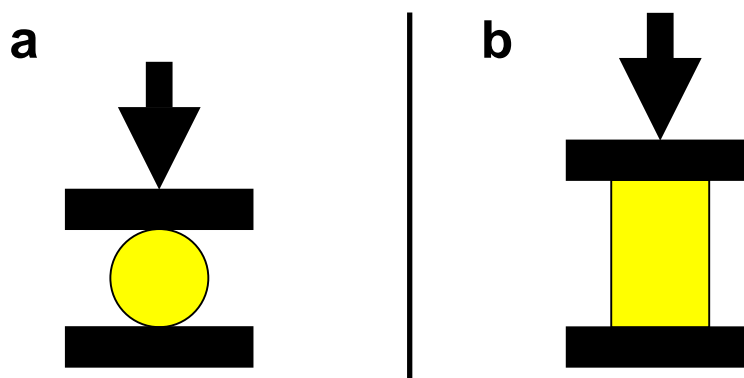
**Figura VII.9:** Resultados de conversión en función del tiempo de las experiencias de deshidratación de 1,4-butanodiol.

Con los resultados obtenidos de la reacción de deshidratación de 1,4-butanodiol se puede apreciar que los soportes Composite poseen un bajo nivel de acidez sobre su superficie siendo el soporte BTAL el que presenta los menores valores de conversión a los 240 minutos.

La menor conversión en la reacción de deshidratación del soporte BTAI posiblemente nos esté dando el indicio de por que el catalizador PdBTAI<sub>0,3</sub> es el que menos se desactiva en las experiencias sucesivas de hidrogenación de estireno, siendo en este caso donde se minimizó la posible formación de depósitos sobre la superficie activa.

Hasta este momento siempre se trabajó sobre la capacidad catalítica de los catalizadores, sin embargo esto es solo un aspecto de importancia en los procesos industriales. Otro factor que posee la misma importancia que el comportamiento catalítico son las propiedades de resistencia mecánica de los mismos. Bajo este fundamento se estudió la

resistencia mecánica a la compresión diametral (Figura VII.10-a) y longitudinal (Figura VII.10-b) de distintos soportes utilizados en la elaboración de catalizadores de hidrogenación.



**Figura VII.10:** Ensayos de resistencia de distintos soportes utilizados como para la preparación de catalizadores: a) Compresión diametral y b) Compresión longitudinal.

Las muestras ensayadas a la resistencia a la compresión fueron: soporte Composite UTAI y BTAI,  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  Gilder, carbón NORIT RX3 y catalizador comercial de 0,5% Pd ENGELHARD.

Los resultados de resistencia a la compresión diametral y longitudinal presentados en la Tabla VII.4 son el resultado de un promedio de 10 muestras. En esta tabla se puede observar que los soportes Composite son los que poseen de forma notoria las mejores cualidades de resistencia mecánica.

**Tabla VII.4:** Resultados de los ensayos de compresión diametral y longitudinal de los soportes Composite UTAI y BTAI,  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  Gilder, carbón NORIT RX3 y catalizador comercial de 0,5% Pd ENGELHARD

<b>Catalizador</b>	<b>Resistencia Diametral [Kg/cm<sup>2</sup>]</b>	<b>Resistencia Longitudinal [Kg/cm<sup>2</sup>]</b>
<b>PdUTAI</b>	348 ± 11	1327 ± 32
<b>PdBTAI</b>	392 ± 17	1415 ± 21
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gilder</b>	282 ± 13	1021 ± 9
<b>Carbón RX3</b>	Inferior a 60	325 ± 42
<b>ENGELHARD</b>	Inferior a 77	828 ± 15

### **VII.1.3. Conclusiones de los Soportes Composite BTAI y UTAI**

Los resultados de hidrogenación de estireno en catalizadores en pellets y molidos conteniendo 1,35% w Pd nos muestran que los soportes Composite UTAI y BTAI presentan valores muy superiores del factor de efectividad ( $\eta$ ) que las demás muestras. Estos resultados se pueden comprender en función del espesor del film de metal formado sobre la superficie del soporte, donde los Composite presentan espesores muy inferiores a los demás como se observó en la sección de los resultados de caracterización. El menor espesor del film metálico en los catalizadores egg-shell se transfiere en forma directa en una menor efecto de resistencia a la transferencia de materia intrapartícula como lo observaron Zhou et al<sup>[5]</sup>.

