

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

TESIS para la obtención del grado académico de:

**DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

En el campo de: *Catálisis Heterogénea*

Título de la Tesis:

**HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE LA CADENA LATERAL DE  
COMPUESTOS VINIL-AROMÁTICOS DE NAFTAS DE CRAQUEO**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica  
(INCAPE, FIQ, UNL-CONICET)

Autor: **Ing. Qca. Carolina P. Betti**

Director de Tesis: Dra Mónica E. Quiroga  
Co-Director de Tesis: Dra Vanina A. Mazzieri

*Miembros del Jurado de la Tesis:*

Dra. Graciela T. Baronetti  
Dr. Luis A. Gambaro  
Dr. Sergio R. de Miguel  
Ms. Sc. Elio E. Gonzo  
Ing. Osvaldo A. Scelza

Año de Presentación: 2012

## AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer en primer lugar a mi directora Mónica Quiroga por su apoyo, comprensión e inmensa colaboración para el desarrollo de mi trabajo de tesis como así también a mi Co-directora Vanina Mazzieri.

A mis compañeros de grupo de trabajo: Juan Badano, Cecilia Lederhos, María Juliana Maccarrone, Carlos Mázzaro, Carlos Vera, Nicolás Carrara, Gerardo Torres, Juan Carlos Yori, Claudio Perezlindo, Daniel Coria, Ignacio Rintoul. Todos me aportaron de alguna manera, con conocimiento y gratos momentos compartidos.

A mi familia y en especial a mi mamá que siempre incondicionalmente me acompañó y creyó en mí en ésta y todas las etapas de mi vida.

A mis amigas y amigos de toda la vida y a los que conocí durante la realización de mi Doctorado por ser incondicionales y siempre acompañarme.

## RESUMEN

Las reacciones de hidrogenación selectiva tienen importancia desde el punto de vista industrial; ya que permiten obtener productos de alto valor agregado para las industrias petroquímicas, de polímeros, de química fina, también se utilizan para la purificación de corrientes industriales; y desde el punto de vista científico por ser reacciones difíciles donde tiene gran importancia la selectividad.

Una aplicación industrial importante es la de la hidrogenación parcial de compuestos reactivos inestables contenidos en corrientes de refinería provenientes del craqueo o pirólisis de otros cortes más pesados. La gasolina de pirólisis (PYGAS) es un producto del rango de ebullición de la nafta, con números de carbono entre  $C_5$ - $C_{11}$ , con alto contenido de aromáticos y olefinas, que se usa para la mezcla con gasolina o como materia primera para extracción de BTX. Dependiendo del corte pirolizado PYGAS contiene mayor o menor cantidad de azufre y otros heteroátomos. En general la composición promedio es de 8-12% de parafinas, 58-62% de aromáticos, 8-10% olefinas, 18-22% de diolefinas y 50-300 ppm de azufre.

En el presente trabajo de tesis se pretende profundizar los conocimientos sobre el tema de la eliminación de hidrocarburos responsables de la inestabilidad en presencia de compuestos sulfurados y sin provocar la modificación de los compuestos deseables (parafinas y aromáticos), preservando el índice de octanaje de las gasolinas de pirólisis (PYGAS). Los compuestos presentes en las naftas de pirolisis responsables de la formación de gomas durante el almacenamiento de las naftas o, peor aún dentro de los motores son el estireno y los dienos. La reacción de hidrogenación selectiva de estireno es una reacción test para la hidrogenación de olefinas en presencia de compuestos aromáticos y para la purificación de corrientes industriales de hidrocarburos.

El objetivo primordial perseguido fue el diseño de catalizadores mono y bimetálicos que sean altamente activos, selectivos, sulfurresistentes, con óptimas propiedades mecánicas y reutilizables para la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno.

Se estudió el comportamiento de distintos catalizadores monometálicos (Pd, Pt, Ni, W) y bimetálicos (Pt-Me, Pd-Me; Me: Ni, W), soportados sobre diferentes soportes comerciales y otros desarrollados por el grupo de trabajo. Se evaluó el comportamiento de estos catalizadores en dicha reacción ante la presencia de compuestos sulfurados envenenantes que se encuentran en las corrientes industriales de hidrocarburos procedentes del petróleo como ser el tiofeno.

Dichos sistemas mono y bimetálicos fueron soportados sobre alúmina y los monometálicos de Pd también fueron soportados sobre materiales de base polímerica-inorgánica: "composites".

Para los catalizadores monometálicos de paladio preparados y comerciales se evaluó el efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad, selectividad como así también el reuso de los mismos. Para los catalizadores monometálicos de Pd preparados con los soportes composites, se evaluó el efecto de la temperatura de pretratamiento y el de la temperatura de reacción.

Se estudió el efecto del agregado de un segundo metal a catalizadores monometálicos para preparar bimetálicos Pt-W, Pt-Ni y Pd-Ni, sobre la actividad catalítica y la sulfurresistencia a tiofeno.

Para los sistemas bimetálicos Pt-Ni y Pd-Ni se estudió, utilizando diversas técnicas de caracterización, la incidencia de las sales precursoras (empleadas para la preparación de los catalizadores), la secuencia de impregnación de los metales, y las condiciones de pretratamiento (calcinación y reducción); sobre las propiedades físicas y electrónicas de los metales empleados.

## ÍNDICE GENERAL

### CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Catálisis	1
1.1.1. Catalizadores	2
1.1.2. Catálisis Homogénea vs Heterogénea	4
1.2. La Reacción de Hidrogenación	7
1.3. Motivación	11
1.3.1. Generalidades	11
1.3.2. Desde los comienzos hasta la actualidad	11
1.3.3. Esquema de Refino	15
1.3.4. Procesos de Craqueo	22
1.3.5. Procesos de Hidrotratamiento	29
1.3.5.1. Catalizadores para Hidrotratamiento	32
1.3.6. Compuestos Sulfurados	33
Objetivos Generales	38
Objetivo específico	39

### CAPÍTULO 2: CATALIZADORES SOPORTADOS: METALES, SOPORTES, REACTIVOS, SOLVENTES Y OTROS INSUMOS UTILIZADOS

2.1. Introducción	1
2.2. Metales en Hidrogenación	3
2.3. Soportes	5
2.3.1 Alúminas	7
2.3.1.1. $\gamma$ -alúmina	7

2.3.2. Soportes Composite	10
2.3.2.1. Introducción a los soportes Composite	10
2.3.2.2. Elaboración de los soportes Composite	13
2.4. Reactivos y estándares cromatográficos	15
2.5. Solvente y ácidos utilizados	16
2.6. Precursores Metálicos	16
2.7. Gases	17

### CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES, CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES Y ENSAYOS CATALÍTICOS

3.1. Método de impregnación por humedad incipiente	1
3.1.1 Factores a considerar en la utilización del método de impregnación por humedad incipiente	2
3.1.2. Distribución del metal en los pellets del catalizador	4
3.2. Descripción experimental de la preparación de los catalizadores	6
3.2.1. Preparación Catalizadores Monometálicos	6
3.2.2. Preparación Catalizadores Bimetálicos	8
3.3. Tratamientos térmicos de los catalizadores	10
3.3.1. Secado	11
3.3.2. Calcinación	11
3.3.3. Activación	12
3.3.4. Equipo de tratamiento térmico de los catalizadores	12
3.3.5. Descripción experimental del tratamiento térmico de los catalizadores	14
3.4. Caracterización de Catalizadores	15
3.4.1. Análisis Químicos	16

3.4.1.1. Determinación de la carga metálica en catalizadores soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16
3.4.1.2. Determinación de la carga metálica en catalizadores soportados sobre Composite BTAI y UTAI	16
3.4.2. Determinación de superficie específica, textura y distribución de tamaño de poro	17
3.4.3. Quimisorción de gases	18
3.4.3.1. Descripción experimental de la quimisorción dinámica de H <sub>2</sub>	20
3.4.4 Reducción a temperatura programada (RTP)	23
3.4.4.1. Descripción experimental del método RTP	25
3.4.5. Difracción de Rayos X (DRX)	25
3.4.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	28
3.4.6.1. Descripción experimental de la técnica XPS	31
3.4.7. Resistencia Mecánica	34
3.5. Actividad Catalítica. Equipos	35
3.5.1. Introducción a la actividad catalítica	35
3.5.2. Descripción del equipo de reacción utilizado	45
3.5.3. Descripción de las experiencias catalíticas	49
3.5.4. Análisis Cromatográfico	50
3.5.4.1. Equipamiento y condiciones de análisis	50

#### CAPÍTULO 4: RESUMEN DE LA PRINCIPAL BIBLIOGRAFÍA RELACIONADA CON EL TEMA DE ESTUDIO

4.1. Hidrogenación de la Gasolina de Pirólisis (PYGAS)	1
4.2. Catalizadores Monometálicos para Hidrogenación de Olefinas	3

4.3. Catalizadores Bimetálicos para Hidrogenación de Olefinas	9
4.4. Envenenamiento de Catalizadores empleados en Reacciones de Hidrogenación	16
4.4.1. Azufre presente en los Crudos de Petróleo	17
4.4.2. Sulforresistencia de Catalizadores Monometálicos y Bimetálicos	18

## CAPÍTULO 5: CATALIZADORES MONOMETÁLICOS

5. 1. Introducción	1
5.2. Caracterización de los Catalizadores	2
5.2.1. Determinación de Superficie Específica, Textura y Tamaño de Poro	2
5.2.2. Quimisorción de Gases	3
5.2.2.1. Dispersión de Catalizadores Monometálicos soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6
5.2.2.2. Dispersión de Catalizadores Monometálicos soportados sobre Composites	8
5.2.3. Reducción a Temperatura Programada	9
5.2.4. Difracción de Rayos X	17
5.2.4.1. Resultados DRX de los catalizadores soportados sobre alúmina	17
5.2.4.2. Resultados DRX de los catalizadores soportados sobre Composites	20
5.2.4.3. Resultados DRX de los catalizadores comerciales	22
5.2.5. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	23
5.2.5.1. Resultados de XPS de los catalizadores soportados sobre alúmina	23

5.2.5.1.1. Catalizadores Monometálicos de Pd	24
5.2.5.1.2. Catalizadores Monometálicos de Pt	27
5.2.5.1.3. Catalizadores Monometálicos de Ni	28
5.2.5.2. Resultados de XPS de los catalizadores soportados sobre Composite	31
5.2.6. Resistencia mecánica de los Catalizadores	35
5.2.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)	36
5.3. Caracterización por imágenes de los catalizadores	37
5.3.1. Caracterización óptica con lupa de los catalizadores en pellets	37
5.3.2. Caracterización por SEM	41
5.4. Resultados y Discusión Catalizadores Monometálicos	47
5.4.1. Resultados y Discusión Caracterización de Catalizadores Monometálicos	47
5.4.1.1. Catalizadores Monometálicos soportados sobre Alúmina	47
5.4.1.2. Catalizadores Monometálicos soportados sobre Composites	50
5.4.2. Resultados y Discusión Evaluación Catalítica de Catalizadores Monometálicos	51
5.4.2.1. Catalizadores Monometálicos soportados sobre Alúmina	52
5.4.2.2. Catalizadores Monometálicos soportados sobre Composites	56
5.4.2.2.1 Efecto de la Temperatura de Reacción	57
5.4.2.2.2. Efecto de las Temperatura de Pretratamiento	59
5.4.2.2.3. Comparación de los catalizadores de Pd utilizando distintos soportes con una muestra comercial	61
5.4.2.2.4. Experiencias de reutilización	65

5.5. Conclusiones	73
5.5.1. Catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina	73
5.5.2. Catalizadores monometálicos soportados sobre Composites	75
CAPÍTULO 6: CATALIZADORES BIMETÁLICOS	
6.1. Catalizadores Bimetálicos Pd-Ni	2
6.1.1. Experimental Bimetálicos Pd-Ni	3
6.1.1.1. Preparación de Catalizadores Bimetálicos Pd-Ni	3
6.1.1.2. Caracterización de Catalizadores Bimetálicos Pd-Ni	4
6.1.1.3. Evaluación Catalítica Catalizadores Bimetálicos Pd-Ni	5
6.1.2. Resultados y Discusión Bimetálicos Pd-Ni	5
6.1.2.1. Resultados y Discusión Caracterización Bimetálicos Pd-Ni	5
6.1.2.2. Resultados y Discusión Evaluación Catalítica Bimetálicos Pd-Ni	9
6.1.3. Conclusiones Bimetálicos Pd-Ni	15
Catalizadores Bimetálicos Pt-Me; Me: Ni, W	17
6.2. Catalizadores Bimetálicos Pt-W	18
6.2.1. Experimental	19
6.2.1.1. Preparación de Catalizadores Bimetálicos Pt-W	19
6.2.1.2. Caracterización de Catalizadores Bimetálicos Pt-W	20
6.2.1.3. Evaluación Catalítica Catalizadores Bimetálicos Pt-W	21
6.2.2. Resultados y Discusión Bimetálicos Pt-W	21
6.2.2.1. Resultados y Discusión de Caracterización Bimetálicos Pt-W	21
6.2.2.2. Resultados y Discusión de Evaluación Catalítica	

Bimetálicos Pt-W	25
6.2.3. Conclusiones Bimetálicos Pt-W	28
6.3. Catalizadores Bimetálicos Pt-Ni	29
6.3.1. Experimental Bimetálicos Pt-Ni	29
6.3.1.1. Preparación de Catalizadores Bimetálicos Pt-Ni	29
6.3.1.2. Caracterización de Catalizadores Bimetálicos Pt-Ni	30
6.3.1.3. Evaluación Catalítica Catalizadores Bimetálicos Pt-Ni	31
6.3.2. Resultados y Discusión	31
6.3.2.1 Resultados y Discusión Caracterización Bimetálicos Pt-Ni	31
6.3.2.2 Resultados y Discusión Evaluación Catalítica Bimetálicos Pt-Ni	40
6.3.3. Conclusiones Bimetálicos Pt-Ni	44
 CAPÍTULO 7: MODELADO CINÉTICO	
7.1. Conceptos y Generalidades	1
7.2. Conceptos, magnitudes y parámetros utilizados en el modelado cinético	3
7.3. Criterios utilizados para la discriminación de los modelos	6
7.4. Modelado Cinético de la Hidrogenación de Estireno sobre el Catalizador	
Composite 0.3Pd/BTAL	7
7.4.1. Estudio de la influencia de las variables sobre la velocidad de hidrogenación inicial del estireno.	7
7.4.1.1. Influencia de la Temperatura	8
7.4.1.2. Influencia de la presión de H <sub>2</sub>	11
7.4.1.3. Influencia de la concentración inicial de estireno	14

7.5. Modelos Utilizados	16
7.5.1. Modelos heterogéneos	16
7.5.1.1. Modelos LHHW utilizados	17
7.5.1.2. Resultados obtenidos	21
7.6. Conclusiones	40
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES FINALES	
8.1. Catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina	1
8.2. Catalizadores de Pd soportados sobre Composites y comerciales	2
8.3. Catalizadores Bimetálicos	5
FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

## **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

### **1.1. Catálisis**

La catálisis es una ciencia multidisciplinaria aplicable en un vasto rango de industrias como ser: petroquímica, farmacéutica, de química fina, intermediarios y ciencias de la vida.

Más del 90 % de los procesos industriales involucran en alguna de sus etapas la catalítica. Los volúmenes de producción y la complejidad de algunos de estos productos imponen nuevos retos en la búsqueda de procedimientos más económicos desde el punto de vista de la materia prima y energético, y más seguros para la protección del hombre y del ambiente (Moulijn y col., 1993). La catálisis es un fenómeno clave en las transformaciones químicas. La importancia de los procesos catalíticos se puede resumir en 2 hechos: ninguna forma de vida existiría sin enzimas, y la sociedad moderna no hubiera alcanzado el grado de desarrollo que posee sin los catalizadores (Bowker M., 1998; Hagen J., 1999).

Las reacciones catalíticas se utilizaban ya en la antigüedad; por ejemplo, la fermentación del azúcar para producir el etanol es una reacción catalizada por enzimas (biocatalizadores), que se ha utilizado siempre para la producción del vino. Sin embargo, el desarrollo de la catálisis empezó hace solo 200 años y su importancia ha ido creciendo hasta la actualidad.

Berzelius fue el primero en definir el término “catálisis” en 1836 para explicar varias reacciones de descomposición y transformación. Entonces se pensaba que los catalizadores poseían determinados poderes que influían en la afinidad de las sustancias químicas. En 1895 Ostwald formuló la definición de catalizador que todavía se considera válida: “Un catalizador es aquella sustancia que acelera la velocidad de una reacción química sin afectar su situación de equilibrio”. Al principio se creía que los catalizadores permanecían inalterables durante los procesos. Sin embargo, ahora se sabe que los catalizadores forman enlaces químicos con los reactivos durante los procesos catalíticos. Los procesos catalíticos

son cíclicos: los reactivos se unen a una forma del catalizador, los productos se liberan desde otra, y tras la regeneración, se recupera el estado inicial. En teoría, un catalizador ideal no se consume durante el proceso, pero en la práctica es diferente. Debido a reacciones paralelas, el catalizador sufre cambios fisicoquímicos y su actividad disminuye, produciéndose su desactivación, de manera que debe ser regenerado e incluso reemplazado.

El efecto de acelerar determinadas reacciones, puede tener un efecto deseable cuando es en detrimento de las reacciones indeseables, es decir que pueden influir en la selectividad de las reacciones químicas, de manera que se pueden obtener productos completamente diferentes a partir de un determinado precursor al cambiar el sistema catalítico. Industrialmente, este control de las reacciones es incluso más interesante que la actividad catalítica.

Los catalizadores pueden ser gases líquidos o sólidos, aunque la mayor parte de ellos son líquidos o sólidos. La importancia de la catálisis queda demostrada si tenemos en cuenta que un 75 % de los productos químicos se obtiene con ayuda de catalizadores, y si consideramos los productos desarrollados últimamente, el porcentaje aumenta hasta más del 90 %. Muchos compuestos intermedios orgánicos necesarios para la producción de plásticos, fibras sintéticas, productos farmacéuticos, tintas, resinas y pigmentos solo pueden ser fabricados mediante procesos catalíticos. La mayor parte de los procesos involucrados en el tratamiento del crudo de petróleo y la petroquímica, tales como las etapas de purificación, refinado y las transformaciones químicas, requieren catalizadores. El control de las emisiones medioambientales como las de combustión de los coches y la purificación de gases procedentes de centrales eléctricas e industrias sería inconcebible sin catalizadores.

### 1.1.1. Catalizadores

Los múltiples catalizadores conocidos en la actualidad pueden ser clasificados según varios criterios: estructura, composición, área de aplicación o estado de agregación. La clasificación más habitual es la referente a los estados de agregación en que actúan los catalizadores. Hay dos grandes grupos: catalizadores heterogéneos y homogéneos. Dentro de los catalizadores heterogéneos se pueden distinguir dos grupos: los másicos y los soportados (Hagen J., 1999). También existen formas intermedias como los catalizadores homogéneos ligados a sólidos, dentro de los cuales se incluye el grupo de los biocatalizadores. La forma de catálisis más importante es por mucho la heterogénea; de hecho, el mercado de los catalizadores homogéneos supone solo entre un 10 y un 15 % del total.

Los procesos catalíticos en los que catalizador, reactivos y productos se encuentran en la misma fase se catalogan dentro del grupo de catálisis homogénea. Los catalizadores homogéneos son generalmente compuestos químicos o complejos de coordinación bien definidos que, junto con los reactivos, están dispersos en el medio de reacción. Los catalizadores homogéneos incluyen ácidos minerales y compuestos de metales de transición, como los complejos de rodio utilizados en oxo síntesis. Pero el mayor crecimiento en este tipo de catalizadores se ha producido tras el desarrollo de los complejos organometálicos, que en las últimas décadas han cobrado un gran auge (Suggs W. J.; Mague J. T.)

Los procesos heterogéneos son aquellos en los que catalizador, reactivos y/o productos se encuentran en distintas fases. Generalmente el catalizador es un sólido, mientras que los reactivos son líquidos y/o gases.

Los catalizadores que merecen una mención aparte son los biocatalizadores, entre los cuales los más importantes son las enzimas. Las enzimas son proteínas de tamaño coloidal, que podrían clasificarse entre los catalizadores homogéneos moleculares y los catalizadores heterogéneos macroscópicos. Las enzimas presentan características mucho mejores que los

catalizadores producidos artificialmente y constituyen un horizonte al que hay que intentar aproximarse.

### 1.1.2. Catálisis Homogénea vs Heterogénea

Las diferencias entre los dos tipos de catálisis son muy significativas y afectan tanto al tipo de reacciones en las que se ven involucradas, como a la manera en que tienen lugar. Mientras que en catálisis heterogénea las fronteras de fase entre catalizador y reactivo son un hecho, en catálisis homogénea reactivos, catalizadores y productos se encuentran en la misma fase. Los catalizadores homogéneos poseen un mayor grado de dispersión que los heterogéneos ya que, en teoría, cada átomo puede ser individualmente activo, mientras que en catálisis heterogénea solo los átomos de la superficie pueden presentar actividad. Debido al alto grado de dispersión, los catalizadores homogéneos presentan una mayor actividad por masa de fase activa. La elevada movilidad de las moléculas en la mezcla de reacción da lugar a más colisiones. Además, los reactivos se pueden aproximar a los centros catalíticamente activos desde cualquier dirección, y la reacción en uno de los centros no impide que se produzcan otras en los centros vecinos. Esto permite el uso de bajas concentraciones de catalizador y condiciones de reacción suaves.

El rasgo más importante de los catalizadores homogéneos constituidos por metales de transición es la alta selectividad que se puede lograr. Las reacciones catalizadas de manera homogénea están caracterizadas principalmente por la cinética y, en mucho menos medida por el transporte de materia, ya que el transporte de reactivos hacia el catalizador se produce fácilmente. Debido a que los sitios de reacción están perfectamente definidos, los mecanismos de catálisis homogénea han sido elucidados en su mayoría y la investigación de los aspectos mecanísticos es fácil de llevar a cabo en condiciones de reacción mediante métodos espectroscópicos. Por el contrario, los procesos que tienen lugar en la catálisis

heterogénea están mucho menos establecidos, y su determinación supone un continuo desafío. En la Tabla 1.1. se presentan las principales diferencias entre los catalizadores homogéneos y heterogéneos. La mayor desventaja de los catalizadores homogéneos radica en la dificultad de separar los catalizadores de los productos. En los procesos de catálisis heterogénea el catalizador se separa fácilmente (por ejemplo en las reacciones en fase gas en reactores de lecho fijo), o son separados con métodos simples tales como filtrado o centrifugado. En catálisis homogénea los procesos de separación son mucho más complicados: destilación, extracción líquido-líquido o intercambio iónico.

**Tabla 1.1.** Comparación entre Catalizadores Homogéneos y Heterogéneos.

Característica	Catalizadores Homogéneos	Catalizadores Heterogéneos
Centros Activos	Todos los átomos del metal	Sólo los átomos superficiales
Concentración de Catalizador	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Baja
Problemas de difusión	Nulos	Presentes (a veces las reacciones son controladas por transferencia de masa)
Condiciones de reacción	Suaves	Agresivas
Aplicabilidad	Limitada	Extensa
Pérdida de Actividad	Irreversibles por reacción con los productos. Envenenamiento	Sinterización. Envenenamiento
<i>Propiedades Catalíticas</i>		
Estructura/Estequiometría	Definida	Indefinida
Posibles Modificaciones	Altas	Bajas
Estabilidad Térmica	Baja	Alta
Separación de los catalizadores	Laboriosa	Fácil
Reciclado de catalizadores	Posible	Innecesario o fácil
Costos por pérdida de catalizador	Alta	Baja

La catálisis homogénea constituye un área de gran actividad de investigación, donde las principales líneas de investigación son:

-Desarrollo de sistemas catalítico más activos y selectivos variando la estructura de los ligandos en los complejos de metales de transición.

- Desarrollo de ligandos quirales para la síntesis de complejos quirales con el objetivo de obtener enantiómeros específicos en síntesis asimétrica.

- Desarrollo de ligandos hidrofílicos para producir complejos solubles en agua ("soportados en agua") útiles en reacciones bifásicas.

Síntesis de complejos y clusters bimetálicos, que permiten la posibilidad de combinar propiedades catalíticas de distintos metales (efecto sinérgico).

A continuación se presentan las Tablas 1.2. y 1.3. que muestran ejemplos de reacciones catalíticas homogéneas y heterogéneas respectivamente.