En la serie de las experiencias catalíticas de los catalizadores en pellets 1,35% w Pd, los Composite son los que presentaron los mayores valores de conversión de estireno a igualdad de tiempo.

En las experiencias realizadas sobre los soportes Composite UTAI y BTAI conteniendo aproximadamente 0,3% w Pd, comparadas con la de los catalizadores comerciales LD265 y ENGELHARD, se puede observar que los catalizadores Composite son los más activos en la primera experiencia realizada cambiando ese comportamiento con las sucesivas experiencias. Sin embargo se observa que la muestra PdBTAI0,3 presentó menores valores de desactivación que las demás muestras, este comportamiento posiblemente se deba a la presencia de sitios de menor fuerza ácida presentes en el soporte como se puede deducir de las experiencias de deshidratación de 1,4-butanodiol.

La menor naturaleza ácida de los soportes Composite se puede transformar en una ventaja al momento de evitar reacciones indeseables en las reacciones de hidrogenación como lo son la formación de depósitos carbonosos o gomas sobre el superficie del catalizador

debido a la polimerización de los enlaces C=C y C≡C o reacciones de hidrogenólisis<sup>[3,6]</sup> que afectan la selectividad hacia los productos.

Otra ventaja que presentan los soportes Composite frente a los tradicionales utilizados en la preparación de los catalizadores de hidrogenación, son sus propiedades mecánicas donde claramente los mejores valores observados en la compresión diametral y longitudinal, se confiere en una mayor resistencia de carga que deben soportar estos catalizadores en la parte inferior de los reactores tubulares.

La ventaja que poseen los catalizadores egg-shell y por lo que se utiliza sobre las demás formas de distribución del metal en la partícula catalítica, es que poseen menor limitaciones de transferencia de materia intrapartícula y al estar alojada la fase activa sobre la superficie del soporte permiten además una mejor control de la temperatura en la superficie del catalizador sobre todo en reacciones fuertemente exotérmicas confiriendo de esta manera mejor control de la reacción y de la temperatura en el reactor.

Es bien conocido que la accesibilidad uniforme de los reactivos a los sitios activos tiene gran importancia para obtener alta actividad y selectividad en los procesos químicos<sup>[7]</sup>. Por ejemplo en reacciones consecutivas de la forma  $A \rightarrow B \rightarrow C$ , donde la formación del producto C puede ser suprimida o minimizada utilizando catalizadores en donde la fase activa se encuentra depositada en una pequeña capa sobre la superficie del soporte<sup>[8,9]</sup>.

Como se mencionó los catalizadores egg-shell se utilizan en reacciones de síntesis donde las limitaciones de transferencia de materia intrapartícula suelen ser un inconveniente como ser las reacciones de hidrogenación selectiva<sup>[10,11]</sup>, síntesis de Fischer-Tropsch<sup>[12-14]</sup>, reformado de metano<sup>[15,16]</sup> reformado de CO<sub>2</sub>, oxidación parcial de metano<sup>[17]</sup> y otras.

De las propiedades mecánicas dependen muchos de los factores económicos al momento de elegir un soporte para la preparación de los catalizadores. Los catalizadores generalmente se encuentran colocados en el interior de reactores de lecho fijo de 10 m o más

de altura, donde son autoportantes, es decir que los catalizadores colocados en la parte inferior del reactor deben aguantar todo el peso de los que se encuentran por encima, debiendo poseer alta resistencia mecánica a la compresión<sup>[18]</sup>. Si el soporte del catalizador no resiste, se rompe generando un colapso de la estructura del lecho catalítico dentro del reactor, con lo cual se produce un aumento en la pérdida de carga o pérdida de la fase metálica activa, la cual se retira del interior del reactor junto con los solventes y productos de reacción ocasionando una disminución en la vida útil del catalizador e importantes pérdidas económicas, debido a que muchas veces como fase activa se utilizan metales costosos como ser: Rh, Pt, Pd; Ru, Ir, Au, etc.

Los procesos hasta ahora conocidos para la preparación de catalizadores egg-shell, necesitan un control muy preciso de muchas variables durante su preparación; como ser: la viscosidad, el pH de la solución metálica impregnante, la concentración metálica de la solución, la naturaleza de la solución impregnante (acuosa u orgánica o mezcla de las mismas), el tiempo de contacto de la solución con el soporte, la temperatura a la que realiza el proceso de impregnación, el proceso de deposición del metal sobre el soporte, la temperatura de secado y/o calcinación<sup>[9,16,14,17,19-41]</sup>. El control de todas estas variables dificulta la elaboración de estos catalizadores a escala industrial y es muy difícil mantener la repetitividad de los resultados entre distintas preparaciones de catalizadores.

En función de lo hasta aquí expresado, se puede decir que los catalizadores Composite egg-shell son superiores a los existentes debido a una combinación de factores, los cuales son: buenas propiedades mecánicas, facilidad en el método de preparación del soporte y del catalizador, pequeño espesor de la fase activa depositada sobre la superficie externa del soporte, distribución uniforme del metal en la superficie del soporte, proceso de preparación del soporte y catalizador extrapolable a escala industrial, el método de elaboración permite obtener soportes con amplia diversidad de formas.

## VII.2. CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup>V.I. Pârvulescu, V. Pârvulescu, D. Macovei y L. Frunza; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93(9) (1997) 1827.
- <sup>2</sup>N.S. Fígoli y P.C. L'Argentièrre; *Cat. Today*. 5 (1989) 403.
- <sup>3</sup>“*Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 51). New Solid Acids and Bases*” K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono y H. Hattori, Elsevier Science Publishers, Holanda, 1989.
- <sup>4</sup>“*Acid-Base Catalysis, Proceedings of the International Symposium on Acid-Base Catalysis, Sapporo, 1988*”, K. Tanabe, H. Hattori, T. Yamaguchi y T. Tanaka (Eds.), Kodansha Ltd, Impreso en Japon, Cap 1.1, Pag 1, 1989.
- <sup>5</sup>Z. Zhou, Z. Cheng, Y. Cao, J. Zhang, D. Yang y W. Yuan; *Chem. Eng. Technol.* 30(1) (2007) 105.
- <sup>6</sup>A.B. Gaspar y L.C. Dieguez; *Appl. Catal. A: General* 201 (2000) 241.
- <sup>7</sup>I.Z. Ismagilov, R.P. Ekatpure, L.T. Tsykoza, E.V. Matus, E.V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon, M.A. Kerzhentsev y J.C. Schouten; *Catal. Today* 105 (2005) 516.
- <sup>8</sup>F. Shadman-Yadzi y E.E. Petersen; *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 227.
- <sup>9</sup>Y.Q. Zhuang, M. Claeys y E. van Steen; *Appl. Catal. A: General* 301 (2006) 138.
- <sup>10</sup>Patente US7462751; D.M. Lowe, M. Molinier, J.D.Y. Ou, M.A. Risch, A.F. Volpe Jr, J.C. Yoder y V. Sokolovskii, ExxonMobil Chemical Patents Inc, 2008.
- <sup>11</sup>Patent Application 20080257784; J-P Dath y W. Vermeiren, Fina Technology INC, 2008.
- <sup>12</sup>Patente EP1824598A1; C.M. Lok y S. Bale, Johnson Matthey PLC, 2006.
- <sup>13</sup>E. Iglesia, S. Soled, J. Baumgartner y S. Reyes; *J. Catal.* 153 (1995) 108.
- <sup>14</sup>C. Galarraga, E. Peluso y H. de Lasa; *Chem. Eng.* 82 (2001) 13.
- <sup>15</sup>K. Takehira, T. Shishido, D. Shoro, K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki; *Catal. Comm.* 5 (2004) 209.
- <sup>16</sup>K. Takehira, T. Kawabata, T. Shishido, K. Murakami, T. Ohi, D. Shoro, M. Honda y K. Takaki; *J. Catal.* 231 (2005) 92.
- <sup>17</sup>Y. Qiu, J. Chen y J. Zhang; *Catal. Comm.* 8 (2007) 508.
- <sup>18</sup>“*Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 79). An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*”, J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen, Elsevier Science Publishers, Holanda, Cap 8.5, 1993.
- <sup>19</sup>M. Komiyama; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27 (1985) 273.
- <sup>20</sup>S-Y Lee y R. Aris; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27(2) (1985) 207.
- <sup>21</sup>M. Komiyama y R.P. Merrill; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1984) 1169.
- <sup>22</sup>R.C. Vincent y R.P. Merrill; *J. Catal.* 35 (1974) 206.
- <sup>23</sup>A. Lekhal, J.G. Khinast y B.J. Glasser; *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3989.
- <sup>24</sup>A. Lekhal, B.J. Glasser y J.G. Khinast; *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 4473.
- <sup>25</sup>J-X Wang, J-F Chen; *Mat. Research Bulletin* 43 (2008) 889.
- <sup>26</sup>Patent Application 20010056036; L. Siqin, M. Xiaotang, G. Liu, S. Liang y X. Zhang, Morrison & Foerster LLP, 2001.
- <sup>27</sup>Patente US7304012; M.L.H. Green y T. Xiao, 2007.