**Tabla 1.2.** Clasificación de Reacciones Catalíticas Homogéneas. (Blanco J., Linarte R., 1976)

Catalizadores	Ejemplos	Sistemas
Ácido base	Dimerización Oxidación Isomerización Hidrólisis Reducción	$H_3O^+$ , $OH^-$
Sales metálicas	Oxidación Hidrogenación	Sales orgánicas de Co, Mn
Compuestos coordinados	Oxidación Hidrogenación	$Cl_2Pd + Cl_2Cu$
Gaseosos	Oxidación Descomposición	$I_2$ , NO

**Tabla 1.3.** Clasificación de Catalizadores Heterogéneos. (Blanco J., Linarte R., 1976)

Tipos de Fase Activa	Procesos	Ejemplos
Metales	Hidrogenación Deshidrogenación Combustión Total Metanación Oxidación	Ni, Pd, Pt, Ag
Óxidos Metálicos	Oxidación	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
Semiconductores	Deshidrogenación Deshidrociclación Hidrodealquilación Desproporción de Olefinas Polimerización	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub>
Sales Metálicas	Hidrogenación Hidrodesulfuración Oxicloración	CoS, NiS, CuCl <sub>2</sub>
Óxidos Metálicos	Isomerización Deshidratación	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ,
Aisladores	Desintegración Catalítica Isomerización Alquilación Hidratación	MgO, SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Bifuncionales	Reformación	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### 1.2. La Reacción de Hidrogenación

Abundante cantidad de procesos y aplicaciones en las industrias petroquímicas, biotecnología, farmacéutica y agroquímica están basados en la hidrogenación catalítica de hidrocarburos insaturados por catalizadores heterogéneos. Los objetivos principales de estos procesos son conseguir reacciones químicas con el máximo rendimiento posible en condiciones de presión y temperaturas razonables, y a un costo reducido.

Las mezclas de hidrocarburos de los cortes de petróleo contienen compuestos insaturados y numerosos y diversos compuestos aromáticos. Por ello resulta muy importante que las reacciones sean muy selectivas y den origen a un solo producto no contaminado con productos secundarios.

Las reacciones de hidrogenación selectiva tienen importancia científica e industrial. Desde el punto de vista industrial producen productos de alto valor agregado para las industrias petroquímicas, de polímeros, de química fina, e intermediarios de síntesis; también se utilizan para la purificación de corrientes industriales. Desde el punto de vista científico son reacciones difíciles donde tiene gran importancia la selectividad dado que habitualmente existen varios grados de hidrogenación posibles para un mismo enlace o diversos grupos funcionales en la molécula y sólo un tipo de hidrogenación es la deseada.

A temperaturas de reacción inferiores a 200°C, la hidrogenación de olefinas a hidrocarburos aromáticos, está favorecida termodinámicamente. Presiones de operación de hasta 200 atmósferas, permiten subir la temperatura de reacción a valores aproximados a 500°C. Es decir, en estos sistemas el aumento de la temperatura suele estar asociado con el de la presión de trabajo, con el objeto de equilibrar favorablemente la reacción. Sin embargo, la mayoría de las reducciones no requieren presiones superiores a las 100 atmósferas, ni temperaturas por encima de 200°C. Cuando la reacción tiene lugar a temperaturas inferiores a 100°C, ésta suele ser irreversible y fuertemente exotérmica (Blanco J. y Linarte R., 1976).

Todos los catalizadores de hidrogenación pueden activar el hidrógeno molecular, pero pueden diferir en la capacidad para activar los diversos grupos funcionales a ser hidrogenados. La elección de un catalizador de hidrogenación también está basada en un compromiso entre las siguientes propiedades (Cavani y Trifirò, 1997):

- ✓ *actividad*: la elección de un catalizador más activo hace posible (1) operar a bajas temperaturas con la posibilidad de obtener selectividades más elevadas debido a las suaves condiciones de reacción, (2) el uso de una cantidad más baja de catalizador y menores tiempos de filtración, (3) el uso de tiempos más cortos de residencia, minimizando así las reacciones consecutivas. Esta propiedad es generalmente expresada en términos de velocidad (moles de producto por volumen de catalizador

por hora) o TON (moles de producto por mol de catalizador o de sitio activo), o de conversión (moles de reactivo transformado por mol de reactivo ingresado). Pueden usarse las actividades más altas, la productividad más elevada, y/o el volumen de reactor más bajo y las condiciones de reacción más suaves. Los elementos del Grupo VIII muestran escalas de actividad hacia diferentes grupos funcionales.

- ✓ *selectividad*: (química, estereo o regio-) es expresada como moles de producto deseado por mol de reactivo convertido. Quimioselectividad es una propiedad importante cuando sólo uno de los grupos funcionales tiene que ser hidrogenado en una molécula que puede tener más de un grupo. La estereoselectividad se da en el caso de síntesis de moléculas ópticamente activas de alta pureza. La regioselectividad se utiliza en el caso donde la reacción de hidrogenólisis sea requerida sólo en alguna posición de la molécula orgánica. En general, se requiere una selectividad alta para obtener buenos rendimientos en un proceso.
- ✓ *tiempo de vida*: expresado en años de uso antes de que el catalizador sea descargado, o mejor, en términos de la cantidad de producto obtenido por cantidad de catalizador. A mayor tiempo de vida, más bajos son los costos de tiempo de inactividad (pérdida de producción debido a la sustitución del catalizador agotado) y menores son los costos al cambiar el catalizador.
- ✓ La fácil *regeneración* del catalizador agotado (de manera de incrementar el tiempo de vida y reducir los problemas relacionados con la disposición final del catalizador agotado).
- ✓ El *precio*, la *toxicidad*, el fácil manejo y la seguridad van de la mano en cuestiones *ambientales*, sobre todo a la hora de evaluar los costos de tratamientos de efluentes.

Para que un proceso sea rentable, se deben tener en cuenta los más bajos costos de separación, purificación y tratamientos de desechos, como así también la menor cantidad necesaria de reactivos.

- ✓ La *susceptibilidad a venenos*: los metales son altamente sensibles a las impurezas presentes en los reactivos, y a algunos grupos funcionales. Los venenos más comunes son compuestos con S, CO, Cl y grupos conteniendo N. El grado de envenenamiento es diferente para la amplia variedad de catalizadores.

En particular, las *reacciones de hidrogenación selectiva de los enlaces vinílicos* preservando el núcleo aromático, vía catálisis heterogénea, son de gran interés y utilidad para la industria petroquímica, química fina y de especialidades; ya que permiten por un lado valorizar productos de diferentes procesos, como ser algunos compuestos o corrientes provenientes de los procesos de pirólisis, y a la vez manufacturar y sintetizar productos menos contaminantes, de mayor valor agregado y de importancia en la Industria Petroquímica. Las naftas de pirólisis son un claro ejemplo de lo mencionado. Las naftas pueden ser usadas como combustibles (gasolina de pirólisis) o para obtener hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno y xilenos o también llamados BTX) (Sadeghbeigi R., 2000; Hatch L. F. y Matar S., 1981; Chauvel A. 1989). Dado que el anillo aromático incrementa el número de octanaje en las naftas o que los compuestos BTX son muy deseados a nivel industrial, la hidrogenación debe ser selectiva, sin afectar los anillos aromáticos de alto valor comercial.

### **1.3. Motivación**

#### 1.3.1. Generalidades

El crecimiento de la demanda energética está vinculado directamente al crecimiento poblacional, al desarrollo social y económico que ha venido en crecimiento como un fenómeno global. El desarrollo tecnológico ha traído un innumerable conjunto de máquinas, aparatos y accesorios que consumen energía y que tienen como fin elevar la calidad de vida del ser humano. Desde el descubrimiento del petróleo, la utilización racional de las diferentes fracciones que lo componen ha influido fuertemente en el desarrollo de los diversos procesos, así como su inclusión en el esquema de refinación (Wauquier J. P. y Diaz de Santos, 2004). La refinación representa un enlace vital en la economía mundial. El incremento de los niveles de ingresos y el crecimiento de las poblaciones ejercen una presión continua sobre los combustibles para el transporte y todos los productos químicos elaborados a partir del petróleo. Esta presión para producir un suministro creciente de combustibles y químicos está acompañada por normas ambientales internacionales cada vez más estrictas. Para satisfacer estas demandas, los refinadores están explotando literalmente hasta la última gota de cada barril y están procesando petróleos más pesados a medida que los suministros de crudos convencionales se vuelven escasos.

#### 1.3.2. Desde los comienzos hasta la actualidad

La primera refinería conocida fue construida en 1860 en Titusville, Pensilvania. En ese entonces, al igual que ahora, el desafío del refinador era convertir el petróleo crudo viscoso de alto punto de ebullición, en productos de menor punto de ebullición. Los primeros refinadores empleaban sistemas operados por cargas de alimentación en lugar de sistemas continuos, y utilizaban el craqueo termal como proceso de conversión. En este tipo de

craqueo, las moléculas de petróleo grandes se descomponen termalmente en moléculas de sustancias de menos punto de ebullición. Los materiales de menos punto de ebullición que son estables, abandonan el sistema como gas craqueado, gasolina y destilados con puntos de ebullición cercanos a los del kerosén y el diesel. Los demás componentes menos estables se polimerizan para formar productos más pesados que el crudo original.

El craqueo termal para producir gasolina o nafta para motores fue el proceso de conversión principal durante la primera parte del siglo XX. La utilización de procesos termales alcanzó su punto álgido en la década de 1930, y subsiguientemente declinó con la introducción del craqueo catalítico en lecho fluido durante la Segunda Guerra Mundial. El craqueo catalítico finalmente desplazó al craqueo termal como proceso de conversión principal, aunque en muchas pequeñas refinerías se sigue utilizando un proceso de craqueo termal medio. Este desplazamiento del proceso termal se debe a la mayor producción de gasolina de alto octanaje del craqueo catalítico con menos fuel oil pesado y ningún subproducto de coque. Después de la guerra, las operaciones de refinación continuaron madurando y expandiéndose a través del empleo de catalizadores sofisticados y del control automático de los procesos. Estas mejoras incrementaron los niveles de conversión y mejoraron la selectividad de los productos deseados.

Hoy los refinadores se enfrentan con el mismo desafío que confrontaron sus predecesores hace más de cien años; los productos de las refinerías deben satisfacer las demandas del mercado. El mercado actual demanda un combustible para el transporte que entre en ebullición por debajo de 345 °C, con un contenido de azufre casi nulo. El problema es que el petróleo crudo raramente se presenta de esta forma. El crudo dulce liviano, tal como los Brent y West Texas Intermediate, cuyo contenido sulfuroso es inferior al 1% en peso, se ha vuelto escaso y costoso debido al desplazamiento del mercado hacia el crudo más pesado, con niveles de azufre que oscilan entre 1,0 y 3,0% en peso. El incremento del uso del petróleo

pesado con niveles de azufre superiores al 3,0% en peso ha impuesto más demandas sobre las refinerías. La diferencia de calidad entre el petróleo liviano y el petróleo pesado se observa en el precio de mercado que pagan los refinadores por la carga de alimentación. El diferencial de precios entre el crudo liviano (>40° API) y el petróleo pesado (<20° API) varía con el mercado, siendo un valor típico el de US\$ 9,0 por barril. Con la gran demanda de combustibles livianos para el transporte, entre el 70 y 90% del barril de dichos productos ahora entran en ebullición por debajo de 345° C (David P. y col, 2005).

Los refinadores han satisfecho estos desafíos mediante la instalación de plantas con mayor capacidad de conversión y terminación de productos.

En 1920, un barril de crudo, que contiene 159 litros, producía 41,5 litros de gasolina, 20 litros de queroseno, 77 litros de gasoil y destilados, y 20 litros de destilados más pesados. Hoy, un barril de crudo produce 79,5 litros de gasolina, 11,5 litros de combustible para reactores, 34 litros de gasoil y destilados, 15 litros de lubricantes y 11,5 litros de residuos más pesados.

El precio del barril de petróleo en el mercado internacional en febrero del 2008 superó la barrera de los 100 dólares estadounidenses, sufriendo luego una caída a partir de la crisis financiera global del segundo semestre, alcanzando el petróleo valores de 30 dólares el barril en diciembre de ese año. Sin embargo la imperiosa necesidad de energía de la sociedad moderna hizo que el precio del petróleo se recuperara fácilmente y hace prever un aumento a valores superiores a los máximos reportados durante el año 2008. A continuación se muestran Figuras con la evolución histórica de los precios internacionales del petróleo crudo desde 1860 hasta el año 2006 (Figura 1.1.) y desde el 2006 hasta la actualidad (Figura 1.2.). En la Figura 1.1. se puede observar que a partir de una serie de acontecimientos ocurridos en el mundo a comienzo de la década de los años 70 (crisis financiera del 70), entre los que se pueden incluir la inflación imperante en los estados occidentales, la guerra árabe-israelí de

1973 y el reforzamiento de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), produjeron el inicio del sucesivo y progresivo encarecimiento del petróleo, extendiéndose un sentimiento de temor a una futura escasez de las fuentes de energía no renovable. Esto aceleró el desarrollo de nuevas tecnologías con el objetivo de aumentar el rendimiento por barril de crudo, y así se incrementaron los procesos de craqueo.

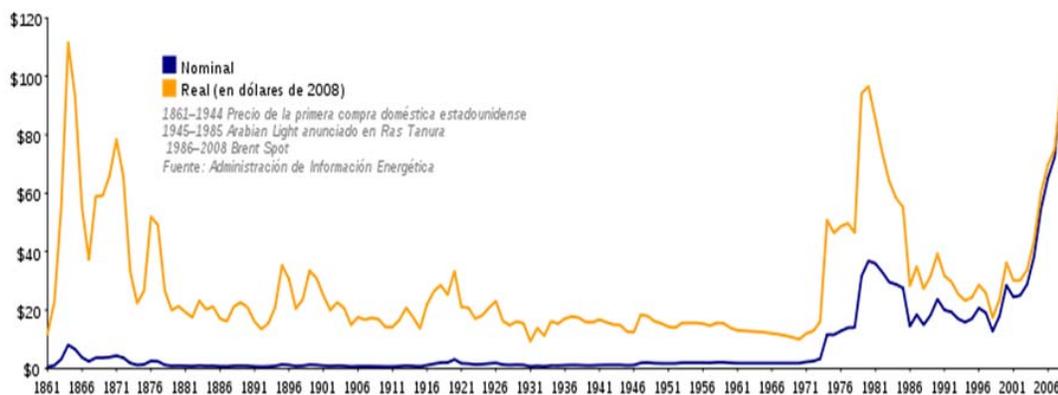


Figura 1.1. Evolución del Precio del Crudo Período 1861 – 2006. Fuente: Administración de Información Energética.

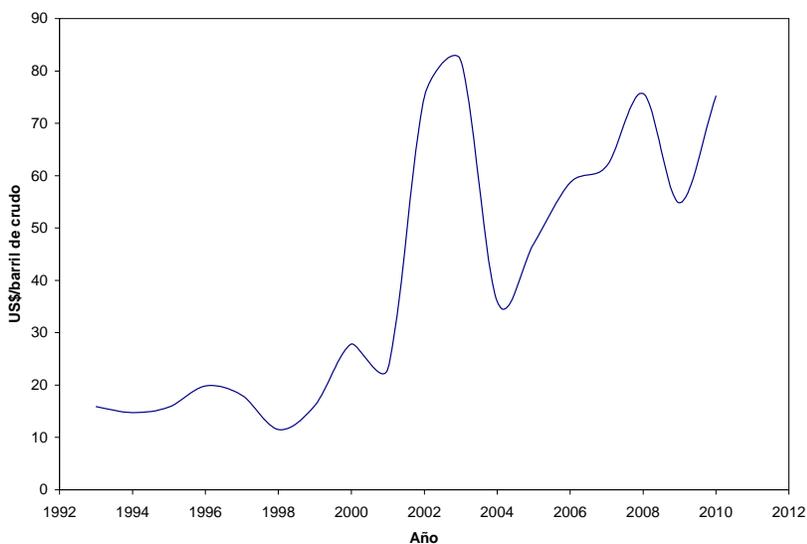


Figura 1.2. Evolución del Precio del Crudo Período 1993 - 2010. Fuente, Secretaría de Energía - República Argentina

### 1.3.3. Esquema de Refino

A finales de los años sesenta, el refino del petróleo ha sufrido importantes transformaciones ligadas al continuo incremento de las necesidades de productos ligeros (gasolinas - gasóleos) en detrimento de los productos pesados (Fuel oil), como se indica en la Tabla 1.4.

**Tabla 1.4.** Evolución de la demanda mundial de los productos petrolíferos (% pesos). (Wauquier J. P.,

Díaz de Santos, 2004)

	1973	1990	2000
Productos ligeros	29,5	35	37-39
Destilados medios	30,0	36	39-41
Productos pesados	40,5	29	20-24

La evolución de la demanda va igualmente acompañada de un aumento en la calidad de los productos, por ejemplo el aumento del número de octanos en las gasolinas y del índice de cetano de los gasóleos.

Con la implementación de nuevas normas anticontaminantes, así como las limitaciones previstas en los compuestos químicos que constituyen los productos terminados, el esquema actual de refino y sobre todo después del año 2000, ha venido adaptándose a las nuevas especificaciones con la puesta en funcionamiento de nuevos procesos.

La Tabla 1.5. indica la previsible evolución de los rangos de las especificaciones para algunos de los productos.

**Tabla 1.5.** Especificaciones de los productos terminados y futuras limitaciones en Europa. (Wauquier J. P.,

Díaz de Santos, 2004)

	<b>Situación en 1991</b>	<b>Evolución prevista 2000-2020</b>
<b>Gasolinas</b>		
RON claro	89-94	95-98
MON claro	80-84	85-88
Benceno (%vol)	3-5	1-2
Aromáticos (%vol)	30-50	20-30
Olefinas (%vol)	10-20	5-10
Azufre (ppm)	300-500	50-100
<b>Gasóleos</b>		
Azufre (% peso)	0,2-0,5	0,05
I. de cetano	45-50	50-53
Aromáticos (%vol)	25-35	10-20
<b>Fuel pesado</b>		
Azufre (% peso)	3-4	0,5-1
Nitrógeno (% peso)	0,5-0,7	0,3-0,5

Gracias a su flexibilidad, el refino puede responder a esta evolución de la demanda y de la calidad como se puede ver a continuación:

A principios de los años 70: refinería simple (carburantes, combustibles pesados).

Finales de la década del 80: primera etapa de conversión de los pesados.

A mediano y largo plazo (2010-2020): refinería compleja, respetando el medio ambiente y con una conversión total de los pesados.

Para adaptarse a esta evolución, el refino recurre a una gran variedad de procesos, entre los cuales distinguimos los siguientes grupos:

- ✓ Procesos de separación que dividen la carga en fracciones más simples o más estrechas.
- ✓ Procesos de transformación que generan nuevos compuestos, con características apropiadas a la utilización del producto.

- ✓ Procesos de acabado que eliminan (normalmente por hidrogenación selectiva) los compuestos indeseables.
- ✓ Procesos de protección del medio ambiente que tratan los gases de refinería (fuel gas), los humos y las aguas residuales.

Los principales Procesos de Separación son:

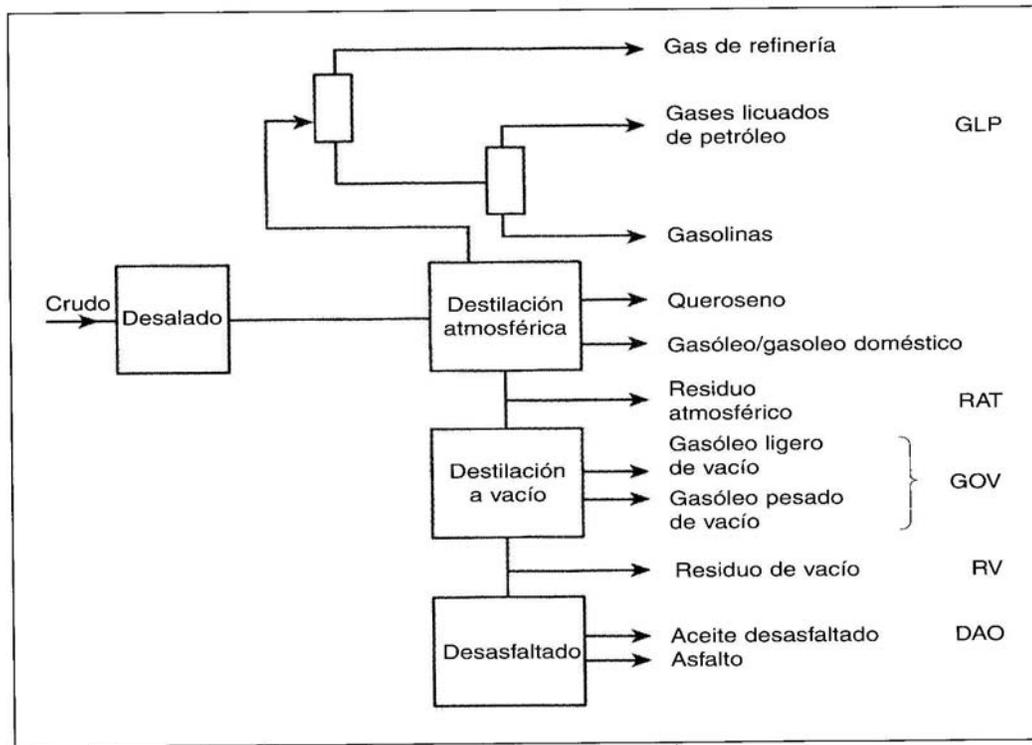
- Destilación
- Absorción
- Extracción
- Cristalización
- Adsorción

El procedimiento de separación por excelencia es la destilación del crudo y en segundo lugar, si se considera una conversión más profunda, la extracción por disolventes (desasfaltado).

El primer tratamiento al que se somete el crudo después de su extracción del pozo, es la destilación primaria (a presión atmosférica). Los principales productos de esta destilación son: gases de refinería, gases licuados de petróleo (propano/butano), naftas (ligeras/pesadas), querosenos, petróleos lampantes, combustibles de aviación, gasóleos de automoción y gasóleo de calefacción (GO, GOD) y fueloles pesados industriales. Luego se realiza una destilación al vacío del residuo atmosférico, que es una operación complementaria de la destilación primaria, permitiendo extraer del mismo destilados pesados, que sufrirán transformaciones posteriores o servirán para su empleo como bases de aceites lubricantes.

En la Figura 1.3. se presenta un esquema de refino que comprende la destilación atmosférica y al vacío.

Entre otros procesos de separación podemos citar la extracción por disolvente de las bases lubricantes, la absorción de los gases de refinería ( $H_2S$  con aminas) y la adsorción con tamices moleculares, otros ejemplos típicos son la purificación del hidrógeno o la desmercurización del gas natural.



**Figura 1.3.** Destilación atmosférica y al vacío de crudo de petróleo. Desasfaltado de residuo de vacío. (Wauquier J. P., Diaz de Santos, 2004)

Los *Procesos de Transformación* son los más importantes del refino y de la petroquímica. De esta gran familia se distinguen: los procesos de mejora de características, los de conversión térmica y los de conversión catalítica. Algunos ejemplos de los mismos se pueden ver a continuación:

*Procesos de mejora de características*

Con reordenamiento molecular:

- reformado catalítico
- isomerización

Con intervención de otros reactivos:

- Alquilación
- Síntesis de éteres
- Oligomerización

*Procesos de Conversión Térmica:*

- Craqueo térmico o viscorreducción
- Coquización
- Craqueo con vapor
- Oxidación parcial

*Procesos de Conversión Catalítica:*

- Craqueo catalítico
- Reformado con vapor
- Hidroconversiones

Los Procesos de Acabado son también muy importantes y se distinguen los Procesos de Hidrotratamientos y los de Endulzamiento.

Con respecto a los Procesos de *Hidrotratamiento* se aplican a los productos terminados para mejorar sus características: contenido de azufre, índice de cetano, punto de humo y contenido de aromáticos y olefinas. Las cargas son productos de la destilación primaria y ciertos productos de conversión procedentes de las unidades de craqueo catalítico, de viscorreducción y de conversión de residuos.

La operación de *Endulzamiento* consiste en transformar los mercaptanos que están presentes, en el crudo de origen, o aparecen por la descomposición de otros compuestos de

azufre en los procesos de craqueo térmico o catalítico, en disulfuros por oxidación con aire en presencia de: un catalizador y una disolución de sosa.

Los Procesos de *Protección del Medio Ambiente* incluyen el tratamiento de gases ácidos como así también el tratamiento de efluentes residuales.

En el *Tratamiento de Efluentes Residuales* las aguas efluentes contaminadas proceden de las unidades de destilación primaria (desalado), de los hidrotratamientos, de las unidades de craqueo térmico y catalítico. Dichos efluentes contienen principalmente sales disueltas: cloruro y sulfuro amónico, cloruro sódico, trazas de cianuros y fenoles. Todas las aguas son recuperadas, decantadas de los hidrocarburos que arrastran y enviadas al stripper de aguas ácidas. Prácticamente la totalidad del  $H_2S$  y del  $NH_3$  se someten a un arrastre con vapor conjuntamente con una pequeña parte de los fenoles, y luego son enviados a la unidad Claus. Las aguas tratadas que contienen cloruro sódico, cianuros, fenoles y trazas de  $H_2S$  y  $NH_3$ , se reciclan al desalador del crudo y como aguas de lavado a las unidades de hidrotratamiento y FCC. La purga se envía al tratamiento biológico.

La Figura 1.4. muestra 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.