- <sup>28</sup>Patente JP9225305; T.B. Rin, T.C. Tsuu y K.Y. Tsuai, Chunkuo Suuyuu Kofun Yugenkoshi, 1997.
- <sup>29</sup>Patente WO200072961; Yatao Hu y A.L. Dent, PQ Holding Inc, 2000.
- <sup>30</sup>Patente US6355596; Y. Hu y A. Dent, PQ Holding Inc, 2002.
- <sup>31</sup>Patente US5012027; H. Abrevaya y T. Imai, UOP Inc, 1991.
- <sup>32</sup>Patente US4519951; G.M.Q. palatine y B.J.A. Des Plaines, UOP Inc, 1985.
- <sup>33</sup>Patente US7288686; J.Y. Ryu, Catalytic Distillation Technologies, 2007.
- <sup>34</sup>Patente US4051072; R.E. Bedford y M. Berg, General Motors Corporation, 1977.
- <sup>35</sup>H.C. Chen y R.B. Anderson, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 12 (1973) 122.
- <sup>36</sup>H.C. Chen y R.B. Anderson; J. Catal. 43 (1976) 200.
- <sup>37</sup>F. Melo, J. Cervello y E. Hermana; Chem. Eng. Sci. 35 (1980) 2175.
- <sup>38</sup>E. van Steen, G.S. Sewell, R.A. Makhote, C. Micklethwaite, H. Manstein, M. de Lange y C.T. O'Connor; J. Catal. 162 (1996) 220.
- <sup>39</sup>F. Patcas, W. Krysmann; Appl. Catal. A: General 316 (2007) 240.
- <sup>40</sup>Y-S Shyr y W.R.J. Ernst; Catal. 63 (1980) 425.
- <sup>41</sup>Q. Lin, Y. Ji, Z-D Jiang y W-D Xiao; Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 7950.

# *Capítulo VIII*

## **CONCLUSIONES FINALES**

---



## VIII. CONCLUSIONES FINALES

### VIII.1. Conclusiones generales

Durante el desarrollo del trabajo de esta Tesis se estudió el funcionamiento de catalizadores metálicos soportados de Pt, Pd, Rh, Ru y Ni en la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno, reacción utilizada como test en la purificación de olefinas y diolefinas de las corrientes provenientes de los procesos de pirólisis. También se estudió el efecto desactivante que presentan los compuestos sulfurados tiofeno y tiofano presentes en las corrientes de pirólisis.

El estudio se realizó sobre catalizadores metálicos soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , carbón activado y nuevos materiales compuestos (Composite) elaborados durante el trabajo de tesis.

En el presente trabajo se evaluó la incidencia sobre la reacción de hidrogenación y sulfurresistencia de: el metal, el precursor metálico, el tratamiento de calcinación, el tratamiento térmico de reducción y la naturaleza del soporte.

En estas experiencias se obtuvo que los catalizadores de Pd son los más activos y sulfurresistentes en donde la especie  $\text{Pd}^0$  es más activa para la reacción de hidrogenación y las especies electrodeficientes  $\text{Pd}^{\delta+}$  son más sulfurresistentes. En función de estos resultados fue que en el estudio de caracterización de las muestras se prestó mayor atención a las que contenían este metal.

Con respecto a los soportes se observó que los soportes Composite pueden ser utilizados en la preparación de catalizadores metálicos soportados, donde por su estructura y composición presentan facilidad para la obtención de catalizadores egg-shell. Los soportes Composite presentan notables ventajas en las propiedades mecánicas en comparación a los

soportes tradicionalmente utilizados en la industria para la preparación de catalizadores en pellets.

### **VIII.2. *Reacción de hidrogenación de estireno en ausencia de venenos***

La hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno se estudió en fase líquida sobre catalizadores monometálicos de Pt, Pd, Rh, Ru y Ni soportados sobre  $Al_2O_3$  y carbón activado, donde en las experiencias independiente de la carga metálica y de las condiciones empleadas en la reacción el metal Pd fue el mejor de todos obteniéndose en forma genérica el siguiente orden de actividad según los metales  $Pd > Pt > Rh > Ru > Ni$ . En todas las experiencias se obtuvieron selectividades próximas al 100%, determinada por el método de análisis cromatográfico por estándar interno.

En función de trabajos científicos publicados por otros autores se estableció que el enlace exocíclico  $C=C$  a hidrogenar del estireno se adsorbe sobre la superficie metálica formando enlaces  $di-\sigma$  y enlaces  $\pi$  y la predominancia de uno sobre otro dependerá de factores como el grado de cubrimiento, del metal y del estado electrónico del metal.

Con los resultados experimentales y utilizando la teoría de adsorción a través de los efectos combinados de repulsión/atracción de los electrones externos del metal y los electrones  $\pi$  del enlace  $C=C$  y del núcleo aromático de la molécula de estireno. En nuestro estudio el paladio con sus orbitales  $d$  completamente llenos del Pd ejercerían un efecto de repulsión sobre el anillo aromático del estireno; esto favorecería la adsorción de la molécula a través del enlace  $C=C$  exocíclico. En cambio, los metales Pt, Rh y Ru con sus orbitales  $d$  incompletos estarían causando un efecto de atracción sobre la nube  $\pi$  de electrones del anillo aromático siendo más fuerte la atracción según el grado de vacancia electrónica natural de los

metales ( $Ru > Rh > Pt$ ), lo que dificultaría la adsorción del enlace  $C=C$  externo y su subsiguiente hidrogenación.

En los catalizadores metálicos se estableció que la adsorción del enlace  $C=C$  del estireno con los sitios metálicos activos se realiza a través de la formación de enlaces de la forma  $di-\sigma$  y  $\pi$  esquematizados en la Figura V.14.

En los catalizadores reducidos de Pd y soportados sobre  $Al_2O_3$  preparados a partir del precursor  $Pd(NO_3)_2$  el metal se encuentra en su estado  $Pd^0$  mientras que en los preparados a partir  $PdCl_2$  se encuentra electrodeficiente ( $Pd^{\delta+}$ ) debido a un efecto estabilizador de los  $Cl^-$  vecinos a los átomos de Pd. Cuando el paladio se encuentra como  $Pd^0$  posee sus orbitales  $d$  completos, lo que favorecería la adsorción tipo  $di-\sigma$  del enlace externo  $C=C$  con los sitios metálicos y presentándose una repulsión con la nube  $\pi$  del anillo aromático. En cambio en las especies electrodeficientes  $Pd^{\delta+}$  se estaría favoreciendo la forma de adsorción del tipo  $\pi$  debido a la disminución de la densidad electrónica en los niveles de orbitales externos en el metal, esto se debe a que en la formación del enlace  $C=C$  con el metal, se ve favorecido el efecto de donación de la especie orgánica sobre el de retrodonación (disminuido en la especie electrodeficiente) del metal. Además las especies electrodeficientes de paladio ( $Pd^{\delta+}$ ) por tener su nube  $d$  incompleta genera una menor repulsión de los electrones del anillo aromático en el mecanismo de adsorción de la parte aromática del estireno siendo este un mecanismo más por el que las especies electrodeficientes son menos reactivas que la especie  $Pd^0$ .

En función de los resultados hallados en los resultados de caracterización y en las experiencias catalíticas, se puede concluir que la diferencia en el comportamiento a la hidrogenación del estireno entre las especies  $Pd^0$  y  $Pd^{\delta+}$  posiblemente se deba a que en las especies  $Pd^0$  predomina la forma de enlace  $di-\sigma$  mientras que en las especies  $Pd^{\delta+}$  predominaría la forma de enlace  $\pi$ .

Las especies metálicas electrodeficientes también fueron observadas en los catalizadores de Pt soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados a partir de precursores clorados.