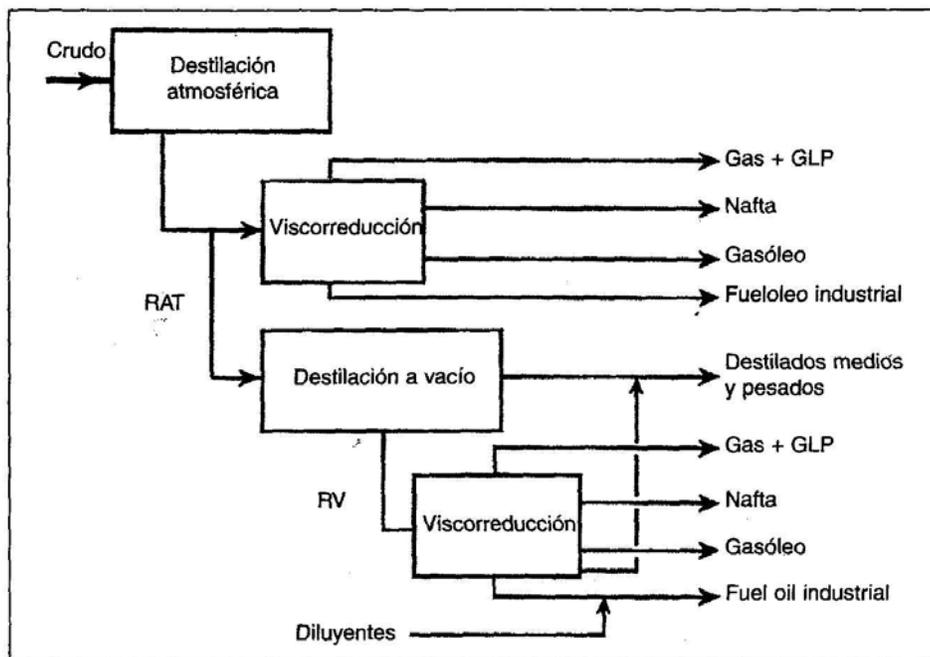


1.3.4. Procesos de Craqueo

Dentro de los procesos de conversión térmicos se encuentra el de **viscorreducción** que consiste en el craqueo del residuo en condiciones suaves de temperatura a presión atmosférica o al vacío.

Los productos de conversión de la viscorreducción son inestables, olefínicos, con gran contenido de azufre y nitrógeno, por lo que deben sufrir tratamientos de mejora antes de incorporarse a los correspondientes productos finales.

La Figura 1.5. indica la posición de las unidades de viscorreducción en un esquema de refino que las incluye.



**Figura 1.5.** Esquema de refino con dos unidades de viscorreducción: una trata residuo atmosférico y la otra trata residuo al vacío. (Wauquier J. P., Diaz de Santos, 2004)

La Tabla 1.6. incluye algunos datos generales de los rendimientos del proceso de viscorreducción para un residuo de vacío típico.

**Tabla 1.6.** Composición típica de la carga de viscorreducción. Rendimientos y características de los productos. (Wauquier J. P., Diaz de Santos, 2004)

Carga	RV de Arabia pesado	Rendimientos	% peso
Corte TBP (°C)	538 +	H <sub>2</sub> S	0,35
d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	1,048	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	1,60
Azufre (% peso)	5,78	C <sub>5</sub> -80	1,20
Nitrogeno ( ppm)	3.500	80-150	2,40
Ni + V ( ppm)	290	150-350	12,45
Carbón Conradson ( % peso)	23	350 +	82,00
Insolubilidad en C <sub>7</sub> (% peso)	12,6	<b>Total</b>	<b>100,00</b>
Viscosidad a 100 °C (mm <sup>2</sup> /s)	4.500		

Características de los productos	Nafta ligera	Nafta pesada	Gasóleo	Residuo
Corte TBP (°C)	C <sub>5</sub> -80	80-150	150-350	350 +
d <sub>4</sub> <sup>15</sup>	0,68	0,745	0,865	1,065
Azufre (% peso)	0,5	1,4	3,35	6,1
Viscosidad a 50 °C (mm <sup>2</sup> /s)			2,2	≅ 400.000
Viscosidad a 100 °C (mm <sup>2</sup> /s)			1,1	2.600
Índice de Bromo (g/100g)	85	70	20	
MAV (mg/g)	20	12		
Nitrógeno (pmm)	5	25	300	4.100
Índice de cetano			42	
Cenizas (% peso)				0,25
Carbón Conradson (% peso)				28
Ni + V (ppm)				350
Estabilidad (ASTM D 1661)				≤ 2

Otro proceso de conversión térmica importante es el **craqueo con vapor** propiamente dicho. Este proceso tiene por objeto producir etileno, propileno, butadieno, butenos y aromáticos (BTX) (Hatch L. F. y Matar S.,1981; Chauvel A., 1989; Völter J., 1986; Reseev S. y Dekker M., 2003) principalmente a partir de fracciones ligeras del crudo: GLP, naftas así como fracciones pesadas hidrotratadas o no: destilados al vacío parafínicos, residuos de hidrocrqueo (HDC).

Los subproductos de la transformación que se realizan a alta temperatura (820-850 °C) y en un tiempo de residencia muy corto (centésimas de segundo), en presencia de vapor de agua, son: hidrógeno, metano y fuel residual muy aromático.

La Tabla 1.7. proporciona algunos datos característicos del proceso de craqueo con vapor.

**Tabla 1.7.** Composición típica de carga a unidad de craqueo con vapor y rendimientos. (Wauquier

J. P., Diaz de Santos, 2004)

Carga	Nafta	Gasóleo	Residuo de HDC
$d_4^{15}$	0,70	0,840	0,832
Destilación ASTM D 86 °C			
PI	37	195	
50 % vol	83	270	
PF	196	355	
Azufre (% peso)	0,03	0,15	0,005
Carbón (% peso)	84,77	86,55	
Hidrógeno(% peso)	15,20	13,3	14,1
Índice de correlación <i>Bureau of Mines</i> *	8,4	30	8,2
Parafinas(% peso)	72,8		48
Naftenos(% peso)	20,8		47,3
Aromáticos(% peso)	6,4		4,7

Rendimientos	% peso	% peso	% peso
Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	0,9	0,6	0,9
Metano (CH <sub>4</sub> )	15,8	10,0	12,0
Acetileno (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	0,4	0,3	1,1
Etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	28,6	24,4	30,3
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	3,9	3,1	2,8
Propadieno (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> )	0,7	0,5	1,2
Propileno (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	15,0	14,1	11,9
Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	0,4	0,5	0,3
Butadieno (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> )	4,4	5,4	6,2
Buteno (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	4,2	5,2	2,4
Butano (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	0,5	0,1	0,2
C <sub>5</sub> -200	21,7	15,5	24,0
F.O (residuo)	3,5	20,3	6,7

Dentro de los procesos Catalíticos uno de los más importantes es el proceso de **craqueo catalítico fluido (FCC)**, el cual es un elemento clave del refino junto con el reformado catalítico y la alquilación en la línea de producción de gasolinas.

Las cargas para este proceso son generalmente muy flexibles: destilados de vacío, los aceites desasfaltados, residuos hidrotratados o no, así como subproductos de otros procesos,

tales como: extractos, gachas parafínicas, residuos de craqueo, mezclados con la carga principal.

Los productos de conversión del craqueo catalítico son altamente olefínicos en las fracciones ligeras y altamente aromáticos en las pesadas.

Los principales productos son:

- Gases licuados (propano, propileno, butanos, butenos) que pueden ser a su vez cargados a las unidades de MTBE, ETBE, alquilación, dimerización, polimerización tras el endulzamiento y/o hidrogenación selectiva.
- Gasolinas de buen índice de octano (RON 91-93, MON 79-81) que se envían tras el endulzamiento/hidrogenación al pool de gasolinas. La fracción ligera C<sub>5</sub> puede ser eterificada (TAME), la fracción central (75-125 °C), de peor calidad, puede enviarse al reformado catalítico, mientras que la pesada (125-210 °C), fuertemente aromática y de alto número de octano, se envía al pool de gasolinas.
- Un corte de destilado ligero (LCO) parecido al gasóleo, pero de alta aromaticidad y bajo número de cetano.

El Proceso de Desintegración Catalítica Fluidizada es uno de los más importantes y complicados procesos en la industria de la refinación. Desde la aparición de la primera unidad comercial en 1942 una gran cantidad de artículos han sido escritos cubriendo diferentes aspectos de esta tecnología, podría pensarse además que con tantos años de existencia sería ya un proceso "maduro", pero la FCC se ha ido adaptando tanto a los cambios en el mercado, así como a normas ambientales. Muchas compañías poseen sus propios diseños; sin embargo, la mayoría de las unidades que actualmente se encuentran en operación han sido diseñadas o modernizadas por empresas tales como UOP, M. W. Kellogg

y Stone & Webster. Aunque la configuración mecánica de cada unidad de FCC puede ser arreglada de distinta forma, su objetivo en común es el de aumentar las cargas de bajo valor a productos de mayor valor comercial. Es importante notar que cerca del 45% de toda la gasolina producida mundialmente proviene de la FCC y de unidades auxiliares, tales como la unidad de alquilación (Sadeghbeigi, 1995).

En la actualidad la mayoría de las unidades de FCC se llevan a cabo en reactores del tipo elevador ("riser"). En dichos reactores, que son del tipo de lecho transportado, el catalizador es neumáticamente transportado por los vapores de los hidrocarburos desde la parte inferior hasta la superior del equipo. Durante el viaje las reacciones de desintegración catalítica son completadas a través de un eficiente contacto del catalizador con los hidrocarburos.

El proceso de desintegración catalítica es muy complejo. La descripción del proceso se analiza de acuerdo a las siguientes secciones:

- Pre calentamiento de la carga de alimentación
- Reactor
- Regenerador
- Fraccionador principal
- Planta de Gas
- Instalaciones de tratamiento

A continuación en la Figura 1.6. se muestra un esquema del proceso en conjunto

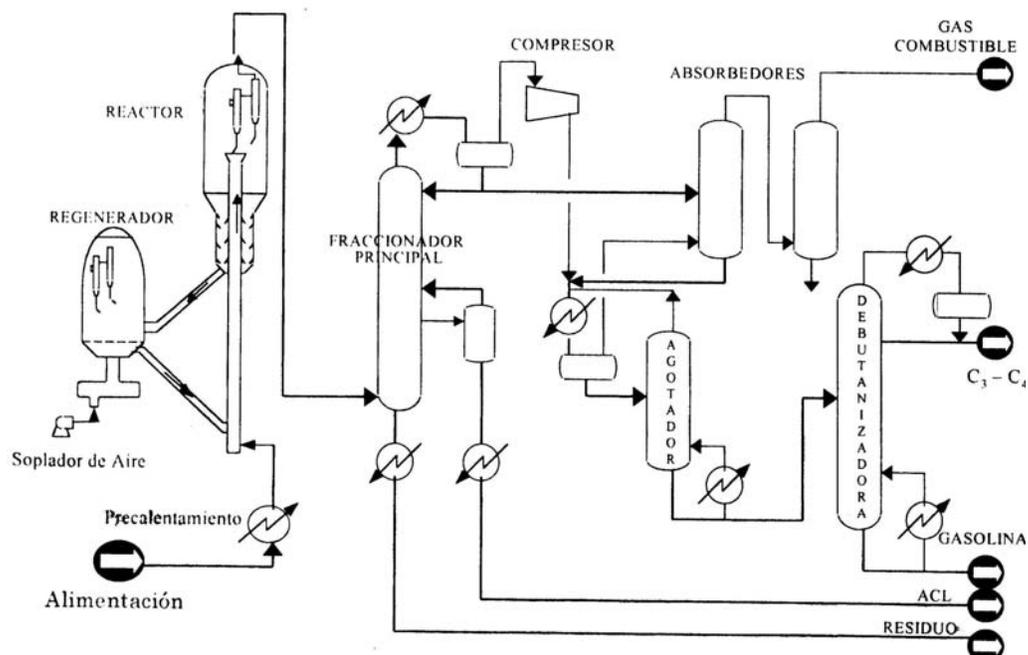


Figura 1.6. Diagrama de Flujo del Proceso de Desintegración Catalítica.

Las Unidades de FCC son las productoras de naftas por excelencia, en calidad y cantidad. Como así también alta calidad de propano, propileno, butilenos y butano, los cuales son materia prima para los procesos petroquímicos. Producen también menos cantidad de gas residual que el craqueo térmico. 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. En el año 2000 en Estados Unidos de América un 35% del consumo interno de gasolina provenía de los procesos de craqueo catalítico (Sadeghbeigi R., 2000) y a nivel mundial se estima que un 20% a 45% de la gasolina que se consume posee el mismo origen (Sadeghbeigi R., 2000; Choi J. S. y col, 2004). En Argentina entre el año 2001 y 2006, la producción de gasolina de craqueo estaba en torno al

4% del total producido (Instituto Petroquímico argentino, 2005; Instituto Petroquímico argentino, 2007).

La Tabla 1.8. aporta algunos datos generales de cargas y productos FCC

**Tabla 1.8.** Composición típica de la carga FCC. Rendimientos y características de los productos. (Wauquier J. P., Diaz de Santos, 2004)

Carga 50/50 de Arabia ligero y pesado	DV	DV hidrotratado	Residuo atm. hidrotratado
Corte TBP (°C)	375-550	375-550	375 +
$d_4^{15}$	0,935	0,923	0,933
Azufre (% peso)	2,80	0,15	0,35
Nitrógeno (ppm)	1000	300	1000
Viscosidad a 100 °C (mm <sup>2</sup> /s)	9	8,5	23
Carbón Conradson (% peso)	1,2	0,4	6
Insolubles en C <sub>7</sub> (% peso)	< 0,02	–	1,5
Ni (ppm)	< 1	< 0,5	2
V (ppm)	< 1	< 0,5	4

Rendimientos (% peso)	DV	DV hidrotratado	Residuo atm. hidrotratado
H <sub>2</sub> S	1,35	0,09	0,18
Gas seco (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> )	3,50	2,80	3,90
C <sub>3</sub>	1,16	1,32	1,25
C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4,62	5,28	5,00
iC <sub>4</sub>	1,05	2,51	2,36
nC <sub>4</sub>	0,72	0,89	0,72
iC <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,93	1,85	1,75
1C <sub>4</sub>	1,26	1,38	1,32
2C <sub>4</sub>	2,76	3,40	3,20
GLP	13,50	16,63	15,60
Gasolina C <sub>5</sub> -220 °C	42,70	49,00	45,80
LCO 220-360 °C	20,95	17,55	17,55
Slurry 360 °C +	12,80	9,33	9,37
Coque	5,20	4,60	7,60
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

Características de los productos	DV	DV hidrotratado	Residuo atm. hidrotratado
<b>GLP</b>			
$d_4^{15}$	0,563	0,563	0,563
RSH (ppm)	275	35	70
COS (ppm)	5	5	5
Azufre total (ppm)	400	50	100
<b>Gasolina</b>			
$d_4^{15}$	0,763	0,752	0,750
Azufre (% peso)	0,13	0,004	0,010
Como RSH (ppm)	350	10	25
RON claro	93,2	92,9	93,9

Continúa

Características de los productos	DV	DV hidrotratado	Residuo atm. hidrotratado
<b>Gasolina</b>			
MON claro	80,4	80,1	81,0
PVR (bar)	0,33	0,35	0,35
P (%peso)	26	28	27
O (%peso)	40	41	43
N (%peso)	5	5	5
A (%peso)	29	26	25
<b>LCO</b>			
$d_4^{15}$	0,961	0,942	0,941
Azufre (% peso)	3,08	0,16	0,33
Nitrógeno (ppm)	350	100	350
Índice de cetano	18,3	23,3	23,3
Visc. a 100 °C (mm <sup>2</sup> /s)	1,22	1,14	1,14
Visc. a 50 °C (mm <sup>2</sup> /s)	2,79	2,53	2,53
Punto de enturbamiento (°C)	-11	-9	-9
<b>Slurry</b>			
$d_4^{15}$	1,096	1,067	1,067
Azufre (% peso)	5,16	0,26	0,6
Visc. a 100 °C (mm <sup>2</sup> /s)	9,2	8,3	17,2
Carbón Conradson (% peso)	11,2	10,4	16
Contenido en catalizador (ppm)	≅ 1000	≅ 1000	≅ 1000

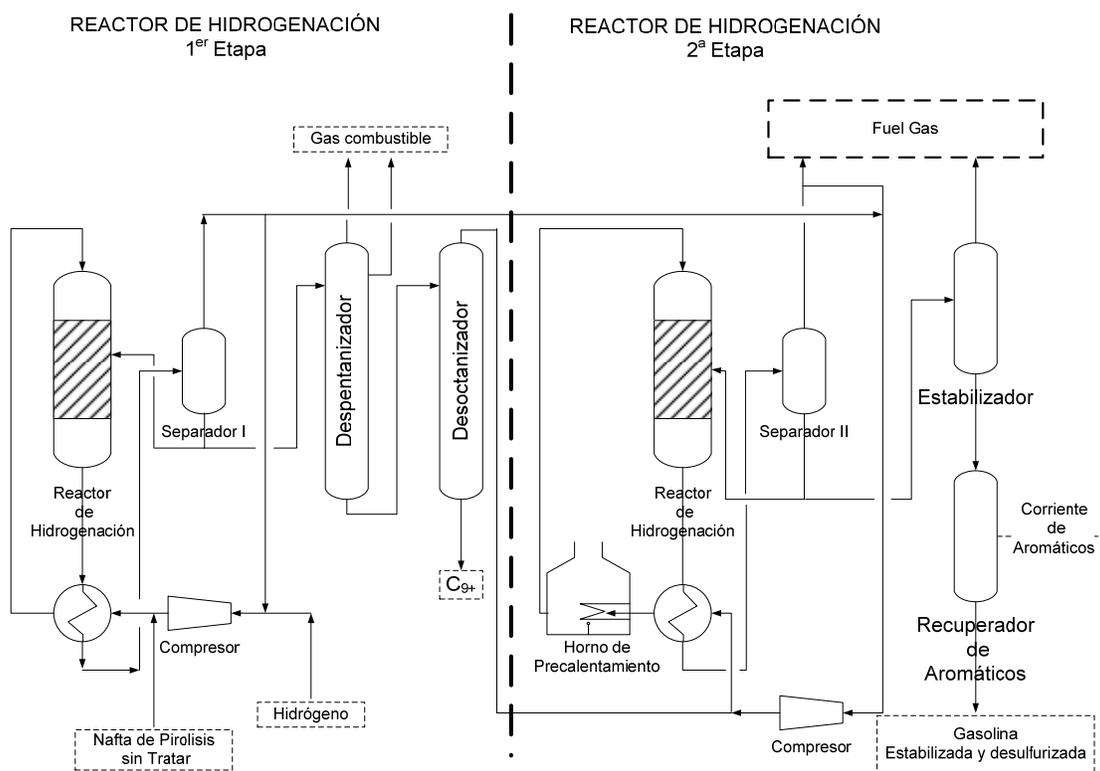
### 1.3.5. Procesos de Hidrotratamiento

Es uno de los procesos de acabado más usados a nivel industrial. El alto contenido de compuestos insaturados (olefinas y aromáticos) en las naftas de craqueo le confieren altos valores de octanaje. Sin embargo algunos compuestos como ser los dienos y los alquencil aromáticos (formadores de goma y color) deben ser eliminados, por su inestabilidad, para que el producto alcance las especificaciones comerciales (Völter J., 1986; Sarge Reseev, 2003; Chapus T., 2001; Nijhuis T. A. y col., 2003; Cheng Y. M., 1986; S. Authayanun S. y col., 2008). Para lograr que el producto cumpla con los requerimientos del mercado es necesario someterlo a procesos de purificación y estabilización, donde la hidrogenación selectiva parece ser la solución ideal (Chauvel A., 1989; Völter J., 1986; T.A. Nijhuis T. A. y col., 2003; S. Authayanun S. y col., 2008; Hoffer B. W. y col., 2004; Kirk-Othmer, 2001; Gaspar A. B., 2008; Chang J. R. y Cheng C. H., 1997; Su W. B. y col., 2000; Zhou Z. y col., 2007). La eliminación de

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

Por lo anteriormente explicado las corrientes de las gasolinas de craqueo o también llamadas corrientes PYGAS deben ser sometidas al proceso de hidrotratamiento o hidrogenación selectiva. Este proceso varía de acuerdo a los requerimientos del producto final. El procesamiento puede constar de una o dos etapas de hidrogenación. La primera etapa consiste en el hidrotratamiento de la alimentación para eliminar diolefinas, alquénil-aromáticos (estireno) y algunas olefinas en preparación para su óptimo procesamiento aguas abajo o separación como producto. La segunda etapa implica el hidroprocesamiento de todo o de un corte específico del producto de la primera etapa para eliminar olefinas remanentes y azufre, que prepara la alimentación para la extracción de aromáticos y / o la adición al motor o pool de gasolinas. 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. 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 (Cheng Y. M. y col., 1986; Gaspar A. B., 2008; Chang J. R. y Cheng C. H., 1997; Su W. B. y col., 2000; Zhou Z. y col., 2007; Yang F. D. y col., 2008) (hidrogenación de olefinas remanentes e hidrosulfurización o HDS). Debido al carácter excesivamente inestable de las olefinas, estas deben ser eliminadas antes de los procesos de hidrosulfurización, por lo que olefinas y compuestos sulfurados no pueden ser eliminados en un solo proceso (Chauvel A., 1989; Cheng Y. M., 1986; Zhou Z. y col., 2007). Existen muchos procesos industriales para la purificación de gasolinas (Chapus T., 2001; Krönig W. y col., 2003; Sigin L., 2003; Cosyns J. y Cameron C., 1995; Lambert P. J., 1983) además de los procesos desarrollados y bajo licencia de BASF, Engelhard, UOP, Houdry, Shell, Kellog, 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 1.7. (Chauvel A., 1989; Völter J., 1986; Yang D. y col., 2008), en donde el proceso de purificación se separa en las etapas de: hidrot ratamiento, destilación, extracción y purificación.



**Figura 1.7.** Proceso convencional de purificación utilizado en las naftas de pirólisis.

Debido a los grandes volúmenes que se deben tratar en los procesos de hidrot ratamiento 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 (Bourne K. H. y col., 1965; W. Krönig W. y col., 1961).

#### 1.3.5.1. Catalizadores para Hidrotratamiento

Es muy importante que los catalizadores utilizados para los procesos de hidrotratamiento 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 (B. Delmon B. y col., 1976).

#### 1.3.6. Compuestos Sulfurados

En el crudo de petróleo y en las corrientes provenientes de los procesos de craqueo se encuentran presentes una gran diversidad de compuestos además de los hidrocarburos. 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 (Reseev S. y Dekker M., 2003; Grove D. E., 2003; Dunleavy J., 2006; Boitiaux J. P. y col., 1987).

La concentración de compuestos sulfurados varía dependiendo del origen del petróleo. Los tipos de compuestos sulfurados presentes en los crudos de petróleo pueden ser hidrocarburos sulfurados, sulfuro de hidrógeno disuelto y a veces incluso azufre en suspensión. De una manera general, el contenido total de azufre de un crudo está comprendido entre el 0,05 y 5 % en peso, como se puede observar en la Tabla 1.9., valores que están en línea con el contenido de azufre de los residuos orgánicos que componen el origen de crudos de petróleo.

**Tabla 1.9.** Contenido de azufre de algunos crudos dependiendo de su origen.

Nombre del crudo	País de origen	% peso de azufre
Bu Attifel	Libia	0.10
Arjuna	Indonesia	0.12
Bonny Light	Nigeria	0.13
Hassi Messaoud	Argelia	0.14
Ekofisk	Mar del Norte (Noruega)	0.18
Arabian Light	Arabia Saudita	1.80
Kirkuk	Irak	1.95
Kuwait	Kuwait	2.50
Cyrus	Irán	3.48
Boscan	Venezuela	5.40

Actualmente se consideran como corrosivos todos los crudos cuyo contenido en azufre sobrepasa el 1 %. Se ha observado que a mayor contenido de azufre, mayor es la densidad del crudo. Los compuestos sulfurados se clasifican en seis grupos químicos diferentes: azufre libre, que se encuentra raramente presente en los crudos, pero puede encontrarse en suspensión o disuelto, sulfuro de hidrógeno, que se encuentra con los gases del yacimiento y disuelto en pequeña proporción en el crudo (<50 ppm en peso), pero se forma en el curso de las operaciones de refino (craqueo catalítico, hidrodesulfuración, craqueo térmico) o por

## "Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo"

descomposición térmica de hidrocarburos sulfurados en el curso de la destilación, tioles o mercaptanos, cuya concentración en el crudo es muy baja, o nula, pero se crean a partir de los otros compuestos sulfurados en el curso de las operaciones de refino, y se encuentran sobre todo en los cortes ligeros como se ilustra en la Tabla 1.10.