En los catalizadores soportados sobre carbón RX3 los catalizadores más activos fueron los de Pd siendo el orden de actividad según los metales  $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ru}$ . En la serie de los catalizadores de Pd depositados sobre carbón RX3 se observa similar comportamiento catalítico para los precursores preparados a partir de  $\text{PdCl}_2$  o  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , esto se debe que en las condiciones de reducción empleadas (673 K) el paladio se encuentra como  $\text{Pd}^0$ , no influenciando la reacción la diferencia de los grupos superficiales del carbón generadas por la presencia de un agente oxidante como es ácido nítrico presente en la solución metálica utilizada para la preparación de los catalizadores. En estas experiencias se observó sobre todo para los catalizadores de Pt y Ru bajas selectividades, lo que posiblemente se deba al comportamiento fuertemente adsorbente que posee la superficie de los carbones frente a los compuestos orgánicos siendo más notable este efecto en valores de conversiones del estireno por debajo del 40%.

### ***VIII.3. Reacción de hidrogenación de estireno en presencia de venenos sulfurados***

En las experiencias realizadas con catalizadores de diferentes metales, distintas cargas metálicas y distintos soportes resultaron ser más sulforresistentes al envenenamiento por tiofeno y tiofano los de paladio.

El mecanismo de envenenamiento de los compuestos sulfurados se debe a que se adsorben sobre los sitios metálicos del catalizador evitando de esta manera que las moléculas del reactivo puedan adsorberse y reaccionar. Se ha establecido que el mecanismo de adsorción de los compuestos sulfurados sobre el Pd se debe a un efecto donador de electrones del metal

hacia el átomo de S el cual posee carácter electrofílico. El tiofeno posee un menor carácter envenenante que el tiofano, esto se debe a que en el tiofeno la absorción del compuesto se realiza de manera planar a través de la nube  $\pi$  debilitando la influencia del azufre, en cambio en el tiofano la adsorción es mucho más fuerte debido a la inexistencia de este efecto donde la estequiometría de adsorción deja de ser planar.

De la observación de los resultados experimentales de las experiencias catalíticas de envenenamiento con los obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización, se puede concluir que la sulforresistencia en los catalizadores de Pd depende de manera combinada de: el estado electrónico del metal, las irregularidades sobre la superficie cristalina y de las estructuras cristalográficas predominantes en la muestra. En función de esto se puede establecer que los catalizadores de Pd donde el metal se encuentra electrodeficiente ( $\text{Pd}^{\delta+}$ ) son más sulforresistentes que en los que se encuentran como  $\text{Pd}^0$  jugando un rol importante el contenido de Cl presente en la muestra.

Dentro de los catalizadores de Pd soportados sobre alúmina el catalizador más sulforresistente fue el catalizador preparado a partir de  $\text{PdCl}_2$ , sin el tratamiento de calcinación y reducido a 358 K obteniéndose catalizadores donde se observaron pocos defectos superficiales sobre las superficie metálica, presencia combinada de las estructuras cristalinas (111) y (100), es el que presenta mayor valores de BE en los resultados de XPS y la mayor relación atómica Cl/Pd y mayor contenido de Cl en el promedio del catalizador. Los mismos catalizadores pero reducidos a mayor temperatura (473 y 673 K) también presentaron muy buenas propiedades de sulforresistencia lo que deja en evidencia de la importancia de los tratamientos térmicos en las propiedades físicas y electrónicas de los metales. Nuestros resultados experimentales confirmaron el mayor efecto envenenante del tiofano sobre el tiofeno, reportado por otros autores donde se comparaba la familia a la que pertenecen cada uno de los compuestos.

Analizando el efecto del precursor en los catalizadores de Pd soportados sobre carbón NORIT RX3, no se observan marcadas diferencias en el comportamiento al envenenamiento en las experiencias de tiofano y tiofeno entre los distintos catalizadores. Posiblemente el similar comportamiento catalítico ante la presencia de los agentes envenenantes de los catalizadores, independientemente de si fueron obtenidos a partir del precursor de PdCl<sub>2</sub> o Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, se deba a que el paladio se encuentra como Pd<sup>0</sup> (determinado mediante XPS), además no presentan valores muy diferentes entre si de dispersión metálica.

#### VIII.4. Modelado cinético

En el Capítulo VI se confeccionó el estudio de la cinética de reacción de la hidrogenación de estireno y la influencia de compuestos envenenates (tiofeno y tiofano) en el medio de reacción.

El estudio de la cinética fue realizado sobre el catalizador de Pd calcinado y reducido a 673 K preparado a partir del precursor PdCl<sub>2</sub> utilizando como soporte alúmina CK300. De acuerdo a los resultados encontrados se estableció como el mejor modelo que interpreta el comportamiento catalítico el denominado Modelo 6-A, basado en mecanismo de que la etapa controlante es la reacción química superficial con adsorción competitiva del estireno y etilbenceno sobre los sitios activos y cubrimiento total de los mismos. El Modelo 6 es una simplificación del Modelo 5 con la diferencia de que en el Modelo 5 se deben ajustar 3 parámetros mientras el Modelo 6 tan solo es de dos parámetros.

La cinética de reacción encontrada para la reacción de hidrogenación de estireno fue:

$$r = \frac{k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2} \cdot C_{ES}}{\left( C_{ES} + \frac{K_{ET}}{K_{ES}} \cdot C_{ET} \right)}$$

Sobre la cinética de hidrogenación de estireno también se estudio el efecto de compuestos envenenantes sulfurados, en donde en el tratamiento del modelo se supuso que los compuestos sulfurados se adsorben sobre los mismos sitios que el estireno y el etilbenceno compitiendo de esta manera por los mismos sitios activos.

El modelo utilizado para la reacción de hidrogenación de estireno en presencia de tiofeno fue:

$$r = \frac{k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2} \cdot C_{ES}}{\left( C_{ES} + \frac{K_{ET}}{K_{ES}} \cdot C_{ET} + \frac{K_{TE}}{K_{ES}} \cdot C_{TE} \right)}$$

El modelo utilizado para la reacción de hidrogenación de estireno en presencia de tiofano fue:

$$r = \frac{k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2} \cdot C_{ES}}{\left( C_{ES} + \frac{K_{ET}}{K_{ES}} \cdot C_{ET} + \frac{K_{TA}}{K_{ES}} \cdot C_{TA} \right)}$$

En donde los valores de los parámetros cinéticos obtenidos fueron:

**Tabla VIII.1:** Resultados obtenidos para el Modelo 6-A en el estudio de la reacción de hidrogenación de estireno

Veneno	Estimación de los parámetros
Sin Veneno	$k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2}$ [mol.l <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ] = 0,0127119275±0,0009116562 $\frac{K_{ET}}{K_{ES}} = 0,135240590±0,0745559843$
Conteniendo Tiofeno	$k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2}$ [mol.l <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ] = 0,0127119275±0,0009116562 $\frac{K_{ET}}{K_{ES}} = 0,135240590±0,0745559843$ $\frac{K_{TE}}{K_{ES}} = 355,843413±32,843413$
Conteniendo Tiofano	$k_S \cdot C_*^T \cdot P_{H_2}$ [mol.l <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ] = 0,0127119275±0,0009116562 $\frac{K_{ET}}{K_{ES}} = 0,135240590±0,0745559843$ $\frac{K_{TA}}{K_{ES}} = 4036,65277±185,55743$

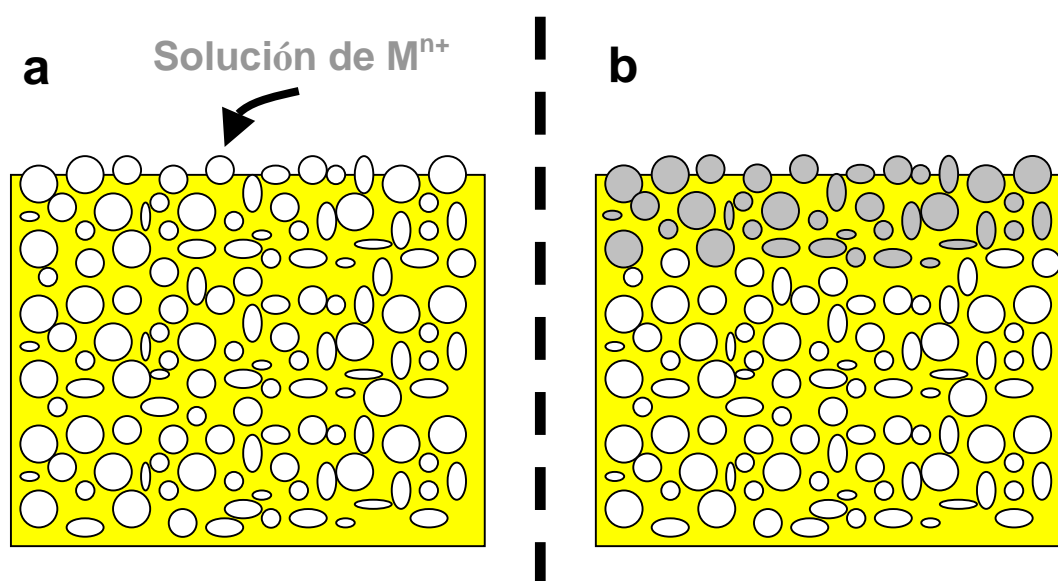
### **VIII.5. Experiencias con los soportes Composite UTAI y BTAI**