**Tabla 1.10.** Reparto del azufre mercaptano entre los diferentes cortes del crudo Arabia Ligero.

Naturaleza del corte (intervalo de T, °C)	% azufre mercaptano	% azufre total	azufre mercaptano % azufre total
Crudo de petróleo	0,0110	1,8	0,6
Butano	0,0228	0,0228	100
Nafta ligera (20 - 70 °C)	0,0196	0,0240	82
Nafta pesada (70 - 150 °C)	0,0162	0,026	62
Nafta (150 - 190 °C)	0,0084	0,059	14
Queroseno (190 - 250 °C)	0,0015	0,17	0,9
Gasóleo (250 - 370 °C)	0,0010	1,40	< 0,1
Residuo (370+ °C)	0	3,17	0

Los tres grupos químicos restantes son los sulfuros, disulfuros y el tiofeno y sus derivados. En las Tablas 1.11., 1.12. y 1.13 se muestran algunos compuestos químicos de cada uno de estos grupos.

**Tabla 1.11.** Mercaptanos identificados en los crudos.

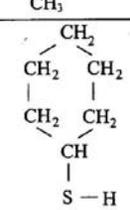
Nombre	Fórmula química	T. de ebullición (°C)	Corte
Metanotiol	$\text{CH}_3 - \text{SH}$	6	Butano Nafta
Etanotiol	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{SH}$	34	Nafta
2 metilpropanotiol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{SH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	85	Nafta
2 metilheptanotiol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_5 - \text{SH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	186	Queroseno
Ciclohexanotiol		159	Nafta

Tabla 1.12. Sulfuros identificados en los crudos.

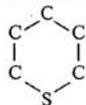
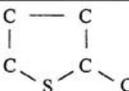
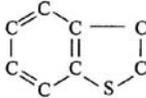
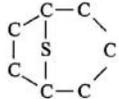
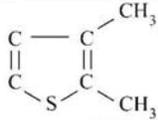
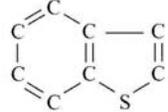
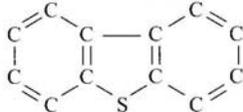
Nombre	Fórmula química	T. de ebullición (°C)	Corte
3 tiapentano	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	92	Nafta
2 metil - 3 tiopentano	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	108	Nafta
Tiaciclohexano		141,8	Nafta
2 metiltiaciclo-pentano		133	Nafta
Tiaindano		235,6	Queroseno
Tiabiciclooctano		194,5	Queroseno y gasóleo

Tabla 1.13. Derivados de tiofénicos identificados en los crudos.

Nombre	Fórmula química	T. de ebullición (°C)	Corte
Tiofeno		84	Nafta
Dimetiltiofeno		141,6	Nafta y Queroseno
Benzotiofeno		219,9	Queroseno
Dibenzotiofeno		300	Gasóleo

Los compuestos sulfurados, presentes en el petróleo y en las corrientes de craqueo, son complejos y usualmente térmicamente inestables. Existen algunos compuestos sulfurados que debido a su naturaleza ácida son corrosivos. Estos, tales como el sulfuro y los

mercaptanos, son removidos mediante tratamientos químicos, mientras que los compuestos que no son de naturaleza ácida como el sulfuro de hidrógeno usualmente son removidos después de los procesos de hidrotratamiento.

### **Objetivos Generales:**

Por lo anteriormente explicado en el presente trabajo de tesis se pretende profundizar los conocimientos sobre el tema de la eliminación de hidrocarburos responsables de la inestabilidad en presencia de compuestos sulfurados y sin provocar la modificación de los compuestos deseables (parafinas y aromáticos), preservando el índice de octanaje de las gasolinas de pirólisis (PYGAS). Los compuestos presentes en las naftas de pirólisis (PYGAS) responsables de la formación de gomas durante el almacenamiento de las naftas o, peor aún dentro de los motores son el estireno y los dienos. La reacción de hidrogenación selectiva de estireno es una reacción test para la hidrogenación de olefinas en presencia de compuestos aromáticos (Nijhuis T. A. y col., 2003; Cheng Y. M. y col., 1986) y para la purificación de corrientes industriales de hidrocarburos (Hoffer B. W. y col., 2004; Gaspar A. B. y col., 2008; Zhou Z. y col., 2007) debido a que la velocidad de hidrogenación de estireno es la etapa más lenta, por lo que se transforma en la etapa controlante de la reacción. El catalizador monometálico de Pd es uno de los más empleados industrialmente en la reacción de interés para nuestro estudio, pero junto con otros metales nobles como el Pt, de elevados costos y muy usados en reacciones de hidrogenación, resultan ser muy susceptibles de ser envenenados por los compuestos sulfurados presentes en las corrientes de alimentación. Por esta razón se investigará la adición de otro metal de menor costo a catalizadores monometálicos con el fin de producir un efecto favorable sobre la actividad y en especial sobre la sulforresistencia de estos catalizadores.

**Objetivo específico:**

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

Se estudiará el comportamiento de distintos catalizadores monometálicos (Pd, Pt, Ni, W) y bimetálicos (Pt-Me, Pd-Me; Me: Ni, W), soportados sobre diferentes soportes comerciales y otros desarrollados por tecnología propia del grupo de trabajo en la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno en fase líquida en un reactor batch semi-continuo. Se pretende además evaluar el comportamiento de estos catalizadores en dicha reacción ante la presencia de compuestos sulfurados envenenantes que se encuentran en las corrientes industriales de hidrocarburos procedentes del petróleo como ser el tiofeno.

Dichos sistemas mono y bimetálicos estarán soportados sobre alúmina y materiales de base polimérica-inorgánica: “composites” sobre los cuales el grupo de trabajo tiene derechos sobre el patentamiento.

Para los catalizadores monometálicos de paladio preparados y comerciales se evaluará el efecto de la temperatura de reacción sobre la actividad, selectividad como así también el reuso de los mismos.

Para los catalizadores monometálicos de Pd preparados con los soportes Composites, se evaluará el efecto de la temperatura de pretratamiento y el de la temperatura de reacción.

Se evaluará el efecto del agregado de un segundo metal a catalizadores monometálicos para preparar bimetálicos Pt-W, Pt-Ni y Pd-Ni, sobre la actividad catalítica y la sulforresistencia a tiofeno.

Para los sistemas bimetálicos Pt-Ni y Pd-Ni se estudiará, utilizando diversas técnicas de caracterización, la incidencia de las sales precursoras (empleadas para la preparación de los catalizadores), la secuencia de impregnación de los metales, y las condiciones de pretratamiento (calcinación y reducción); sobre las propiedades físicas y electrónicas de los metales empleados. 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. Se pretenderá sacar conclusiones respecto a los procesos y mecanismos de envenenamiento de los compuestos sulfurados sobre la superficie activa de los catalizadores.

Teniendo en cuenta los resultados de actividad, selectividad y sulforresistencia obtenidos en las diversas experiencias catalíticas con catalizadores monometálicos de Pd soportados sobre Composites, 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.

## CAPÍTULO 2: CATALIZADORES SOPORTADOS: METALES, SOPORTES, REACTIVOS, SOLVENTES Y OTROS INSUMOS UTILIZADOS

### 2.1. Introducción

Los catalizadores soportados constituyen la parte más importante de los catalizadores heterogéneos y son los que tiene el mayor impacto económico, especialmente en procesos de refinado e industria química. Los catalizadores soportados son materiales heterogéneos en los cuales pequeñas cantidades de material catalíticamente activo, sobre todo metales de transición, se depositan en la superficie de otro material, normalmente un sólido inerte poroso, llamado soporte (Hagen, 1999).

Los soportes más habituales son sólidos porosos tales como óxido de aluminio, gel de sílice, óxidos de magnesio, de titanio o de zirconio, aluminosilicatos, zeolitas, cerámicas y carbones activados.

Las principales razones por las que se utilizan catalizadores sólidos soportados en la industria son:

**Precio:** los componentes catalíticamente activos de un catalizador soportado, suelen ser metales caros, pero como están finamente dispersos representan una pequeña parte de la masa total del catalizador. Por ejemplo los metales de rodio y rutenio son muy efectivos como catalizadores en la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, pero se usan soportados sobre alúmina o carbones activados en porciones tan pequeñas como el 0,5% en peso.

**Actividad:** un soporte adecuado con elevada área superficial, puede facilitar la dispersión de la fase activa e incrementar la actividad. Esto da lugar a altas velocidades de reacción, cortos tiempos de reacción y máxima producción.

---

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

---

**Selectividad:** los soportes pueden afectar a la selectividad de los catalizadores, al interactuar químicamente con las fases activas, o bien, de un modo estructural, al favorecer la accesibilidad de determinados reactivos o la salida de determinados productos.

**Reuso y Regenerabilidad:** los soportes suelen facilitar la separación de los catalizadores y productos, de manera que facilitan su reutilización o una vez agotados es posible aplicar procesos de regeneración, disminuyendo los costos del proceso.

Los factores que afectan a estas características suelen ser controlados, además de por el metal de la fase activa, por la elección del soporte y la distribución de la fase activa en su superficie.

Es por ello que la elección del soporte para una determinada fase activa en un catalizador a ser usado en una reacción química en particular es muy importante, debido a que el soporte puede influir en la velocidad y en el mecanismo de reacción. Por otro lado la naturaleza del sistema reaccionante condiciona el tipo de soporte y el catalizador que se usará. Por ejemplo, en las reacciones en fase líquida en discontinuo, se utilizan exclusivamente soportes en polvo mientras que en las reacciones en fase gas y fase líquida en continuo se emplean soportes en forma de pellet o grano.

De todas formas el hecho de utilizar un determinado soporte no asegura altas dispersiones del metal, ya que las interacciones metal-soporte debidas a efectos tanto físicos como químicos influyen notablemente en la dispersión y, por lo tanto, en la actividad final. Los efectos físicos y químicos que pueden estar involucrados durante la preparación de los catalizadores son:

- ✓ Efectos electrónicos: se puede producir una transferencia electrónica metal - soporte que den lugar a la formación de enlaces químicos.
- ✓ Formación de especies parcialmente reducidas del soporte en la superficie del catalizador.
- ✓ Formación de nuevas fases o especies químicas en la superficie.

## “Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

---

Este tipo de interacciones pueden perjudicar a la capacidad de adsorción y a la efectividad de los catalizadores, pero también mejorar sus cualidades al restringir la movilidad e impedir la sinterización de las partículas.

La estructura porosa del soporte también influye notablemente en la fase activa, ya que las reacciones pueden ser muy dependientes de la velocidad de difusión de reactivos y productos y, además, la superficie de los soportes limita la cantidad de metal útil.

Dependiendo del proceso, los catalizadores soportados tienen un bajo contenido en fase activa (0.3% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o un alto contenido (70% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Además, la mayor parte de los soportes comerciales, como el carbón activado y la alúmina, se ofrecen por parte de los fabricantes con diferentes tamaños de partícula, área superficial y distribución de porosidad, de manera que el cliente tiene la oportunidad de comprar el soporte que más se adapte a sus necesidades. La elección del catalizador también puede venir determinada por las condiciones de reacción, ya que el soporte debe ser estable en las condiciones de proceso, no debe interactuar con el disolvente o los productos de partida, debe ser reusable y lo deseable es que pueda ser regenerado.

Por último en lo referente a la forma y el tamaño, considerando además el uso de estos catalizadores sobre todo en procesos continuos, los soportes se deben desarrollar con una elevada resistencia mecánica y resistencia al desgaste para evitar así la pérdida del catalizador durante las reacciones, con la consecuente disminución de la eficiencia catalítica (Ertl y col., 1999).

### **2.2. Metales en Hidrogenación**

Para las reacciones de hidrogenación se puede utilizar una gran variedad de catalizadores. Dentro de los catalizadores heterogéneos, los cuales son de mayor interés para nuestro estudio, 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

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

---

los mismos, conocidos como catalizadores bimetálicos. Los metales que se utilizaron durante el desarrollo de esta memoria de Tesis fueron: Pd, Pt, Ni y W. 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 de éstos.

Los metales nobles son un grupo de metales caracterizados por ser muy inertes químicamente, es decir, que no reaccionan (o reaccionan muy poco) con otros compuestos químicos, lo que los convierte en metales muy interesantes para muchos fines tecnológicos o para joyería. Esta propiedad se traduce en una escasa reactividad, o lo que es lo mismo, son poco susceptibles de corroerse y oxidarse, lo que les proporciona apariencia de inalterabilidad. También se emplean mucho en el campo de la química a causa de su actividad catalítica y de su baja reactividad. Como catalizador, el platino se emplea en las reacciones de hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, ciclización, deshidratación, deshalogenación, oxidación, y para el Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH) (Platinum 2008, Johnson Matthey, 2008).

El paladio soportado sobre carbón o alúmina se emplea como catalizador en ciertos procesos químicos en que intervienen reacciones de hidrogenación tanto en fase líquida como gaseosa. Los compuestos del paladio son poco abundantes y deben ser considerados como altamente tóxicos y carcinógenos. Los cloruros de paladio y los compuestos relacionados con él son los más importantes. El cloruro de paladio,  $\text{PdCl}_2$ , se emplea en electrodeposición, y los cloruros afines se utilizan en el ciclo de refinado, como fuentes de paladio-esponja puro y en procesos de descomposición térmica. El monóxido y el dihidróxido de paladio,  $\text{PdO}$  y  $\text{Pd(OH)}_2$ , se emplean como fuentes de catalizadores de paladio. El tetranitropaladato(II) de sodio,  $\text{Na}_2[\text{Pd(NO}_2)_4]$ , y otras sales complejas se utilizan como bases en galvanoplastia.

## “Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

---

El níquel metálico es fuerte y duro. La mayor parte del níquel comercial se emplea en la fabricación de acero inoxidable y de otras aleaciones resistentes a la corrosión. El níquel finamente dividido es de color negro y se emplea como catalizador de hidrogenación, es activo pero es sólo moderadamente selectivo. Los catalizadores de níquel soportados han sido conocidos por muchos años. Son aplicados en numerosas reacciones de hidrogenación, su aplicación en hidrogenación catalítica es particularmente importante, específicamente en hidrogenación de productos grasos como alcoholes grasos, ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos, en especial triglicéridos conteniendo uno o más dobles enlaces (Peterson, 1977).

Los óxidos de tungsteno soportados son usados en diferentes reacciones ácidas catalizadas como las reacciones de isomerización, y polimerización de olefinas, deshidratación y esterificación de alcoholes, reacciones de hidrogenación, etc. (Benitez y Fígoli, 2002; Benitez y col., 1999; Fan y col., 2007). Sica y Gígola encontraron altas pérdidas de tungsteno debido a la alta volatilidad de ciertas especies oxidadas, las que pueden minimizarse empleando bajos contenidos de W (Sica y Gígola, 2003). Es por esto que resulta interesante investigar métodos de preparación de catalizadores bimetálicos de W, con baja carga metálica.

### **2.3. Soportes**

Originalmente la intención de soportar la fase activa fue sólo propiciar un aumento en el área expuesta por dichas especies. En efecto, la dispersión de la fase activa se ve notablemente modificada cuando esta se deposita sobre soportes de diferente naturaleza. A este fenómeno contribuye especialmente el área específica propia del soporte, que puede variar desde valores inferiores a  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , en el caso del carburo de silicio, hasta más de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , cuando se trata de algunos carbones activados (Blanco y Linarte, 1976).

Posteriormente se ha comprobado que en determinadas circunstancias el soporte puede actuar en una reacción, ejerciendo una acción paralela y/o consecutiva con la fase activa

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”  
(catalizadores bifuncionales). Asimismo, se ha demostrado la posible influencia, tanto química (reacción entre la fase activa y la superficie del soporte), como física (cambios en la estructura de la fase activa) que ciertos soportes ejercen sobre los compuestos activos depositados en su superficie.

Los soportes pueden ser muy variados, particularmente cuando se usan para preparaciones de laboratorio: gel de sílice, alúmina, Kieselguhr, piedra pómez (silicato de Na, K, Ca, Mg y Fe), carbón, arcillas (silicatos de aluminio), etc. Por el contrario, en la preparación de catalizadores industriales, debe darse cumplimiento a un conjunto de propiedades que posibiliten el empleo del catalizador en el reactor industrial. Consecuentemente, para la preparación de catalizadores con esta finalidad, el soporte debe someterse a un riguroso control de calidad que garantice propiedades idénticas y definidas en lotes de diferente preparación.

Los catalizadores más empleados como soportes de fases activas en la producción industrial de catalizadores son:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , carbón activo y zeolitas. La tierra de diatomeas, el carborundo y la sílice, presentan aplicaciones más restringidas.

A continuación se presentan y se comentan brevemente las características más importantes de los soportes y catalizadores comerciales empleados para realizar este trabajo de tesis.

- ✓ Soporte:  $\gamma$ -Alúmina CK 300, pellets cilíndricos ( $\text{Ø}=2,0$  mm y  $L=3,0$  mm), marca Ketjen.
- ✓ Soporte:  $\alpha$ -Alúmina T 708, pellets ( $\text{Ø}=4,0$  mm y  $L=4,0$  mm), marca Girdler.
- ✓ Soporte:  $\text{SiO}_2$  Aerosil 200, polvo fino, marca Degussa Evonik.
- ✓ Soporte preparado en nuestro laboratorio usando tecnología propia: Composite UDMA-TEGDMA-Alúmina, pellets cilíndricos ( $\text{Ø}=2,0$  mm y  $L=3,0$ ).
- ✓ Soporte preparado en nuestro laboratorio usando tecnología propia: Composite BisGMA-TEGDMA-Alúmina, pellets cilíndricos ( $\text{Ø}=2,0$  mm y  $L=3,0$ ).
- ✓ Catalizador comercial LD 265 0,3% w Pd, pellets esféricos ( $\text{Ø}=3,3$  mm), marca Axens.

---

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

---

- ✓ Catalizador comercial 0,5 % w Pd pellets cilíndricos ( $\varnothing=3,0$  mm y  $L=3,2$ ), marca ENGELHARD.

### 2.3.1 Alúminas

La alúmina existe en distintas variedades de estructuras metaestables como son las  $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ , y  $\chi$ -alúmina y su forma estable  $\alpha$ -alúmina. En base a las características requeridas del material a sintetizar se concluyó que de las distintas fases la más adecuada para preparar nuestros catalizadores sería la  $\gamma$ , ya que es la fase ampliamente usada como soporte en catálisis heterogénea debido a su estabilidad térmica y a que permite una mejor dispersión de la fase activa por tener una elevada área superficial, estructura porosa y acidez superficial.

#### *2.3.1.1. $\gamma$ -alúmina*

Como soportes son sólidos defectuosos, metaestables formados a partir de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  calentado a temperaturas de algunos cientos de grados. Dependiendo del material de partida, las condiciones de trabajo y los tratamientos térmicos se obtienen las diferentes formas de la alúmina y con diferentes áreas superficiales. La Figura 2.3.1. muestra la secuencia de los diferentes tratamientos de calor realizados al hidróxido de aluminio para la obtención de distintas fases de alúmina. Como el sólido es calentado en aire, es descompuesto en un óxido con un sistema de microporo y un área superficial de cientos de metros cuadrados por gramo. Elevando la temperatura aproximadamente hasta  $1100^\circ\text{C}$  conduce más tarde a la transformación del sólido, con cambios en la estructura de las partículas primarias y colapso de la estructura de poro, llevando a la pérdida de casi toda el área superficial interna y, en última instancia, dando la estable, extremadamente dura y

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”  
 cristalina alfa alúmina. La alfa alúmina tiene un punto de ebullición de alrededor de 2200°C.

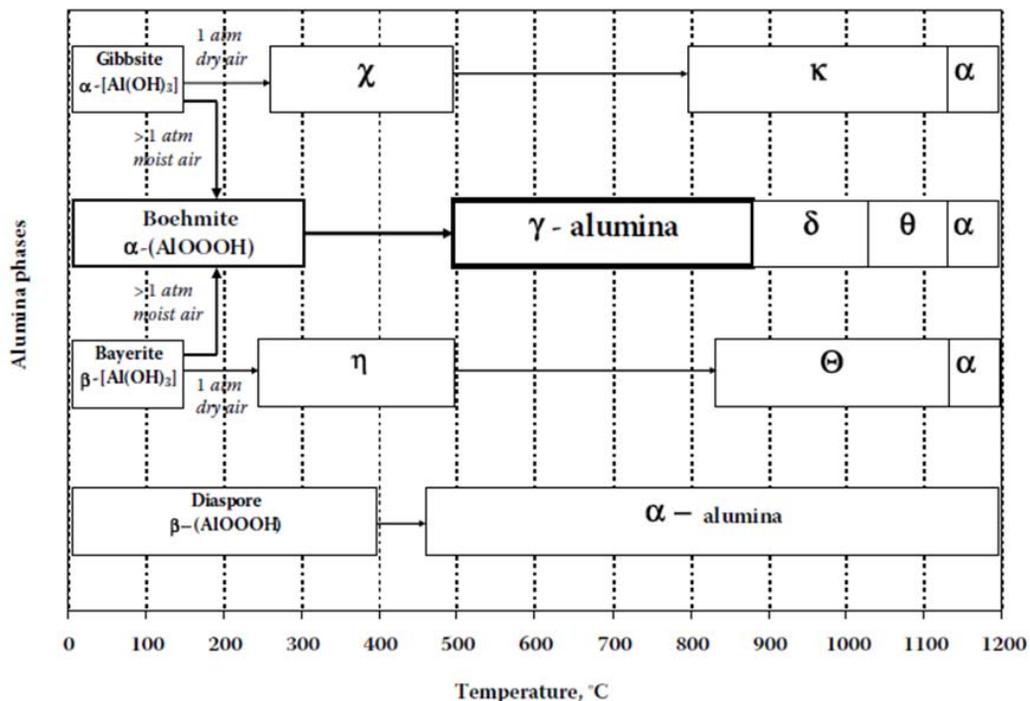
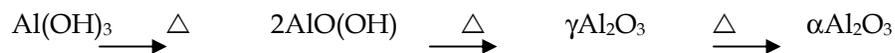


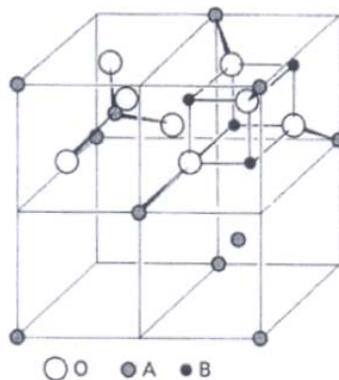
Figura 2.3.1. Secuencia de los tratamientos de los hidróxidos de aluminio.

Cuando se calientan los óxidos-hidróxidos de aluminio a temperaturas suficientemente altas, los trihidratos de alúmina o el alfa-monohidrato, pierden su agua combinada. A una temperatura de 500°C, se forma una nueva variedad cristalina llamada γ alúmina.

Si continúa el calentamiento se llega a la fase alfa alúmina.

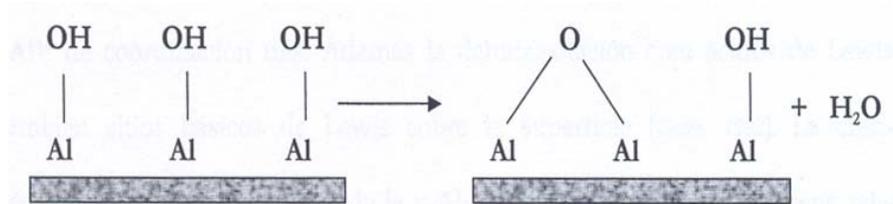


La γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una estructura de espinela con defectos (la espinela es el mineral MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) con capas de iones de O<sup>2-</sup> en un arreglo empaquetado cúbico cerrado y capas de iones de Al<sup>3+</sup>, teniendo algo de coordinación tetraédrica y algo octaédrica en la red de oxígeno. Un esquema de la celda unitaria de la espinela se presenta en la siguiente Figura 2.3.2. El enlace es intermedio entre el enlace iónico del MgO y el enlace covalente de SiO<sub>2</sub>.

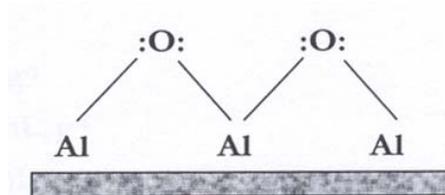


**Figura 2.3.2.** Segmento de la celda unitaria ( $AB_2O_4$ ) de la espinela mostrando un arreglo tetraédrico de iones A y un arreglo octaédrico para los iones B.

Cuando se expone al aire, la superficie de la gama alúmina se cubre con moléculas de agua adsorbidas. La deshidratación a 100-150 K conduce a la desorción de agua, pero los grupos OH superficiales remanentes actúan como ácidos de Bronsted débiles.



Aún a temperaturas elevadas, los grupos OH adyacentes condensan liberando más  $H_2O$  y generando sitios ácidos de Lewis  $Al^{3+}$  expuestos así como también sitios básicos de Lewis  $O^{2-}$ .



La rigidez de la superficie permite la coexistencia de estos sitios ácidos y básicos de Lewis fuertes, que de otra manera podrían combinarse para formar inmediatamente complejos

### “Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

aductos ácido-base de Lewis. Las bases y ácidos superficiales son altamente activos para reacciones catalíticas.