En el presente trabajo de tesis se prepararon materiales compuestos que pueden ser utilizados como soportes para catalizadores metálicos soportados. Los materiales compuestos fueron denominados BTAI y UTAI; siendo los mismos una combinación de material inorgánico ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  CK300) y orgánico (polímero). Para la obtención de la fase polimérica de los soportes se utilizaron moléculas orgánicas de funcionalidad dos, denominadas monómeros, los cuales fueron: (Bis-fenol-A bis (glicidil de metacrilato), dimetacrilato de uretano y trietilenglicol dimetacrilato. La fase inorgánica en forma de polvo fue mezclada con los monómero y un iniciador de polimerización por calor (peróxido de benzoilo). La mezcla fue extrudada y luego mediante calor se procedió a polimerizar la fase orgánica obteniéndose un material rígido listo para ser utilizado como soporte de catalizadores metálicos.

Los catalizadores Composite elaborados para el trabajo de tesis debido a su acción combinada de un material hidrofílico (alúmina) y un material hidrofóbico (polímero), se convierte en un material ideal para obtener catalizadores egg-shell con espesores muy pequeños de metal activo sobre la superficie externa del soporte. La combinación de estas propiedades duales genera que el proceso de preparación sea sencillo, rápido, repetitivo y económico en comparación a la preparación de a la utilización de los soportes tradicionales en donde se debe tener un control estricto sobre las condiciones de: la viscosidad de la solución impregnante, el pH de la solución metálica impregnante, la concentración metálica de la solución impregnante, la naturaleza de la solución impregnante (acuosa u orgánica o mezcla de las mismas), el tiempo de contacto de la solución impregnante con el soporte, la temperatura a la que realiza el proceso de impregnación, el proceso de deposición del metal sobre el soporte, la temperatura de secado y/o calcinación



En la Figura VIII.1 se presenta de manera esquemática el motivo por el que se obtiene catalizadores egg-shell en los soportes Composite preparados en la tesis. Para la preparación de los catalizadores se utilizó una solución acuosa conteniendo el metal de interés, la solución se pone en contacto con el soporte Composite (Figura VIII.1-a) en donde comienza a tener importancia el carácter dual hidrofílico-hidrofóbico del mismo. La solución conteniendo el metal ingresará al pellet de manera preferencial en la parte inorgánica la cual posee carácter hidrofílico, mientras que la matriz orgánica por su carácter hidrofóbico, actúa como una barrera natural impidiendo que la solución pueda ingresar hacia mayores profundidades, localizándose de esta manera el metal sobre una pequeña capa sobre la superficie del pellets (Figura VIII.b).



**Figura VIII.1:** Representación de la preparación de los catalizadores egg-shell utilizando soportes Composite: a) contacto de la solución impregnante con el soporte, b) obtención de la fase activa depositada sobre una delgada capa en la superficie del catalizado.

Otra ventaja que poseen los soportes Composite frente a los materiales catalíticos tradicionales son sus mejores cualidades mecánicas, verificadas en la tesis como ensayos de resistencia a la compresión longitudinal y transversal.

Al comparar los resultados de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno a etilbenceno obtenida para los catalizadores de Pd Composite con los demás catalizadores preparados se puede observar en los mayores valores logrados del factor de efectividad ( $\eta$ ) alcanzado para los Composite, atribuidos al menor espesor del film de Pd sobre la superficie del soporte lo que disminuye la resistencia a la transferencia de materia intrapartícula.

Los soportes Composite fueron comparados con muestras comerciales LD 265 (Axens) y ENGELHARD donde se obtuvo que los catalizadores Pd/Composite resultaron (según la naturaleza de la matriz polimérica utilizada en la elaboración del soporte) ser mejores o comparables en el comportamiento catalítico al de las muestras comerciales y además superiores en resistencia mecánica, dejando en evidencia la factibilidad para su uso en los procesos industriales.