Las partículas primarias de una alúmina de transición son cristalitas terminados por capas de aniones de oxígeno ( $O^{2-}$ ); para conservar la neutralidad de cargas, las superficies pueden incorporar cationes, los cuales son típicamente protones ( $H^+$ ). Calentando la gama alúmina totalmente hidroxilada al vacío a temperaturas que exceden los  $200^{\circ}C$  lleva a la deshidroxilación. El grado de la deshidroxilación de la superficie puede ser regulada por la temperatura. Este proceso conduce a la formación de iones  $O^{2-}$  coordinadamente insaturados y vacancias de aniones superficiales adyacentes. Si la capa superficial es una superficie (111) de caja cerrada, la vacancia del anión es de esperar que exponga otros dos iones  $Al^{3+}$  de coordinación cinco o un ión  $Al^{3+}$  de coordinación 3. Además la deshidroxilación crea ácidos de Lewis así como también sitios básicos de Lewis sobre la superficie. La creciente perfección de la estructura cristalina de la  $\gamma-Al_2O_3$  por la acción del calor, tiene relación íntima con el crecimiento de los cristales.

#### 2.3.2. Soportes Composite

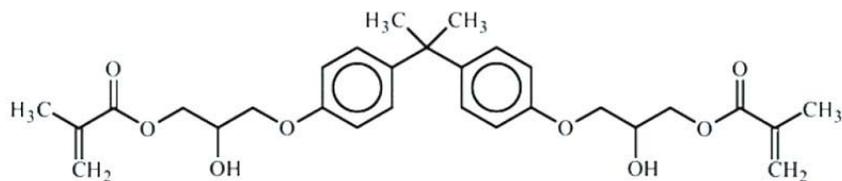
##### *2.3.2.1. Introducción a los soportes Composite*

Con la finalidad de mejorar las propiedades de los soportes tradicionales utilizados en catalizadores para reacciones de hidrogenación se probaron también materiales compuestos denominados Composite que fueron patentados por el equipo de trabajo.

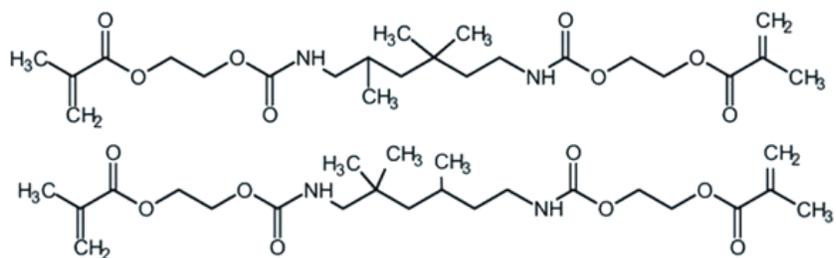
Los Composite están compuestos por una matriz orgánica o polimérica y una carga inorgánica (por ej.  $\gamma-Al_2O_3$ ). La matriz fue obtenida mediante la polimerización de monómeros o resinas de funcionalidad 2 (dos), siendo la funcionalidad el número de enlaces vinílicos presentes en la molécula que pueden reaccionar durante las reacciones radicalarias de polimerización.

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

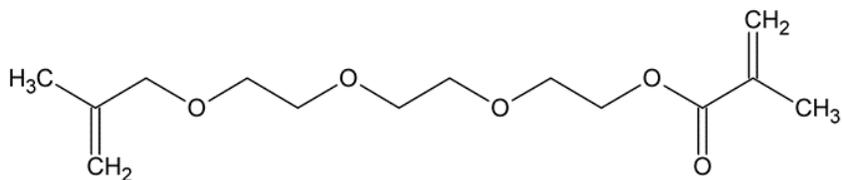
En el presente trabajo de tesis se probaron dos soportes composite diferentes, para lo cual se emplearon tres monómeros diferentes de funcionalidad dos. Los monómeros empleados fueron: Bis-fenol-A bis (glicidil de metacrilato) (BisGMA), dimetacrilato de uretano (UDMA) y trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA).



Bis -fenol-A bis(glicidil de metacrilato) (BisGMA)



Dimetacrilato de uretano (UDMA)

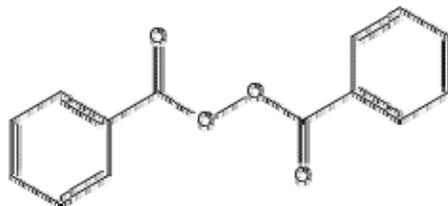


Trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA)

Se empleó peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador de polimerización por temperatura. La elección de este compuesto se basó en la amplia disponibilidad de

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

información técnica (Schildknecht y Skeist, 1977; Gebelein y Koblitz, 1981) y por su facilidad para adquirirlo en el mercado.



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 2.1. se presentan las propiedades de los compuestos orgánicos utilizados para la elaboración de los Composite:

**Tabla 2.1.** Propiedades de los compuestos orgánicos utilizados en la elaboración de los Composite.

<i>Compuesto</i>	<i>Masa Molar</i>	<i>Punto de ebullición</i>	<i>Viscosidad</i>	<i>Densidad</i>	<i>Índice</i>
	<i>[g/mol]</i>	<i>[°C]</i>	<i>[cps]</i>	<i>[g/mL]</i>	<i>de refracción</i>
<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

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

de la temperatura y a la acción de los solventes, propiedades que presentan los polímeros con alto grado de entrecruzamiento entre moléculas (Buchmeiser, 2000; Marks y Bikales, 1977).

Como carga inorgánica de los Composite se utilizó la fracción molida con tamaño de partículas menores a 0,074 mm (200 mesh) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  CK 300.

### 2.3.2.2. Elaboración de los soportes Composite

En el presente trabajo de tesis se elaboraron dos soportes mixtos diferentes de polímeros y  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ : uno compuesto por BisGMA-TEGDMA- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  y otro por UDMA-TEGDMA- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

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 h 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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 h.

---

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

---

7. Una vez que se retiró la mezcla del vacío, se colocó en el extrusor (Figura 2.3.2.), 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 -  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y UTAI al proveniente de la mezcla de UDMA - TEGDMA -  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

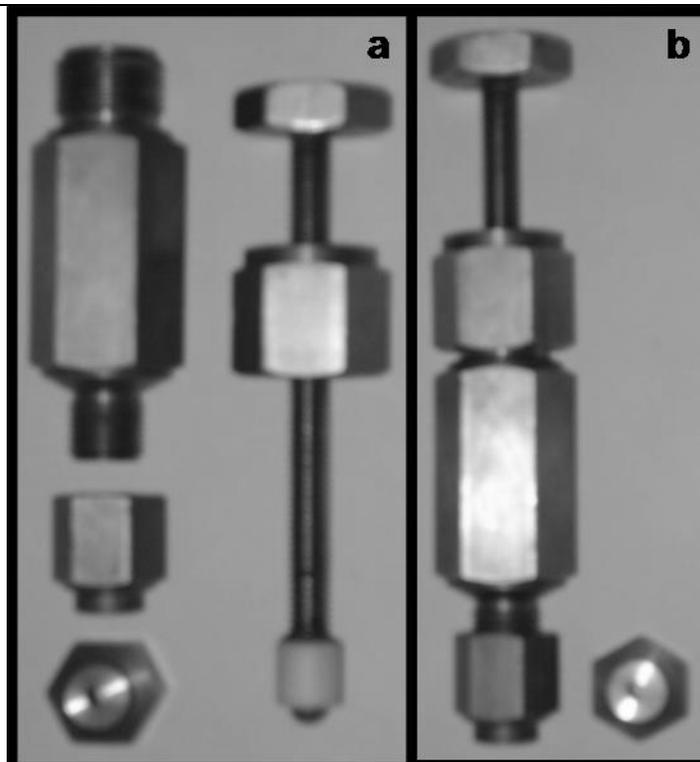


Figura 2.3.2. Imagen del extrusor utilizado para la elaboración de los soportes Composite a) desmontado b) ensamblado.

#### 2.4. 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.
- ✓ Tetrahidro 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.

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

- ✓ 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.

**2.5. 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 (HNO<sub>3</sub>), pro-análisis solución acuosa al 65% (cumple norma ACS), CAS: [7697-37-2], marca Anedra.
- ✓ Acido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pro-análisis solución al 98% (cumple norma ACS) CAS: [7664-93-9], marca Cicarelli.

**2.6. Precursores Metálicos**

- ✓ Cloruro de paladio (II) anhidro (PdCl<sub>2</sub>), CAS: [7647-0-1], reactivo analítico (99%), marca Fluka.
- ✓ Nitrato de paladio (II) dihidratado (Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O), CAS: [10102-05-3], reactivo analítico (>98%), marca Fluka.
- ✓ Acido cloroplatínico hexahidratado (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.6H<sub>2</sub>O), CAS: [16941-12-1], reactivo analítico (99,9%), marca Strem Chemicals.
- ✓ Cloruro de níquel (II) anhidro (NiCl<sub>2</sub>), CAS: [7718-54-9], reactivo analítico (>98%), marca Merck.
- ✓ Nitrato de níquel (II) hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O), CAS: [13478-00-7], reactivo analítico (>98,5%), marca Fluka.

---

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

---

- ✓ Acido fosfotúngstico hidratado ( $H_3O_{40}PW_{12}.aq$ ), CAS: [79690], reactivo analítico (>99,9%), marca Fluka.

### 2.7. Gases

- ✓ Hidrógeno ( $H_2$ ), pureza 4.8 (impurezas  $H_2O <5$  ppm,  $CO+CO_2 <2$  ppm,  $CH_4 <1$  ppm y  $O_2 <4$  ppm), marca INDURA 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.

---

**CAPÍTULO 3: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES, CARACTERIZACIÓN DE****CATALIZADORES Y ENSAYOS CATALÍTICOS**

Los procesos involucrados en la preparación de catalizadores de metal soportado involucran la química inorgánica, la química de superficies y de coloides, la química coordinativa, etc. Para elaborar los catalizadores por un proceso eficiente y reproducible, es esencial lograr el control sobre los parámetros vinculados a la carga, dispersión y localización del metal en el producto final; esto puede darse para un dado soporte con una acertada elección del compuesto precursor y de las condiciones de impregnación

El objetivo principal de un buen método de preparación de catalizadores es una buena distribución de la fase activa (metal) sobre la superficie del soporte. Esto influye sobre la dispersión y en consecuencia sobre las propiedades finales del producto. Existen gran cantidad de métodos, dependiendo de la naturaleza de los componentes activos y de las características del soporte, para la preparación de catalizadores. Entre ellos se puede mencionar impregnación o intercambio iónico, precipitación y co-precipitación, adsorción, descomposición o reacción de compuestos organometálicos con grupos funcionales en la superficie del soporte; y, en cada caso particular, se deben tener en cuenta múltiples factores a fin de llegar al producto deseado.

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

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

El método de impregnación por humedad incipiente se basa en poner en contacto el soporte seco con un volumen de solución de impregnación igual al volumen de poros de dicho soporte. Para determinar el volumen total de solución a emplear se utiliza el volumen de mojado ( $V_M$ ) característico de cada soporte. Generalmente el proceso de impregnación es

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

---

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. Luego de la impregnación, el sólido húmedo se seca en estufa durante 24 horas a 100 °C para luego ser sometido a los tratamientos térmicos correspondientes.

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:

- 1 *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.
- 2 *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 resulte estable, por precipitar la sal precursora o porque cambia su naturaleza, incidiría en la elaboración del catalizador. Esto suele ocurrir para algunas sales al estar en contacto con el aire o la luz.
- 3 *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 adsorberá la solución sobre el mismo.

---

4      *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 una técnica simple, rápida, de costo relativamente bajo y las cargas de metal obtenidas son reproducibles. Una desventaja sería 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 no utilizar volúmenes muy pequeños y que estos dos factores permitan asegurar una buena agitación del soporte húmedo.

Previo a la preparación de los catalizadores, como se mencionó anteriormente, se debe conocer el volumen de mojado del soporte. Para la determinación del mismo se deben seguir los siguientes pasos:

- 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, hasta que se observa que el poder de absorción del soporte se satura. De esta manera se obtiene el volumen de solución empleado ( $V_0$ ) que se necesita para humedecer la masa de soporte conocida. Conocido  $V_0$  y la masa de soporte ( $W_0$ ) se calcula el volumen

de mojado ( $V_M$ ) como la relación:

$$V_M = \frac{V_0}{W_0} \left[ \frac{mL_{\text{Solución}}}{g_{\text{Soporte}}} \right]$$

Conocido dicho volumen se elige la cantidad de metal que va a contener el catalizador es decir la carga metálica  $w$  (g de metal / g de soporte), y se estima la concentración de la solución ( $C$ ) de impregnación mediante la siguiente relación:

$$C = \frac{w}{V_M} \left[ \frac{g_{\text{Metal}}}{mL_{\text{Solución}}} \right]$$

### 3.1.2. Distribución del metal en los pellets del catalizador

En algunos casos el objetivo de la preparación de catalizadores es producir materiales donde la fase metálica activa está uniformemente distribuída en toda la partícula del pellet. Asimismo, catalizadores con perfiles de concentración del metal no uniforme son importantes, dado que para algunas reacciones estos catalizadores pueden tener propiedades catalíticas superiores comparados con aquellos de distribución uniforme del metal. Aunque la fase activa puede redistribuirse durante la etapa de reducción, en general la distribución del metal es determinada por el perfil de concentración del compuesto precursor dentro del pellet del catalizador. La distribución no uniforme de los precursores de la fase activa se origina en la etapa de impregnación o en la redistribución durante la etapa de secado o en ambas etapas, dependiendo de la fuerza de adsorción del compuesto en la superficie del soporte.

Cuando un soporte poroso se pone en contacto con una solución que contiene el precursor metálico, ésta se extiende rápidamente en el sistema de poros debido a las fuerzas capilares. El equilibrio entre la fase adsorbida y la fase soluto es determinado por la isoterma de adsorción y pueden considerarse dos casos límite:

Primer caso: Existe una fuerte interacción entre el compuesto metálico y el soporte. Por

ello la mayor parte de los compuestos se adsorben cerca de la boca del poro y se desarrolla un gran gradiente de concentración dentro del poro del pellets. Para obtener una distribución uniforme es necesario:

- ✓ Proveer suficiente compuesto para saturar cada uno de los sitios de adsorción.
- ✓ Dejar al soporte por largo tiempo en contacto con la solución de impregnación.
- ✓ Adicionar un agente que compita por los mismos sitios de adsorción en la solución.

Debido a la fuerte interacción precursor-soporte, la redistribución durante la etapa de secado es improbable y la distribución final de la fase activa es principalmente determinada en la etapa de impregnación.

Los catalizadores obtenidos de esta manera suelen denominarse de tipo egg-shell, debido a que la distribución del metal es localizada en la periferia externa de las partículas del soporte. Tal distribución es usada cuando ocurren restricciones difusionales dentro de la estructura del poro. Por otro lado, el envenenamiento del catalizador puede ser rápido debido a que la superficie del metal se encuentra más expuesta y su acceso es fácil tanto para el sustrato como para el veneno (Auer E. y col., 1998).

Segundo Caso: hay una débil interacción entre el compuesto metálico y el soporte. En este caso las cantidades del compuesto adsorbido comparadas con las del compuesto disuelto son pequeñas y se obtiene un perfil de concentración uniforme en todo el poro del pellets durante la etapa de impregnación. Dado que el compuesto es solo débilmente adsorbido o permanece en solución dentro del poro, la redistribución durante el proceso de secado depende del tipo de sistema de poro y de la velocidad del proceso de secado. La fase activa se acumula en el interior del pellets o en la superficie externa.

Las interacciones entre el compuesto metálico y la superficie del soporte son controladas por:

- ✓ El tipo de soporte y el estado de su superficie: número de grupos funcionales, tipo y grado de su acidez y/o basicidad.
- ✓ La solución de impregnación: pH, solvente, concentración del compuesto metálico y la presencia de iones que compiten.

Para un dado soporte, el equilibrio y la fuerza de interacción de ambos procesos son determinados por el pH de la solución de impregnación (con el aumento del pH se incrementa la captación de cationes y la de aniones decrece) y por la afinidad del grupo funcional hacia el ión particular.

### **3.2. Descripción experimental de la preparación de los catalizadores**

Como se mencionó anteriormente los soportes utilizados para la preparación de los catalizadores fueron variedades comerciales de  $\gamma$ -alúmina CK300,  $\alpha$ -alúmina T708 como así también pellets de material mixto de polímero y carga inorgánica Composite UTAl y BTAl obtenidos en laboratorio, todos ellos de forma cilíndrica. Además se usaron los mismos soportes pero en forma de polvo (tamaño de partículas con mesh <200) para BTAL y UTAL.

Como sales precursoras para las soluciones de impregnación se usaron:  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$ . Las soluciones fueron preparadas pesando cantidad necesaria de las sales correspondientes y llevando a volumen con agua destilada para preparar las soluciones de concentración necesaria C. Las mismas requirieron alcanzar un valor de pH que favorezca la adsorción de los metales sobre los soportes (pH=1), para ello se agregó ácido clorhídrico a las sales que contenían precursor cloruro como anión, y ácido nítrico a las que contenían precursor nitrato como anión.

#### **3.2.1. Preparación Catalizadores Monometálicos**

Para la preparación de los catalizadores **monometálicos** se utilizó una solución de impregnación conteniendo la sal precursora en la concentración adecuada de acuerdo con la

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

carga metálica deseada en el catalizador y con el volumen de mojado del soporte. Luego se colocó una masa de soporte pesada con una precisión de  $\pm 0,003$  g ( $W$  [g]), en un vaso de precipitado de vidrio. Conocido el volumen de mojado se determinó el volumen de la solución de impregnación que se utilizó en el proceso ( $V = V_M \cdot W [mL_{Solución}]$ ) y se agregó por goteo y homogeneizando al mismo tiempo el sólido húmedo por agitación. Finalmente, el soporte impregnado se secó a 100 °C durante 24 horas en estufa y luego las muestras fueron reservadas para sus posteriores tratamientos térmicos. En la Tabla 3.1. se resume la información de los catalizadores monometálicos para todos los soportes usados.

**Tabla 3.1.** Catalizadores monometálicos preparados.

Catalizador	Soporte	pH sol	W (g)	Precursor	C (g metal/100 mL)	w		V (mL)
						nominal (g metal/100 g de cat)	w icp (g metal/100 g de cat)	
<i>Pellets</i>								
PtCl1	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2,03	1	0,99	1,4
W	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> W <sub>12</sub> .aq	5,73	3,72	3,5	0,7
PdN1	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	1,4	1	0,9	3,5
PdCl1	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	PdCl <sub>2</sub>	1,4	1	0,9	3,5
NiN4	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6	4	2,7	3,5
NiCl4	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	NiCl <sub>2</sub>	5,7	4	2,4	3,5
NiCl11	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	NiCl <sub>2</sub>	15,7	11	10	3,5
0.3Pd/ $\alpha$ -Al	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	PdCl <sub>2</sub>	0,75	0,3	0,2	2
0.3Pd/Al	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	PdCl <sub>2</sub>	0,43	0,3	0,3	3,5
0.3Pd/BTAL	BTAL	1	15	PdCl <sub>2</sub>	1,8	0,3	0,16	2,85
0.3Pd/UTAL	UTAL	1	15	PdCl <sub>2</sub>	1,8	0,3	0,31	2,85

### 3.2.2. Preparación Catalizadores Bimetálicos

Para la preparación de los catalizadores **bimetálicos** se empleó el método de impregnación por humedad incipiente ya sea por *impregnaciones sucesivas* de los metales o por *co-impregnación* de los mismos. Los bimetálicos Pt-W, Pt-Ni y Pd-Ni fueron preparados por *impregnaciones sucesivas*, primero de un metal, siguiendo el mismo procedimiento que los catalizadores monometálicos y luego de realizar los tratamientos térmicos correspondientes se procedió a realizar la impregnación del segundo metal y finalmente los tratamientos térmicos requeridos. Un catalizador bimetálico Pd-Ni fue preparado en un paso a partir de una solución conteniendo los dos metales en las concentraciones requeridas. En este caso las sales precursoras de los catalizadores son coimpregnadas sobre el soporte.

En la Tabla 3.2. se presenta la información de los catalizadores bimetálicos en pellets obtenidos por impregnaciones sucesivas. En la Tabla 3.3. se muestra el catalizador bimetálico Pd-Ni obtenido por coimpregnación.

**Tabla 3.2.** Catalizadores bimetálicos obtenidos por impregnaciones sucesivas.

Primera Impregnación								
Catalizador	Soporte	pH sol	W (g)	Precursor	C (g metal/100 mL)	w nominal	w icp	V (mL)
<i>pellets</i>								
PtW12	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2,03	1	1	0,7
PtW6	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2,03	1	1	0,7
PtW3	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2,03	1	0,9	0,7
WPt3	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> W <sub>12</sub> .aq	5,73	3,72	3,5	0,7
PtNiN	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2	1	0,88	1,4

## "Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo"

PtNiCl	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2	1	1,07	1,4
NiNPt	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,6	2,3	2,25	1,4
NiClPt	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	NiCl <sub>2</sub>	3,6	2,3	3,06	1,4
NiClPd	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	NiCl <sub>2</sub>	5,7	4	2,4	3,5
NiNPd	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6	4	2,5	3,5
PdNiCl	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	PdCl <sub>2</sub>	1,4	1	0,99	3,5
PdNiN	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	PdCl <sub>2</sub>	1,4	1	0,97	3,5

## Segunda

## Impregnación

Catalizador	Soporte	pH sol	W (g)	Precursor	C (g metal/100 mL)	w nominal	w icp	V (mL)
<i>pellets</i>								
PtW12	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> W <sub>12</sub> .aq	22.92	15.04	-	0.7
PtW6	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> W <sub>12</sub> .aq	11.46	7.39	-	0.7
PtW3	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> W <sub>12</sub> .aq	5.73	3.72	-	0.7
WPt3	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2	1.28	-	0.7
PtNiN	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.57	2.27	2.4	1.4
PtNiCl	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	NiCl <sub>2</sub>	3.66	2.32	2	1.4
NiNPt	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2	1	0.99	1.4
NiClPt	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2	PtCl <sub>6</sub> H <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2	1	0.98	1.4
NiClPd	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	PdCl <sub>2</sub>	1.4	1	0.99	3.5
NiNPd	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	PdCl <sub>2</sub>	1.4	1	0.98	3.5
PdClNi	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	NiCl <sub>2</sub>	5.7	4	2.6	3.5
PdNiN	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	5	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6	4	2.4	3.5

**Tabla 3.3.** Catalizador bimetalicos obtenidos por coimpregnación.

Catalizador	Soporte	pH	W	Precursor 1	w %	Precursor	w % Ni
		sol	(g)		Pd	2	
PdNi_Co	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	7	PdCl <sub>2</sub>	0.66	NiCl <sub>2</sub>	2.4

### 3.3. Tratamientos térmicos de los catalizadores

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 luego del **secado**, que sería un tratamiento térmico suave con el objetivo de remover el solvente usado en la etapa de deposición del precursor, 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 la **activación** del catalizador que consiste en la reducción de las especies metálicas, en nuestro caso ésta se hizo en atmósfera de H<sub>2</sub>.

#### 3.3.1. Secado

Se realiza para eliminar la solución acuosa que permanece en los poros, se sabe que esta operación puede causar movimientos substanciales de la solución y por lo tanto una redistribución significativa de los precursores aún presentes en estado disuelto en las partículas del soporte.

#### 3.3.2. Calcinación

Se pueden establecer dos etapas en la transformación del precursor durante la 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<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, 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 poros.

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.

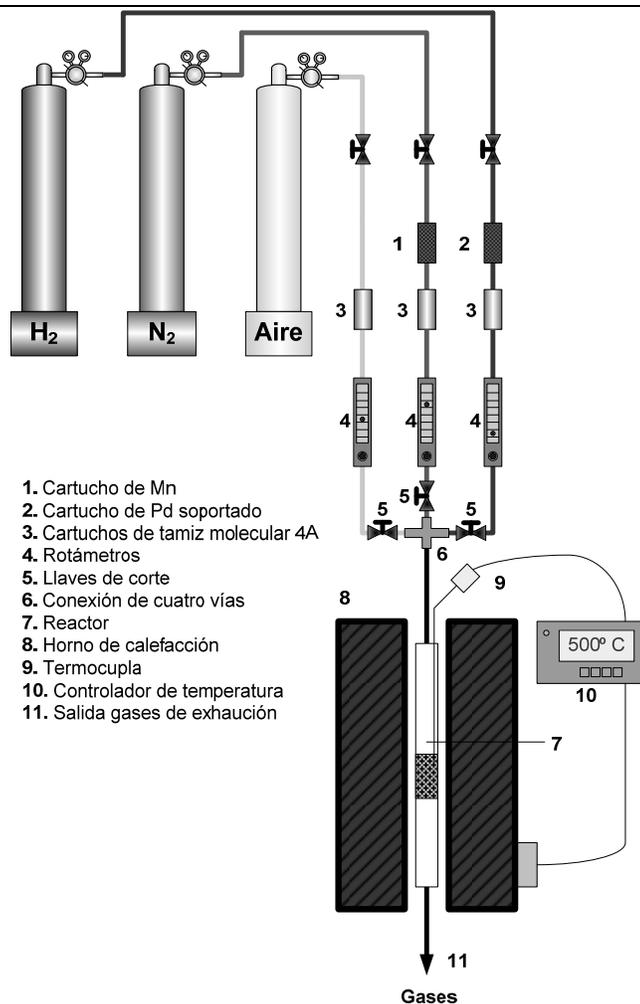
### 3.3.3. Activación

En esta etapa los tratamientos son específicos de cada catalizador. En general consiste en la transformación del precursor metálico o su óxido al estado metal (átomos metálicos, clusters de metal pequeños) (Ertl G. y col., 1997).

### 3.3.4. Equipo de tratamiento térmico de los catalizadores

A continuación se presenta un esquema del equipo utilizado para el tratamiento térmico de los catalizadores.

## "Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo"



Este 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 poseen 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.

### 3.3.5. 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 antes descrito.

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 cerró 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.

### **3.4. Caracterización de Catalizadores**

El éxito de la catálisis depende de la disponibilidad de las técnicas de caracterización adecuadas para determinar el estado del catalizador. Los catalizadores preparados fueron caracterizados a través de las siguientes técnicas fisicoquímicas:

- ✓ Análisis Químicos
- ✓ Isotermas de Adsorción de Nitrógeno

- ✓ Quimisorción de Gases
- ✓ Reducción a Temperatura Programada (RTP)
- ✓ Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)
- ✓ Difracción de Rayos X
- ✓ Ensayos de Resistencia Mecánica

A continuación se realiza una descripción de cada una de estas técnicas

#### 3.4.1. Análisis Químicos

El contenido metálico de las muestras se determinó por Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-AES). La utilización de la técnica requiere que las muestras se introduzcan en el equipo en forma líquida, es por ello que se necesita una digestión previa utilizando ácido sulfúrico diluido y calor hasta disolución total del catalizador. Se utilizó un equipo ICP OPTIMA 2100 Perkin Elmer. Se utilizaron distintos procedimientos para la digestión de las muestras según el soporte.

##### *3.4.1.1. 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 AES.

##### *3.4.1.2. Determinación de la carga metálica en catalizadores soportados sobre Composite BTAI y UTAI*

Se colocó un crisol de porcelana conteniendo una masa conocida del catalizador en mufla a 500 °C durante 6 h, para eliminar el material orgánico. Una vez retirado de la mufla, se

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

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 AES.

3.4.2. 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 (Sing K. S. W. y col., 1985). 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 (Faraldos M. y Goberna C, 2002). 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 (Brunauer S. y col., 1940) 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) (S. Brunauer S., 1938), adoptando un valor para el área molecular transversal del nitrógeno de 0,162 nm<sup>2</sup> (Faraldos M. y Goberna C., 2002). 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:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left( \frac{C-1}{V_m \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P_0}$$

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:

$$C = \exp\left(\frac{\Delta H_{con} - \Delta H_{ads}}{RT}\right)$$

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 (Faraldos M. y Goberna C., 2002; Moulijn J. A. y col., 1993). Las mediciones de superficie específica y distribución del tamaño de poro obtenidas mediante fisisorción de nitrógeno a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ , se realizaron en un sortómetro Quantochrome Corporation NOVA-1000. Previo a la determinación se efectuó el desgasificado de las muestras a  $300^\circ \text{C}$  en vacío.

### 3.4.3. Quimisorción de gases

Esta técnica es utilizada para determinar el área superficial activa, la dispersión metálica sobre el soporte y el tamaño de partícula promedio. La quimisorción de gases es un método

que brinda valiosa información y además es un método relativamente sencillo.

El área específica de metal en los catalizadores soportados es una de las propiedades más importantes en las reacciones heterogéneas. 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:

$$D = \frac{N_{Sup}}{N_{Tot}}$$

Donde:

D: dispersión.

$N_{Sup}$ : número de átomos metálicos superficiales.

$N_{Tot}$ : número de átomos metálicos totales.

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

La quimisorción de gases es irreversible, rápida y usualmente de monocapa. Para poder realizar una quimisorción de gases a una superficie metálica, el metal debe tener orbitales d vacantes, los cuales pueden aceptar electrones de los reactivos. Sin embargo, cuando el número de los orbitales d vacantes es grande los gases son fuertemente quimisorbidos y su remoción resulta por lo tanto dificultosa. En metales que no contengan orbitales d vacantes, no podrá ocurrir la quimisorción.

El gas reacciona con cada sitio activo hasta que todos los sitios han reaccionado. Una vez que los sitios activos han reaccionado completamente, el volumen de gas inyectado discretamente eluye de la muestra. La cantidad quimisorbida es la diferencia entre la cantidad total de gas reactivo inyectado y la cantidad que eluye de la muestra. La cantidad de cada pulso es determinado por el volumen del loop de una válvula controlada automáticamente.

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

---

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

---

✓ *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<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO y NO<sub>2</sub> (Che M. y Bennett C. O., 1989; Juszczuk W. y col., 1995; Zielinski J., 1993; Sepúlveda J. y Fígoli N. S., 1993; Borodziński A. y Bonarowska M., 1997)

✓ *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.

✓ *Estequiometría de adsorción:* es de principal importancia para esta técnica de caracterización conocer la estequiometría de adsorción del adsorbato sobre el metal.

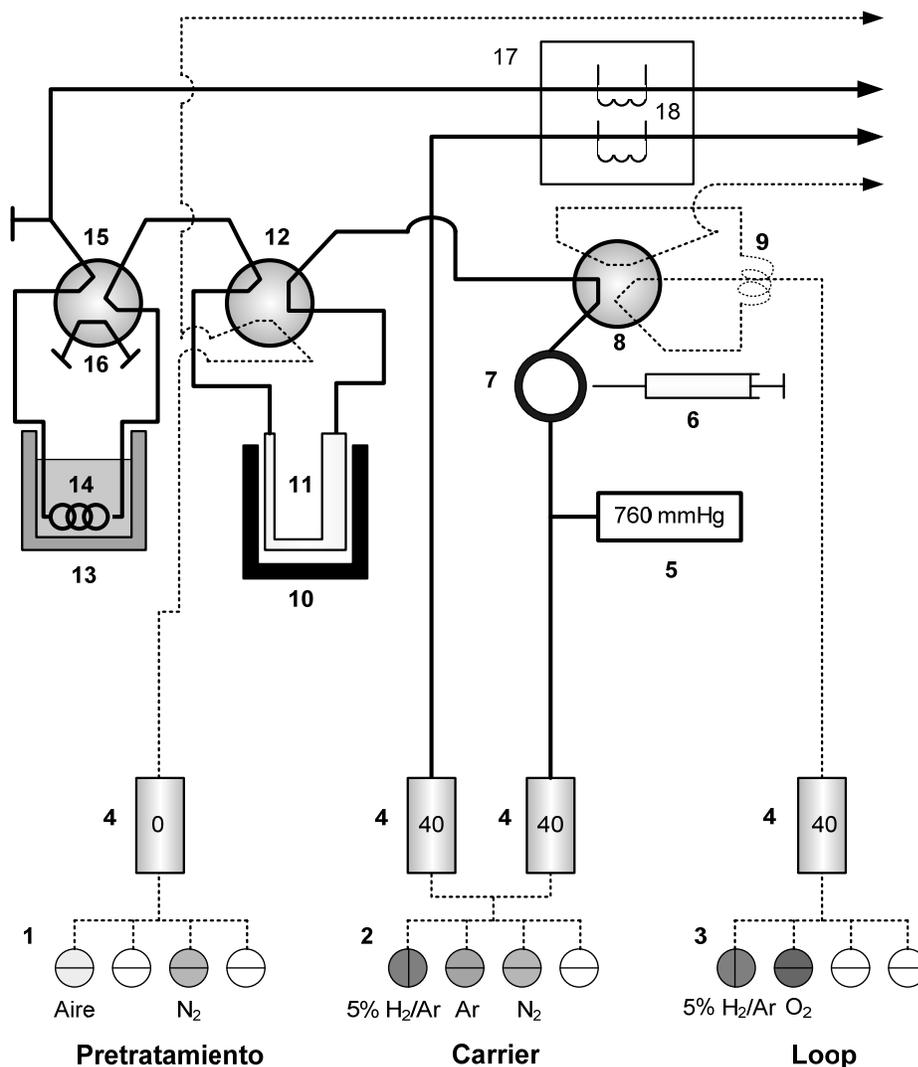
Existen dos técnicas de quimisorción, la estática y la dinámica o por pulsos. En el presente trabajo de tesis se utilizó la técnica dinámica o por pulsos, por disponibilidad del equipamiento.

#### 3.4.3.1. Descripción experimental de la quimisorción dinámica de H<sub>2</sub>

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 siguiente figura se muestra un esquema del equipo utilizado.

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

- |  |  |
|--|--|
| 1. Entrada de gases para pretratamiento.               | 10. Horno de calefacción del reactor.        |
| 2. Entrada de gases para el reactor.                   | 11. Reactor.                                 |
| 3. Entradas de gases al loop de quimisorción.          | 12. Válvula automática del reactor.          |
| 4. Controladores de flujo de gases electrónicos.       | 13. Baño refrigerante.                       |
| 5. Medidor de presión de presión de gas en el reactor. | 14. Loop de condensación                     |
| 6. Jeringa de inyección.                               | 15. Válvula automática ventéo carrier purga. |
| 7. Septa de inyección.                                 | 16. Venteo                                   |
| 8. Válvula automática del loop.                        | 17. Calefacción celda de TCD                 |
| 9. Loop de gases Volumen = 0.05 ml.                    | 18. Celda TCD                                |



Las muestras se cargaron en un reactor tubular de cuarzo en forma de U que puede soportar temperaturas de hasta 1000 °C. Los caudales de gases de pretratamiento, carrier y loop se controlaron mediante controladores electrónicos de flujo. La válvula automática de muestreo del loop está conectada a un loop de 0,05 mL, que representa la cantidad del gas de

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

---

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. El reactor está colocado en un horno de calefacción con control automático de temperatura. Por el reactor pueden ingresar los gases de pretratamiento, que mediante la válvula del reactor son venteados sin pasar por la trampa de condensación ni por la celda de detección TCD. Cuando por el reactor pasan los gases carrier, la válvula del reactor conecta los gases para que pasen primero por el loop condensador, 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 describe 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 100 °C y todas las válvulas a 210 °C.
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 400 °C durante 1 h. Se enfrió el reactor a temperatura ambiente, aproximadamente entre 23 °C y 25 °C, salvo para los catalizadores conteniendo paladio, para los cuales la determinación de la dispersión se realizó a 100 °C para evitar la incidencia en la medición de la fase β-hidruro de paladio (Micheaud-Especel C. y col., 2000; Cheikhi N. y col., 2005; Malinowski A., y col., 1998; Pinna F., 1998; Cobo M. y col., 2008; Martín M. A. y col., 1986; Pârvulescu V. L. y col., 1997).

5. Se esperó un tiempo prudencial hasta la estabilización de la señal del detector TCD.
6. 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.

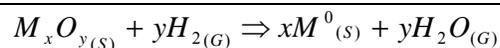
#### 3.4.4 Reducción a temperatura programada (RTP)

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.

La técnica de RTP permite el estudio de la reducibilidad de las especies absorbidas en un catalizador sólido y el grado de interacción entre los metales. De acuerdo a la temperatura en que ocurre la reducción se puede inferir de qué especie se trata. Los resultados están influenciados por variaciones en las condiciones experimentales, tales como la naturaleza del medio reductor, pre-acondicionamiento de la muestra y velocidad de calentamiento. Sin embargo cuando cada experimento se realiza bajo las mismas condiciones, esta técnica da información útil sobre la reducibilidad de especies presentes en las muestras (Falconer J. y Schuwarz J., 1983; Vermaire D. y Van Berge P., 1989).

Los resultados obtenidos por esta técnica, generalmente se encuentran presentados como perfiles de señal del detector en función de la temperatura de calentamiento. La reducibilidad se mide por consumo de hidrógeno H<sub>2</sub> durante un programa lineal de calentamiento.

La reacción entre un óxido metálico e hidrógeno, para formar metal y vapor de agua puede ser representada por la siguiente ecuación general:



La energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) 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 estas especies sean termodinámicamente reducibles. Sin embargo, a partir de la siguiente ecuación

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \log \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)$$

También es posible reducir especies en donde  $\Delta G^0$  es positivo. 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  $\Delta G^0$  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 (Hurst N. W. y col., 1982).

. Los óxidos metálicos soportados presentan diferentes comportamientos comparado con los óxidos másicos. La reducción puede ser obstaculizada o promovida 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 (Monti D. A. M. y Baiker A., 1983). En el trabajo de Hurst (Hurst

N. W. y col., 1982) se realizó una extensa revisión de los conceptos y fundamentos de la técnica de RTP.

#### *3.4.4.1. Descripción experimental del método RTP*

Los ensayos de reducción a temperatura programada fueron realizados en un equipo Micromeritics Auto Chem II equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Este equipo fue el mismo que se utilizó para realizar la quimisorción de gases y ya fue descrito.

El procedimiento empleado en esta técnica fue el siguiente:

1. Se cargó el reactor con una masa conocida del catalizador (entre 100 y 500 mg).
2. Se llevó el loop a 100 °C y todas las válvulas a 110 °C.
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 200 °C durante 1 h.
4. Se cambió el gas a argón con un caudal de 40 mL/min y se enfrió el reactor a temperatura ambiente (23 a 25 °C). En el caso que la muestra utilizada fuera un catalizador conteniendo paladio, el reactor se sumergió en una mezcla criogénica de isopropanol a - 73 °C, debido a que la reducción del óxido de paladio (PdO), generalmente se realiza entre los 0 y 25 °C.
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 °C/min y por consiguiente a la adquisición de señal del detector.

---

### 3.4.5. 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 (Butterworth-Heinemann I. E., 1992). 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:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Donde:

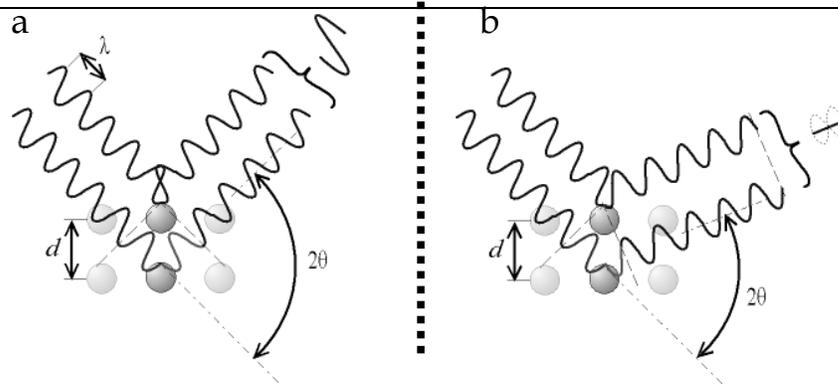
d: distancia entre los planos de la red cristalina.

$\theta$ : 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 3.1. se observa un esquema de los dos modos de interferencia mencionadas.



**Figura 3.1.** 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  $\text{Cu K}_\alpha$ , 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. 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 (Powder Diffraction File, 1978).

Para la identificación de la fases 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 (Azároff L. V., 1968; Klug H. P. y Alexander L. E., 1967), la cual relaciona el ancho de la línea de difracción con las dimensiones del cristal según la siguiente ecuación:

$$L = \frac{B \cdot \lambda}{\Delta(2\theta) \cdot \cos \theta}$$

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>).

#### 3.4.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) es una de las técnicas más empleadas en el área de la catálisis (Moulijn J. A. y col., 1993) 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,

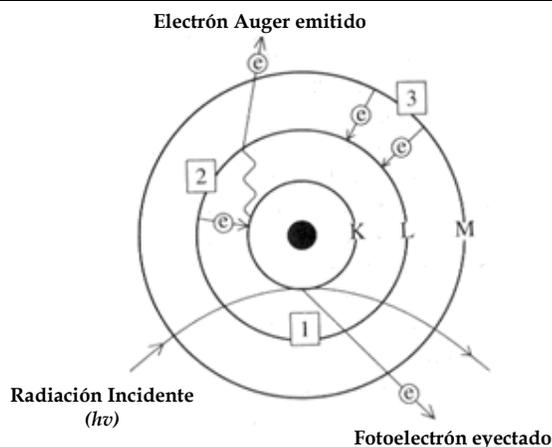
átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.

- ✓ 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 (Siegbahn K., 1967) basándose en el efecto fotoelectrónico (Hertz H. y Physik A., 1887; Einstein A. Physik A., 1905) 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 3.2. 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 3.2.** Comportamiento de un átomo cuando es irradiado con una fuente de energía  $h\nu$

Durante la etapa 1 o proceso fotoelectrónico (Figura 3.2.) 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:

$$E_c = h\nu - BE - \Phi$$

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 3.3.) (Moulijn J. A. y col., 1993; C. D. Wagner y col.).

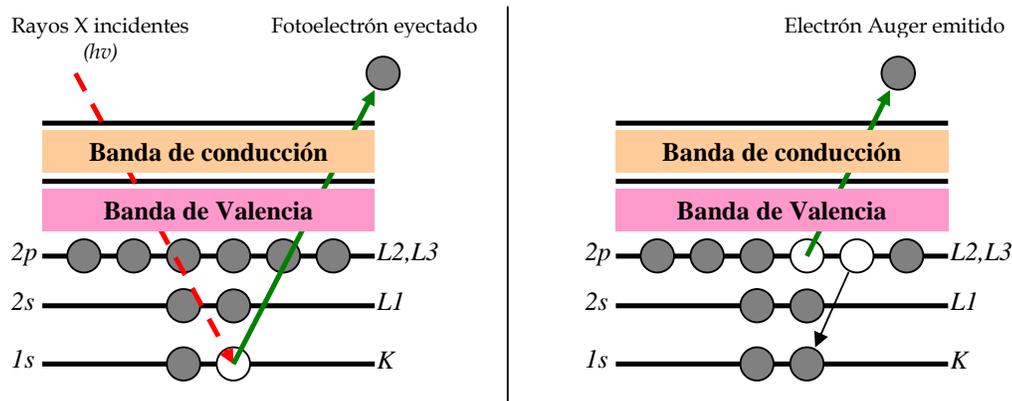


Figura 3.3. Proceso Fotoelectrónico y Proceso Auger

Generalmente los resultados obtenidos de la aplicación de esta técnica se encuentran en la bibliografía y están representadas 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.

#### 3.4.6.1. 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 3.4. se muestra 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.

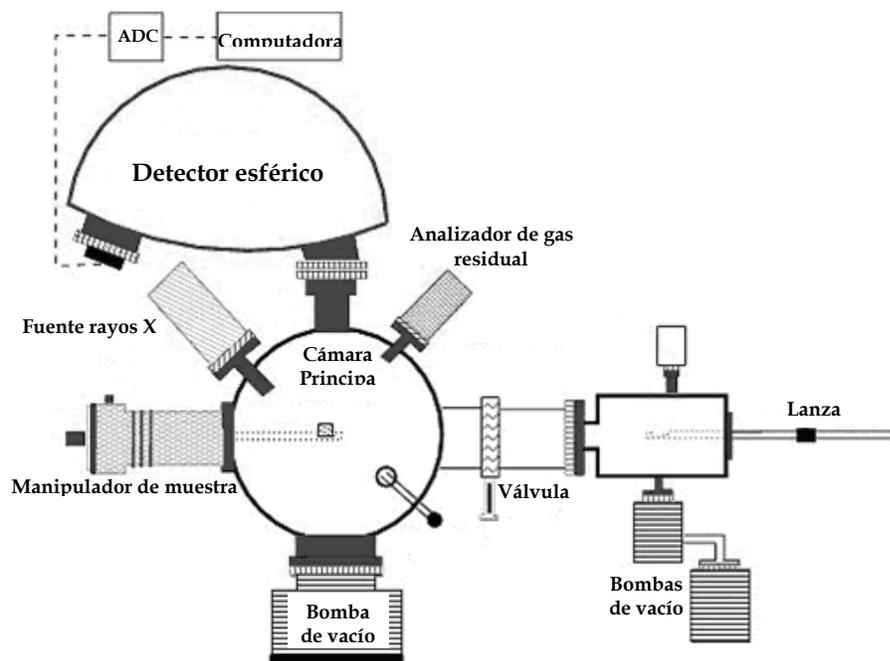


Figura 3.4. Esquema simplificado del equipo para realizar XPS

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.

Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica UniSpecs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al modelo XR50 y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 200 W. La presión durante las medidas fue menor a  $2 \cdot 10^{-8}$  mBar. Previamente las muestras se redujeron *ex situ* en las mismas condiciones operativas utilizadas durante la preparación de los catalizadores y también, en las mismas condiciones, se sometieron a tratamiento en flujo de H<sub>2</sub>/Ar durante 10 min *in situ* en la cámara de reacción del instrumento.

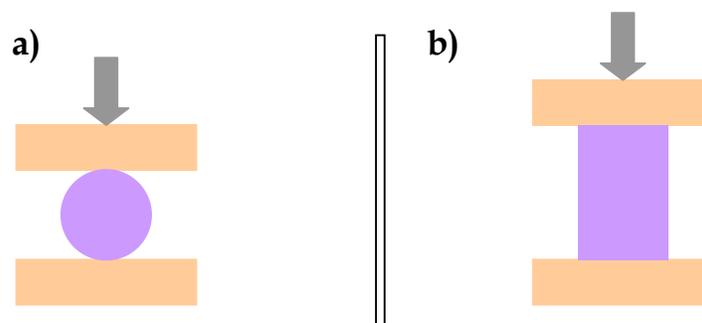
Las áreas de los picos fueron estimadas calculando la integral de cada pico luego de la sustracción del background de Shirley y realizando el ajuste de los picos experimentales para una combinación de las líneas Lorentzianas/Gaussianas en proporciones 30-70%. Las

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

energías de enlace (BE: Binding Energies) 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 un precisión de  $\pm 0,2$  eV. Se realizó una cuidadosa deconvolución de los espectros y se determinaron las relaciones atómicas (% át./át.) superficiales comparando las áreas bajo los picos luego de la sustracción del background y aplicando las correcciones descriptas en bibliografía (Borade R. y col., 1990). Las relaciones atómicas superficiales fueron estimadas a partir de las intensidades integradas corregidas por factores de sensibilidad atómicos (Briggs D. y Search M. P., 1993).

### 3.4.7. Resistencia Mecánica

Los valores de resistencia mecánica de los pellets fueron obtenidos en un equipo Marks Universal Rehearsals. Se usó una velocidad de compresión de  $1 \text{ mm. min}^{-1}$ . Los valores reportados fueron el resultado del promedio de 10 experimentos con diferentes muestras.



**Figura 3.5.** Ensayo de resistencia de distintos soportes utilizados como para la preparación de catalizadores: a) compresión diametral y b) compresión longitudinal.

## 3.5. Actividad Catalítica. Equipos

### 3.5.1. Introducción a la actividad catalítica

Existen infinidad de tipos de reactores químicos, y cada uno responde a las necesidades de una situación en particular, entre los tipos más importantes, más conocidos, y mayormente utilizados en la industria química se pueden mencionar los siguientes: reactor discontinuo, continuo, semicontinuo, tubular, tanque con agitación continua, reactor de lecho fluidizado, de lecho fijo, de lecho con escurrimiento, de lecho de carga móvil, reactor de burbujas, reactor con combustible en suspensión, reactor de mezcla perfecta, reactor de recirculación, reactores de membrana, fermentadores, reactor trickle bed (Froment G. F. y Bischoff K. B., 1990). Los reactores químicos tienen como funciones principales: - asegurar el tipo de contacto o modo de fluir de los reactivos en el interior del tanque, para conseguir una mezcla deseada de los materiales reactantes, - proporcionar el tiempo suficiente de contacto entre las sustancias y con el catalizador, para conseguir la extensión deseada de la reacción y - permitir condiciones de presión, temperatura y composición de modo que la reacción tenga lugar en el grado y a la velocidad deseada, atendiendo a los aspectos termodinámicos y cinéticos de la reacción.

El equipo utilizado para realizar las experiencias catalíticas en este presente trabajo de tesis fue un reactor tanque agitado semicontinuo. 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 (Stitt E. H., 2002; Speight J. G., 2002). 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

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

---

sólido, el reactor puede trabajar de manera que las partículas se encuentran circulando libremente o sujetas en el medio de reacción (Amundson N. R. y Luss D., 1992). 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 (Nijhuis T. A. y col., 2003)

Para realizar un correcto diseño del reactor es importante tener en cuenta el modo de agitación, la geometría o arreglo geométrico del reactor y 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.

A continuación, se explicarán los procesos de transporte de materia que se deben tener en cuenta al momento de diseñar y planificar las experiencias de catálisis heterogénea.

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.

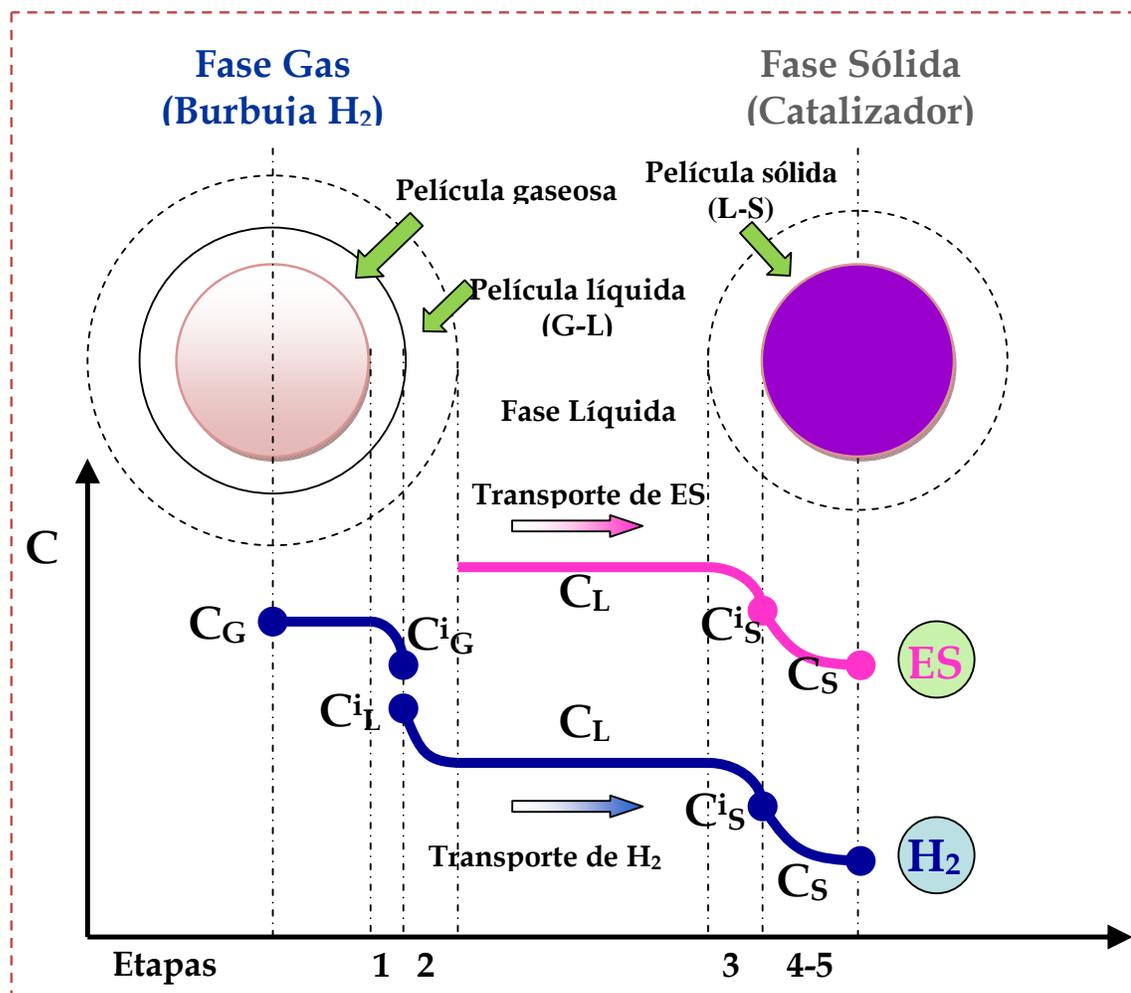


Figura 3.6. Representación de los fenómenos de transferencia involucrados en las reacciones de catalíticas heterogéneas (gas-líquido-sólido). (Badano J. M., Tesis Doctoral)

En la Figura 3.6. 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:

Etapas 1: Difusión del  $H_2$  en la película gaseosa (burbuja).

Etapas 2: Difusión del  $H_2$  en la película gas-líquido (burbuja).

Etapas 3: Difusión de  $H_2$  en la película líquido sólido (alrededor de las partículas de catalizador).

Etapas 4: Difusión de  $H_2$  en los poros del catalizador (interior de la partícula de catalizador).

Etapas 5: Adsorción y reacción química superficial entre el  $H_2$  y el estireno y desorción de etilbenceno (superficie de los poros del catalizador).

El estireno (ES) es un reactivo líquido y su perfil de concentración en el proceso global de reacción se muestra en color magenta en la Figura 3.6. 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, lo cual es válido para la velocidad de agitación empleada en las experiencias catalíticas.

Para entender cómo las variables operativas pueden influir en el sistema reaccionante, se realizará un análisis de cada una de las etapas de transferencia de materia involucradas, comenzando con el reactivo gaseoso  $H_2$ , que se llamará reactivo A.

#### *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 3.6. Uno de los modelos más 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 (Whitman W. G., 1923) y por Lewis y Whitman (Lewis W. K. y Whitman W. G., 1924).

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. Suponiendo que en la interfase se alcanza al equilibrio químico de la especie A, se satisface la ley de Henry:

$$P_A^i = H \cdot C_A^i$$

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:

$$N_A = \frac{1}{\left( \frac{1}{k_G \cdot a_G} + \frac{H}{k_L \cdot a_G} \right)} \cdot (P_A - H \cdot C_A)$$

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 anterior 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;

$$R_{G-L} = \left( \frac{1}{k_G \cdot a_G} + \frac{H}{k_L \cdot a_G} \right)$$

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 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) (Brunner E., 1985; Koschel J. y col., 1991), 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:

$$R_{G-L} = \left( \frac{H}{k_L \cdot a_G} \right)$$

$a_G$  se obtiene de relacionar de manera geométrica la superficie externa con el volumen de una burbuja con forma esférica, se llega a :

$$a_G = \frac{6 \cdot f_B}{d_B \cdot (1 - f_B)}$$

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 de  $R_{G-L}$ ,  $H$  es una constante y los coeficientes  $k_L$  y  $a_G$  se pueden obtener mediante la ecuación propuesta por Chaudhari (Chaudhari R. V. y col., 1987) para reactores tanque agitados.

$$k_L \cdot a_G = 1,48 \cdot 10^{-3} \cdot N^{2,18} \cdot \left( \frac{V_G}{V_L} \right)^{1,88} \cdot \left( \frac{d_I}{d_T} \right)^{2,16} \cdot \left( \frac{h_1}{h_2} \right)^{1,16}$$

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 (Perry R. H. y Green D. W., 1999).

#### *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:

$$N_A = k_C \cdot a_C \cdot m_C (C_A - C_A^s)$$

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 ( $g/cm^3$ ).

---

 “Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”
 

---

$C_A$ : 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:

$$R_{L-S} = \frac{1}{k_C \cdot a_C}$$

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:

$$a_C = \frac{6}{d_P \cdot \rho_P}$$

Por lo tanto, la resistencia a la transferencia de materia en la interfase líquido sólido queda expresada como:

$$R_{L-S} = \frac{d_P \cdot \rho_P}{6 \cdot k_C}$$

Por ejemplo si utilizamos la correlación para reactores slurry de Sano (Sano Y. y col., 1974), se tiene:

$$Sh = 2 + 0,4 \cdot Re^{0,25} \cdot Sc^{0,33}$$

Donde:

$$Sh = \frac{k_C \cdot d_P}{D_A}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_A}$$

$$Re = \frac{N_P \cdot d_I \cdot N_I^3 \cdot d_P^4 \cdot \rho^3}{\mu^3 \cdot V_L}$$

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 todas las ecuaciones, se tiene:

$$\frac{k_C \cdot d_p}{D_A} = 2 + 0,4 \cdot \left( \frac{N_P \cdot d_I \cdot N_I^3 \cdot d_p^4 \cdot \rho^3}{\mu^3 \cdot V_L} \right)^{0,25} \cdot \left( \frac{\mu}{\rho \cdot D_A} \right)^{0,33}$$

Despejando el coeficiente de transferencia de materia se obtiene la siguiente expresión:

$$k_C = C \cdot d_p^{-1} + B \cdot N_I^{0,75}$$

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.

#### *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 3.6., 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  $D_e$  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 (Thiele E. W., 1939).

$$\eta = \frac{\text{velocidad de reacción con fenómeno de difusión}}{\text{velocidad de reacción superficial}}$$

$$\eta = \frac{\frac{1}{V_p} \int r_A(C_A) \cdot dV_p}{r_A(C_A^S)}$$

De esta forma la velocidad de reacción observada es:

$$(r_A)_{OBS} = \eta \cdot r_A(C_A^S) = \eta \cdot k_v \cdot C_A^S$$

Existen varios métodos para verificar la ausencia de limitaciones difusivas (Froment G. F. y Bischoff K. B., 1990) nosotros optamos por el test donde se varía el tamaño de partícula. En este test se debe cumplir que la relación dada por la siguiente ecuación sea igual a 1:

$$\frac{(r_{obs})_1}{(r_{obs})_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2}$$

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 (Moulijn J. A. y col., 1993; Froment G. F. y Bischoff K. B., 1990).

### 3.5.2. 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 mientras que el  $H_2$  se alimentaba de manera continua, manteniéndose de esta manera constante la presión en el sistema y como consecuencia la

---

concentración de H<sub>2</sub> en el líquido.

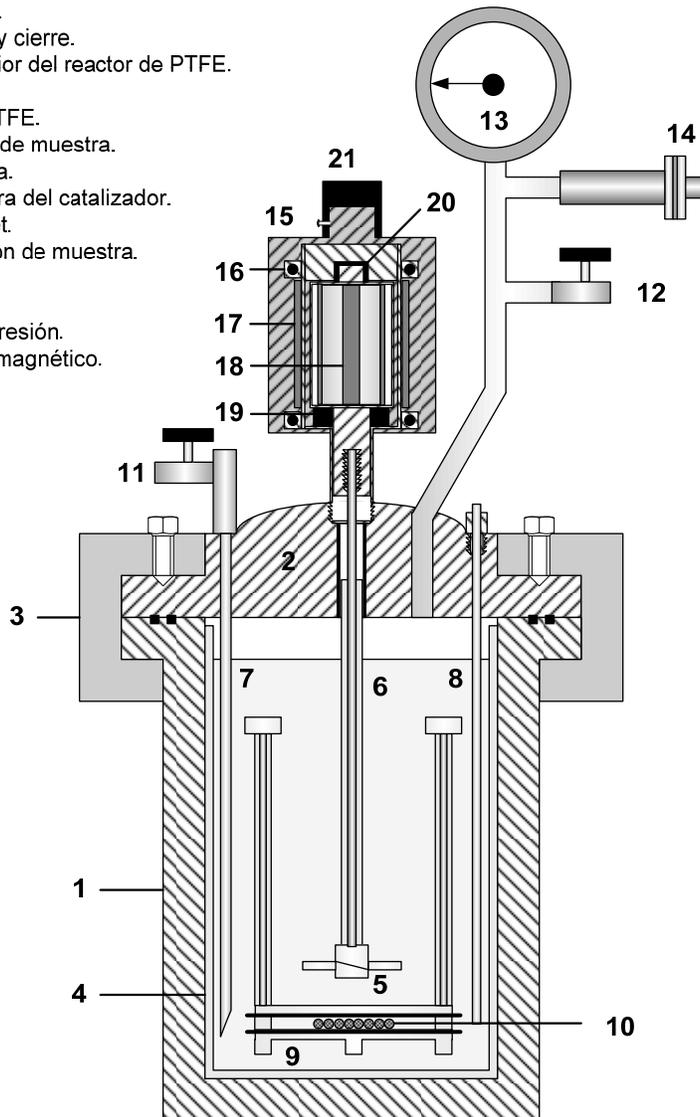
Para todas las reacciones presentadas en el presente trabajo de tesis, se utilizó un reactor de laboratorio de acero inoxidable marca Parr modelo 4843 con agitador de acople magnético modelo A1120HC, adaptable a volúmenes de 300 mL a 1000 mL, con capacidad para trabajar hasta con presiones de 69 bar a temperaturas de 200 °C. En la Figura 3.7. 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 líquido; 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 una posición opuesta al tubo toma muestra, se encuentra la vaina de la termocupla (8). El vaso, o parte inferior del reactor, es de acero inoxidable (1) y sus paredes internas están recubiertas con PTFE. 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).

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  $\pm 3,44$  mbar) y además posee un manómetro de soporte (13) en caso de que el 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 3.7.** 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 3.8.a) b) y c). 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

---

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

---

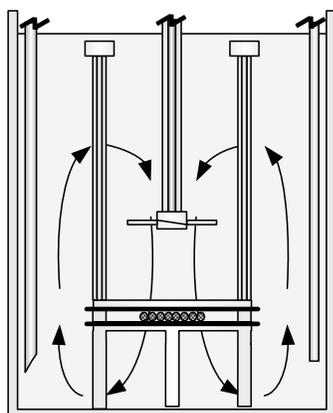
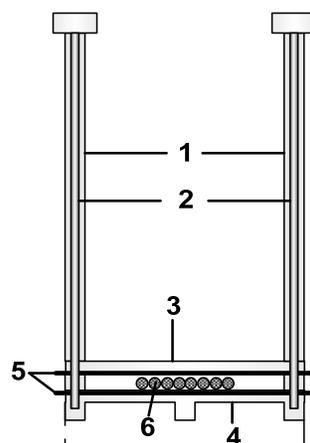
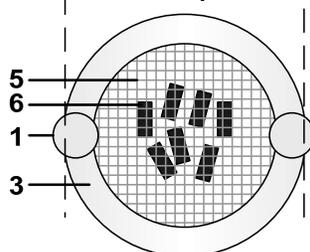
3.8.a), 3.8.b)) se consiguió mediante la utilización de dos varillas de acero inoxidable (2) recubiertas en su totalidad con PTFE (1); la parte inferior de la canasta de sujeción es un anillo circular elaborado en PTFE (4) el cual posee 4 puntos de apoyo que lo elevan 1 cm del fondo del reactor, asegurando 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 3.8.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 (catalizador molido a polvo) no fue necesario utilizar el sistema de sujeción descrito anteriormente. En este caso, el reactor trabajó en forma slurry, es decir con las partículas de catalizador en suspensión en el medio reaccionante.

**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.

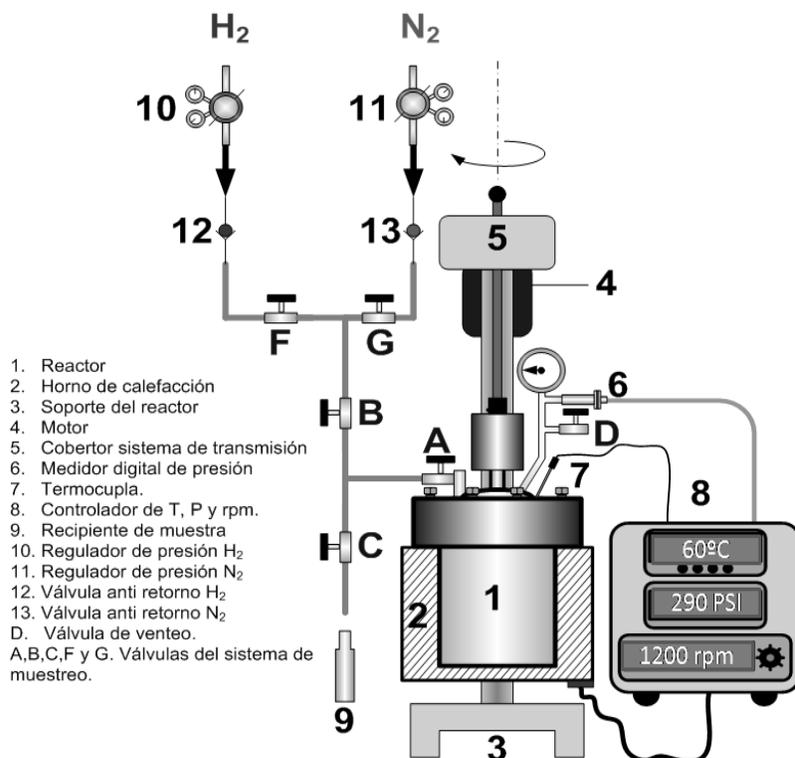
**Sistema de Canasta****C****Corte Frontal****a****Vista Superior****b**

**Figura 3.8.** 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 3.9. 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. 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  $N_2$  (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

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

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 3.9.** Esquema de funcionamiento del reactor utilizado en las experiencias de hidrogenación y envenenamiento

### 3.5.3. Descripción de las experiencias catalíticas

El catalizador se activa en flujo de H<sub>2</sub> en el reactor de activación a la temperatura deseada, luego el reactor es enfriado hasta temperatura ambiente donde se habilita el paso de N<sub>2</sub> para eliminar el H<sub>2</sub> remanente y de esta forma evitar posibles peligros de inflamación debido a la mezcla de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> 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

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

---

coloca la solución reaccionante (solvente, reactivo, patrón interno y 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.

Las condiciones empleadas para la hidrogenación de estireno en general fueron las siguientes:

Presión de  $H_2$  = 20 bar

Temperatura de reacción = 60 °C

Temperatura de reducción = 400 °C

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

Concentración de veneno (tiofeno) = 600 ppm

#### 3.5.4. Análisis Cromatográfico

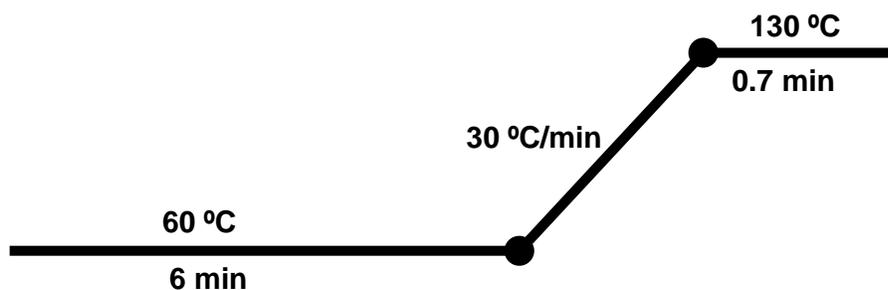
##### *3.5.4.1. Equipamiento y condiciones de análisis*

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-splitless, 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  $\mu$ m). Para la manipulación del equipo y la

adquisición de datos se utilizó el software GC-Solution provisto por la empresa.

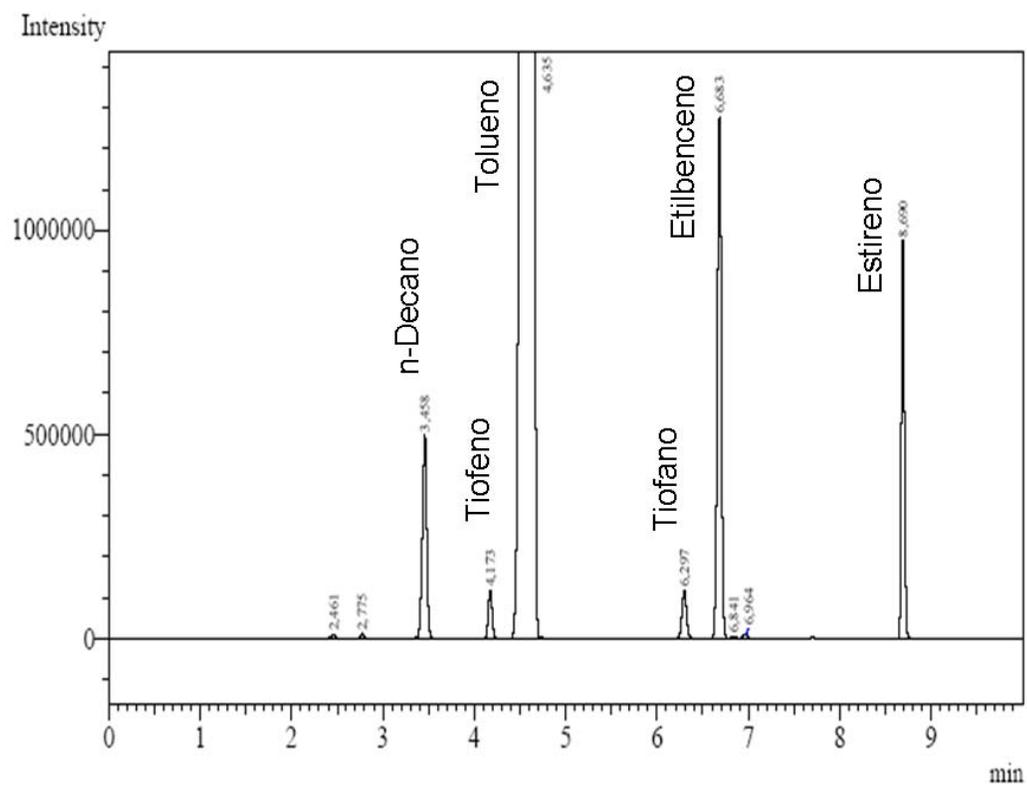
Las condiciones del análisis cromatográfico fueron:

- ✓ Temperatura del detector FID: 230 °C.
- ✓ Temperatura del inyector: 230 °C.
- ✓ Funcionamiento del inyector: forma split.
- ✓ Caudal de carrier por columna: 1,96 mL/min.
- ✓ Flujo de purga: 2 mL/min.
- ✓ Flujo total: 200 mL/min.
- ✓ Presión en cabeza de columna: 0.63 bar.
- ✓ Relación de split: 100.
- ✓ Velocidad Lineal: 34,2 cm/seg.
- ✓ Rampa de temperatura (Figura 3.10.).



**Figura 3.10.** Programa de temperatura utilizado en cromatografía gaseosa para el análisis de las muestras provenientes de las experiencias catalíticas.

En la Figura 3.11. se muestra un cromatograma conteniendo los distintos compuestos utilizados en el trabajo de tesis separados por la columna capilar en base a la rampa de temperaturas indicadas.



**Figura 3.11.** Cromatograma de los compuestos empleados en las experiencias catalíticas

**CAPÍTULO 4: RESUMEN DE LA PRINCIPAL BIBLIOGRAFÍA RELACIONADA CON  
EL TEMA DE ESTUDIO**

**4.1. Hidrogenación de la Gasolina de Pirólisis (PYGAS)**

El craqueo con vapor de la nafta es el proceso más frecuentemente usado para la producción de olefinas de alto valor petroquímico como etileno y propileno. El principal subproducto de este proceso es un intermediario (Boiling-point fraction) conocido como gasolina de pirólisis o PYGAS. PYGAS tiene un elevado contenido de aromáticos y compuestos insaturados con la típica composición en peso mostrada en la tabla 4.1. (De Medeiros J. L. y col., 2007).

**Tabla 4.1.** Típica composición en peso de PYGAS

Parafinas + Nafténicos	12 %
Olefinas/Diolefinas	6 %, 18 %
Benceno/Tolueno/Xilenos	28 %, 14 %, 7 %
Estireno/ C9 + Aromáticos	3 %, 12 %

La tendencia mundial cada vez mayor para procesar materias primas más pesadas y baratas para la producción de olefinas ligeras plantea el problema de la necesidad creciente de utilizar subproductos líquidos como PYGAS. PYGAS ofrece, por otro lado, la opción de procesamiento para producir mezclas de alto octanaje y cortes C6-C8 adecuados para la extracción de aromáticos.

PYGAS es un líquido muy inestable debido a la presencia de grandes cantidades de especies insaturadas y poliinsaturadas. Para garantizar la estabilización para el procesamiento subsecuente, la gasolina pirolítica debe ser hidrogenada para destruir especies extremadamente reactivas como estireno, olefinas, dienos y otros indeseables compuestos sulfurados. El proceso de hidrotratamiento (HDT) ocurre en 2 etapas a presión

cercana a los 30 bar. La primera etapa a nivel industrial en general es conducida bajo condiciones suaves en un reactor trickle bed cocorriente flujo descendente. Se utilizan catalizadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta etapa es diseñada para hidrogenar la mayoría de los dienos alifáticos (por ejemplo octadienos), estireno y dienos cíclicos (por ejemplo dicitropentadieno) en condiciones controladas para prevenir la formación de gomas y coque sobre el lecho. La temperatura y la velocidad espacial (WHSV) están en el rango de 50 °C a 130 °C y de 1.5h<sup>-1</sup> a 5h<sup>-1</sup> respectivamente. El efluente PYGAS de la primera etapa es vaporizado y enviado a la segunda etapa donde toma lugar una hidrogenación en fase gas en condiciones más severas apuntando a completar la conversión de las especies insaturadas y los compuestos sulfurados a temperaturas arriba de los 200 °C. Es vital que cantidades no apreciables de dienos y estireno alcancen la segunda etapa, de lo contrario una formación de gomas seguida de la deposición de coque tomaría lugar, incrustando el lecho de catalizadores de CoMo/alumina que son los que se emplean para esta segunda etapa.

Como se puede ver, la mejora del PYGAS es solo un proceso auxiliar en una compleja planta de olefinas. Su costo es, no obstante, seriamente relevante. Esto es una consecuencia del reciclado y compresión de H<sub>2</sub> así como también los inventarios de catalizadores, que son sometidos a procesos de envejecimiento y desactivación y un uso intensivo de los servicios térmicos. En otras palabras, un buen modelado de esas operaciones reactivas es necesario para permitir una fiable simulación y optimización del proceso, lo que permite la exploración de las más rentables y menos costosas corridas operacionales.

Previos estudios conducentes al modelado de la mejora de PYGAS son escasos. Algunos útiles resultados pueden ser encontrados en el trabajo de Cheng y col. (Cheng y col., 1986). Los autores presentan datos sobre la caracterización de típicas corrientes de PYGAS para un modelo de conversión de los compuestos isopreno y estireno en un reactor discontinuo para un rango de temperatura desde 60 °C a 180 °C y presiones entre 20 y 50 bar. Estos resultados

fueron expresados mediante una cinética de primer orden irreversible en términos de las concentraciones de los hidrocarburos reactivos en fase líquida y el hidrógeno disuelto.

Por otro lado Nijhuis y col. (Nijhuis y col., 2003) encontraron que la hidrogenación de estireno inicialmente procede vía orden cero en estireno y cambia a orden uno cuando la conversión total es alcanzada para los catalizadores de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como es predicho por el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood.

Los procesos de estabilización 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 y son generalmente reactores multitubulares de lecho fijo y trifásico (Sadeghbeigi R., 2000; Hatch L. F. y Matar S., 1981; Chauvel A. y Lefebvre G., 1989; Hoffer B. W. y col., 2004). Sin embargo en el último tiempo aparecieron trabajos académicos de Nijhuis (Nijhuis T. A. y col., 2003), Smits (Smits H. A. y col., 1997) y patentes de reactores monolíticos aplicados en la hidrogenación de naftas de pirólisis utilizando como reacción test la hidrogenación de estireno.

En acuerdo con las nuevas regulaciones ambientales para reducir el contenido de hidrocarburos aromáticos en las gasolinas, recientemente, la hidrodearomatización de la gasolina de pirólisis recibe gran atención.

#### **4.2. Catalizadores Monometálicos para Hidrogenación de Olefinas**

Se estima que el 90% de todos los productos químicos producidos comercialmente involucran catalizadores en alguna etapa del proceso de su fabricación. En 2005, los procesos catalíticos generaron cerca de 900.000 millones de dólares en productos de todo el mundo.

Los catalizadores empleados en reacciones de hidrogenación son de amplio uso en la

industria petroquímica, farmacéutica y de especialidades. La eliminación de hidrocarburos con múltiples instauraciones de las corrientes de craqueo es de importancia en las industrias del petróleo. Los procesos de hidrogenación selectiva, llamados hidrorefinamiento, incrementan la productividad de los procesos y evitan la contaminación del producto final.

Alexander Barros Gaspar y col. (Barros Gaspar A. y col., 2008) prepararon y caracterizaron catalizadores de Pd soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $x\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $x= 0.10$  y  $0.20$  wt. %). Los catalizadores fueron evaluados vía hidrogenación de una mezcla representativa de la gasolina de pirólisis, conteniendo estireno, 1,7-octadieno, 1-octeno y dicyclopentadieno (DCPD) en un reactor batch operado a 30 bar y 60 °C. El catalizador Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentó la mayor dispersión metálica y mayor actividad catalítica. El catalizador Pd/ $\text{ZrO}_2$  presentó la menor dispersión, atribuible a la débil interacción Pd -  $\text{ZrO}_2$ . La velocidad de hidrogenación de estireno inicial fue la mayor comparada con los otros componentes. Los resultados sugieren que la hidrogenación de 1,7-octadieno a octano ocurre vía reacciones en serie con 1-octeno como intermediario.

Sepúlveda y Fígoli (Sepúlveda J. y Fígoli N. S., 1994) estudiaron la hidrogenación de estireno a etilbenceno en fase líquida sobre catalizadores de Pd/ $\text{SiO}_2$ . Los catalizadores fueron preparados conteniendo diferentes dispersiones a través de la técnica de intercambio iónico de  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ , o preparados a través de  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Pd}(\text{Ac})_2$ . Obtuvieron que la reacción es estructuralmente insensible, en concordancia con otros autores (Sarge Reseev, 2003; Chapus T., 2001; Nijhuis T. A. y col., 2003) para la hidrogenación de doble ligaduras C=C.

Duca y col. (Duca D. y col., 1995) estudiaron la hidrogenación de fenilacetileno en fase líquida en catalizadores de Pd/piedra pómez. Los catalizadores fueron preparados mediante la reducción de especies de  $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2]$  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  $3 d_{5/2}$  y  $3 d_{3/2}$  del Pd observados por comparación de los espectros 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 col. (Smits H. A. y col., 1997) 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  $T= 40-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P= 6-15\text{ bar}$ , la relación volumétrica líquido-gas 1:1 a 1:6  $\text{m}^3/\text{m}^3$  y la velocidad lineal de 0,05 a 0,125 m/s. El catalizador estaba compuesto por un soporte de cardierite wash coat con alúmina de un espesor de 15 impregnado con Pd (5,25 g/L de catalizador). 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 (Jackson S. D. y Shaw L. A., 1996) estudian la hidrogenación competitiva entre fenilacetileno y estireno empleando un catalizador al 1% en Pd soportado sobre carbón. El catalizador se preparó mediante impregnación a humedad incipiente utilizando una solución de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , se secó 5 hs a  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  luego se subió la temperatura a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo

a esa temperatura toda la noche, por último se calcinó a 150 °C durante 3 hs, como soporte se usó carbón en polvo (Sutcliffe Speakman). Obtuvieron una dispersión de 18%, determinada mediante quimisorción de CO utilizando una relación CO: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 H<sub>2</sub> 2 bar, Temperatura variable entre 25 y 50 °C, velocidad de agitación 750 rpm y 0.013 g de catalizador. El catalizador se agregó en 170 mL de solvente elevando la temperatura hasta 50 °C con una presión de H<sub>2</sub> de 20 bar, se enfrió a temperatura ambiente se purgó el H<sub>2</sub> con N<sub>2</sub>, 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 9,8±8 Kcal mol<sup>-1</sup>.

Pillai y col. (Pillai U. R. y Sahle-Demessie E., 2004) estudiaron la hidrogenación de olefinas en catalizadores de Pd-fenantrolina estabilizados con polietilenglicol. La reacción con estireno se llevó en un reactor batch a 30 y 50 °C 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 polietilenglicol 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.

Hoffer y col. (Hoffer B. W. y col., 2004) 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 microreactor trickle-bed, las condiciones de reacción empleadas fueron 20 bar y 50 °C. El catalizador de Ni es presulfurizado 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 RTP observan que los catalizadores presulfurizados tienen menor temperatura que los que no. 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.

Aramendía y col. (Aramendía M. A. y col., 1991) estudiaron la hidrogenación de estireno y  $\alpha$ -metilestireno por transferencia sobre catalizadores de Pd soportados sobre AlPO<sub>4</sub>, usando ciclohexeno como dador. El catalizador fue activado en el mismo reactor pulso y retuvo hidrógeno el cual fue subsiguientemente usado para reducir las olefinas. La cantidad de etilbenceno producido a partir de estireno puede ser explicada sobre la base de la transferencia de hidrógeno en un diseño concertado por el almacenamiento de ciclohexeno e hidrógeno sobre la superficie de los catalizadores durante el tratamiento con ciclohexeno deseado para reducir la solución del metal impregnante.

Anderson y col. (Anderson J. A. y col., 1994) estudiaron la hidrogenación de estireno sobre 2 series de catalizadores níquel/sepiolite. Para relacionar el comportamiento catalítico con los sitios activos presentes, los componentes de níquel fueron caracterizados por una combinación de grados de reducción ( $\alpha$ ), XPS y FTIR, prestando particular atención a la presencia y distribución de níquel no reducido y a la morfología de las partículas del metal. Los catalizadores que exhibieron la menor actividad por átomo de níquel expuesto en la hidrogenación de benceno probaron ser los más activos en la hidrogenación de estireno, y fueron los catalizadores que mostraron el más alto nivel de níquel superficial no reducido. Se propone que el estireno se adsorbe vía el doble enlace etilénico en los sitios de níquel incompletamente reducidos, y no se absorbe sobre el anillo planar a la superficie como es un requisito para la hidrogenación de benceno.

June-Cheng Chang y col. (June-Cheng C. y Tse-Chuan C., 1997) investigaron el efecto de la temperatura de calcinación sobre la dispersión metálica de catalizadores de Pd con perfiles egg-shell soportados sobre  $\alpha$ -alúmina y su performance catalítica en la hidrogenación selectiva de isopreno. Los resultados de la quimisorción de CO indican que las partículas de Pd crecieron con la elevación de la temperatura de calcinación. Los test catalíticos muestran que la conversión de isopreno se incrementa con el aumento de la dispersión de Pd, mientras que la selectividad a isopentenos decreció. Basándose en los resultados de la quimisorción de CO y la desorción a temperatura programada de isopreno, la menor conversión de isopreno de los catalizadores con baja dispersión de Pd fue atribuida a menos sitios de Pd para la adsorción de isopreno. La mayor selectividad a isopentenos, sin embargo, fue considerada como una consecuencia de ambos, de la insuficiencia de sitios activos para seguir la hidrogenación de isopentenos a isopentano y la menor interacción electrónica entre el Pd y la superficie de la alúmina. La foto del microscopio, el microanálisis de prueba del electrón (EPMA), el TPD de isopreno y el test catalítico muestran que el coque se formó tanto sobre el Pd como sobre la superficie de la alúmina. Los resultados también muestran que a mayor dispersión de Pd menor es la formación de coque sobre la alúmina. Los resultados de los experimentos mostraron que el catalizador con mayor dispersión de Pd tiene la mayor actividad e isomerización de 2-metil-1-buteno (2M1B) y 3-metil-1-buteno (3M1B) pero menor selectividad a isopentenos. La mayor actividad de tales catalizadores es debido al hecho de que pueden proveer de más sitios activos. También los efectos electrónicos causados por la interacción Pd-alúmina en tales catalizadores pueden tenerse en cuenta para su menor selectividad a isopentenos y mayor velocidad de isomerización.

Los espectros TPD de los catalizadores de Pd egg-shell indican que hay 3 tipos de sitios de adsorción del isopreno. Dentro del núcleo de la alúmina, el isopreno adsorbido reacciona más para la formación de coque, en lugar de hidrogenarse. En los catalizadores con mayor

dispersión metálica menor es la adsorción de isopreno sobre el núcleo de la alúmina, así decreciendo la formación de coque sobre el núcleo de la alúmina. La formación de coque sobre el núcleo de la alúmina se confirmó por los resultados del microscopio y EPMA, mientras que la adsorción de isopreno sobre tales núcleos es además confirmada por la comparación de los TPD de los catalizadores con el isopreno adsorbido sobre la alúmina desnuda.

### **4.3. Catalizadores Bimetálicos para Hidrogenación de Olefinas**

Uno de los principales objetivos del enfoque racional hacia la catálisis heterogénea es entender los principales principios subyacentes a la reactividad y selectividad de los catalizadores y usar este conocimiento para el diseño sistemático de los mejores catalizadores (R. Schlogl R., 1998; Okamoto Y., 2004). Hay básicamente dos posibilidades para la modificación de un catalizador, alterar su estructura o su composición o ambas. Para un análisis microscópico detallado de la dependencia de los catalizadores sobre ambos tipos de modificaciones, las estructuras de las superficies bimetálicas son particularmente muy adecuadas.

Los sistemas bimetálicos tienen especial interés en el campo de la catálisis heterogénea a partir de que ofrecen la posibilidad para adaptar la reactividad por variación de la composición y estructura de la superficie específica. La reactividad de los catalizadores bimetálicos está gobernada por una interacción entre los efectos electrónicos y geométricos, los cuales son difíciles de desentrañar experimentalmente (Grob A., 2006).

Abu Bakar y col. (Abu Bakar N. H. H. y col., 2009) investigaron como el método de preparación afecta las propiedades de catalizadores Pt/Ni soportados sobre sílice. Catalizadores Pt/Ni soportados sobre sílica fueron sintetizados via coimpregnación y en un paso de impregnación usando  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor de los iones metálicos. El

método de preparación empleado facilita la formación de metal puro o partículas bimetalicas totalmente reducidas sobre la superficie y las propiedades catalíticas son gobernadas por ambas, la relación Pt/Ni y el modo de preparación. Los catalizadores coimpregnados mostraron un efecto sinérgico cuando una moderada cantidad de Pt está disponible: Pt55Ni45-CI fue más activo que ambos catalizadores de los metales puros (Pt y Ni). En contraste con los catalizadores coimpregnados, los bimetalicos obtenidos por impregnaciones sucesivas mostraron menor actividad comparado con el monometálico de Pt.

Esto se podría deber a los pequeños tamaños de partícula y alta distribución combinado con la segregación superficial de Pt sobre las nanopartículas bimetalicas y las aleaciones de las fases metálicas involucradas.

Wang y col. (Wang S. y col., 2006) prepararon un catalizador bimetalico Pt/Ni (monocapa dispersada) a través de una simple reacción de sustitución y su actividad catalítica en la hidrogenación de ciclohexeno, estireno, acetona y butil aldehído fue testeada. El catalizador Pt/Ni que fue preparado por la reacción de sustitución agregando una cantidad controlada de solución de Pt a polvos de Ni metálico preparados por reducción de NiO muestra mucha mayor actividad que los catalizadores Pt/Ni y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la misma carga de Pt preparados por el método de impregnación convencional. Encontraron que la deposición de un metal sobre la superficie de un cristal simple de otro metal a menudo introduce propiedades físicas y químicas que no se ven en los metales puros y esto puede ser debido a las interacciones electrónicas y estructurales en la interfase metal-metal. Por ejemplo, las superficies Pt-Ni/Pt (111) y Pt/Ni (111), con un cubrimiento de aproximadamente una monocapa de Pt o Ni, enlazan al hidrógeno mucho más débilmente que las superficies limpias Pt (111) y Ni (111), esto conduce a una más baja temperatura de reacción para la hidrogenación. Muchos óxidos de metales o sales espontáneamente se dispersan sobre la

superficies de soportes óxidos para formar una monocapa. Esto se debe al hecho de que la fuerza interfacial del enlace químico entre los óxidos después de la dispersión es comparable con la del enlace químico interior. La entropía se incrementa rápidamente durante la dispersión, como consecuencia de esto la energía libre de Gibbs decrece durante la dispersión. Este principio también es usado en la dispersión de un metal sobre la superficie de otro, y tales catalizadores bimetalicos de monocapa dispersa tienen propiedades catalíticas únicas que son bastantes diferentes a la de las aleaciones volumétricas o a la de los metales puros.

Telkar y col. (Telkar M. M. y col., 2005) prepararon catalizadores bimetalicos Pt-Ni soportados sobre carbón, que presentaron mayor frecuencia de turn-over y una selectividad casi completa a m-fenilenediamina en la hidrogenación de m-dinitrobenceno, comparado con el catalizador monometálico de Ni. La caracterización pos XPS y DRX muestra que la mayor parte del níquel permanece como Ni<sup>+2</sup> en el catalizador monometálico mientras que la adición de Pt conduce a estabilizar el Ni<sup>0</sup> en el caso de los catalizadores bimetalicos. También estudiaron el efecto del contenido de níquel y concluyeron que a mayor carga metálica (>10%), hay una tendencia de aglomeración de las partículas metálicas resultando en una menor dispersión metálica y por lo tanto una reducción en la actividad. Se observó un decrecimiento en el área superficial con el aumento de la carga metálica. Cambios en el área superficial no pueden ser por sí solos los causantes de la variación en la actividad catalítica a partir de que la geometría superficial de las partículas de metal contribuye grandemente en la actividad catalítica. La adsorción del sustrato debería depender del tipo de plano de cristal simple expuesto aunque no fue posible identificar la geometría de los sitios activos actuales.

Damyanova y col. (Damyanova S. y col., 1996) 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. Se prepararon dos

series de catalizadores, en la primera se impregnó el Ni en primer lugar, se secó 15 hs a 110 °C y se redujo en H<sub>2</sub> a 400 °C y después se procedió a impregnar el 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 (sepiolita) 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.

Pârvulescu y col. (Pârvulescu V. I. y col., 1997) utilizaron catalizadores bimetálicos de Pd-Tm soportados sobre γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sup>3</sup>. El rango de temperatura utilizado fue 60 a 100 °C. Los catalizadores bimetálicos fueron preparados utilizando la técnica de impregnación por humedad incipiente. Primero se impregnó el soporte con solución de PdCl<sub>2</sub> 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 de TmCl<sub>3</sub> 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 bimetálicos 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 Tm/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 de sitios ácidos es deseable para 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 spill over del hidrógeno sobre las partículas soportadas de Pd.

Ioan Sandulescu y col. (Sandulescu I. y col., 1983) estudiaron la modificación de la selectividad de la hidrogenación de estireno sobre catalizadores de Pd, Mn y Pd-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La selectividad para etilbenceno o etilciclohexano depende de la naturaleza de la interacción entre el estireno y la superficie del catalizador. La reacción fue llevada a cabo en un microreactor pulso cromatográfico, con hidrógeno como carrier bajo las siguientes condiciones: masa de catalizador de 0.14 g, temperatura de vaporización de estireno de 240 °C, temperatura de reacción en el rango de 40-75 °C, velocidad de flujo de hidrógeno 50-150 mL/min y volumen del pulso 0.5-5  $\mu$ L. Encontraron que para el caso del catalizador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la actividad en la reacción de hidrogenación de estireno depende del grado de sinterizado del paladio sobre el soporte y se incrementa con el aumento del número de electrones libres. En este caso solo ocurrieron interacciones con el grupo vinil conduciendo a etilbenceno. Para el catalizador Pd-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la modificación de la selectividad es causada,

por un lado, por la presencia de manganeso, y por el otro, por la modificación de las interacciones entre el manganeso y el paladio inducida por la sinterización del Pd. En este caso la conversión es del 100 % pero la reacción no es tan selectiva, además de etilbenceno, etilciclohexano también se obtiene. El incremento de la concentración de Pd en el catalizador bicomponente conduce a un decrecimiento de actividad a etilbenceno.

Ioan Sandulescu y col. (Sandulescu I. y col., 1986) investigaron la reacción de hidrogenación de estireno en pulso cromatográfico con el fin de arribar a una interpretación del camino por el cual el cobalto y el paladio soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pueden interactuar uno con otro. La reacción fue llevada a cabo en un microreactor pulso cromatográfico, con hidrógeno como carrier bajo las siguientes condiciones: masa de catalizador de 0.14 g, temperatura de vaporización de estireno de 240 °C, temperatura de reacción en el rango de 50-80 °C, velocidad de flujo de hidrógeno 50-130 mL/min y volumen del pulso 0.5-4  $\mu\text{L}$ . Encontraron que para el monometálico Pd / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  el incremento de la actividad en la reacción de hidrogenación de estireno depende de la magnitud de las formaciones de paladio dispersos en la superficie de la alúmina. La adición de cobalto a los catalizadores de paladio resulta en un significativo aumento de la actividad, mientras se mantiene una alta selectividad a etilbenceno, pero solo para bajas concentraciones de paladio. La alta dispersión de paladio sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  permite la formación de un gran número de centros activos por adición de cobalto. Por otra parte, el cobalto conduce a una hidrogenación total de estireno por reacciones consecutivas.

Vasile I. Pârvulescu y col. (Pârvulescu V. I. y col., 1994) estudiaron el comportamiento de catalizadores bimetálicos Pd-Fe/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con diferentes concentraciones de Pd y 1 wt. % de hierro, los cuales fueron preparados por impregnación de los catalizadores de Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con solución de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , y se los comparó con los monometálicos de Pd y Fe. La hidrogenación de estireno fue usada como reacción test. La hidrogenación procedió

selectivamente a etilbenceno con el catalizador monometálico de paladio y en forma no selectiva a la mezcla etilbenceno y etilciclohexano sobre los catalizadores de Fe. La presencia de 0.1 wt. % de paladio en los catalizadores de Pd-Fe dirige la hidrogenación exclusivamente a etilbenceno mientras que la selectividad se cae con el incremento de la carga de Pd de 0.3 a 0.5 wt. %.

Vasile Pârvulescu y col. (Vasile Pârvulescu V. y col., 1988) estudiaron la influencia del segundo metal sobre un catalizador base de Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación de estireno. Se prepararon catalizadores con contenido variable de Pd, mientras que la concentración del segundo metal fue mantenida constante. El segundo metal para la preparación del catalizador bimetálico fue elegido de la primera serie de transición Mn, Fe, Co, Ni y Cu. Se investigó también como la cinética de la hidrogenación es influenciada por la adición del segundo metal al paladio. El estudio de la actividad de estos catalizadores muestra una clara dependencia entre los metales que lo forman y la naturaleza del sistema alcanzado. La naturaleza del sistema es muy influenciada por su estructura electrónica la cual determina las propiedades físicas y químicas que resultan de su estructura. El logro de cierto tipo de interacciones bimetálicas también depende de las condiciones en las cuales el catalizador es preparado: velocidad de penetración durante la impregnación, velocidad de migración de los componentes durante los tratamientos térmicos.

V.I. Pârvulescu y col. (Pârvulescu V. I. y col., 1993) investigaron catalizadores bimetálicos Pd-Ho/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que el uso de tierras raras como soportes o como promotores en los catalizadores representa un importante descubrimiento en catálisis porque éstos elementos aumentan la vida útil de los catalizadores y en muchos casos incrementan su actividad. Se estudiaron dichos bimetálicos en la reacción de hidrogenación de estireno en fase vapor. La adición de holmio a los catalizadores de paladio cambia según el lugar de impregnación del paladio en función del estado del paladio en el soporte. Como consecuencia de la interacción

entre el holmio y el catalizador de Pd soportado sobre alúmina, se forman óxidos como los aluminatos de holmio. Esos óxidos son catalíticamente inactivos pero representan centros de adsorción de estireno. Sobre los catalizadores conteniendo holmio la reacción de hidrogenación toma lugar entre el estireno adsorbido sobre los centros básicos de holmio y el hidrógeno distribuido sobre las partículas de paladio.

#### **4.4. Envenenamiento de Catalizadores empleados en Reacciones de Hidrogenación**

La gran importancia del eventual envenenamiento de los catalizadores de hidrogenación amerita algunas consideraciones. El proceso de envenenamiento se lleva a cabo mediante la adsorción, generalmente irreversible, de ciertos compuestos en los centros activos del catalizador, impidiendo así que estos sigan interviniendo en la transformación química.

En ciertos casos, relacionando la configuración electrónica de determinadas sustancias con su capacidad para adsorberse, es posible predecir qué tipo de compuestos pueden inhibir la actividad de un catalizador. Compuestos metálicos donde los orbitales *d* del metal contengan un electrón o un par de electrones disponibles para formar un enlace, o compuestos orgánicos capaces de donar electrones (como la piridina), competirán con los reactantes y productos de la hidrogenación, por centros de adsorción disponibles en la superficie del catalizador.

Aunque algunos metales (Hg, Fe, Sn, Bi, Zn, etc.), sus óxidos y sales pueden envenenar los catalizadores preparados con metales nobles, los venenos más importantes son sin duda los elementos de los grupos Vb (N, P, As, Sb) y VIb (S, Se, Te) y sus compuestos. Es notable en este sentido la acción negativa del azufre, tanto en forma orgánica como inorgánica.

Indudablemente la facilidad de envenenamiento de los catalizadores metálicos es un problema de difícil solución; sin embargo, este grave inconveniente se ha aprovechado con

habilidad en ciertas ocasiones, para llevar a cabo hidrogenaciones selectivas o intermedias (Blanco J. y Linarte R., 1976).

#### 4.4.1 Azufre presente en los Crudos de Petróleo

El azufre es un elemento naturalmente presente en el crudo de petróleo y por lo tanto en gasolina, diesel, combustible de aviones y otros combustibles de origen fósil. El crudo de petróleo tiene un contenido de azufre promedio de entre 100 y 33000 ppm. El contenido y los tipos de compuestos sulfurados varían dependiendo de la fuente del crudo de petróleo y del grado de refinamiento y mejora de los productos. Estados Unidos de América es por lejos la mayor consumidora en el mundo de petróleo y la tercera productora de petróleo pero continua en gran medida importando. La fracción del crudo importado en el consumo total de U.S. ha ido creciendo constantemente en las últimas décadas. Mientras una significativa fracción de los petróleos de hoy pertenecen a los “dulces” que son variedades que contienen bajos contenidos de azufre como el crudo de Arabia, se incrementa también la cantidad de crudos “agrios” que son producidos y procesados. Por ejemplo, el contenido de azufre en el crudo de petróleo promedio de U.S. tuvo un significativo incremento en las últimas décadas, a partir de que los crudos domésticos con una concentración promedio de 0.87 % de azufre fueron reemplazados por los crudos de América del Sur con un contenido promedio de azufre del 2.2 %. El concepto de la independencia energética de América del Norte y el desarrollo sustentable de la economía están centrados en el suministro fiable de petróleo, a partir de que el petróleo es la más importante fuente de energía importada para los sectores de energía y transporte. Los vastos depósitos de petróleos pesados de América del Norte están disponibles, sin embargo la mejora efectiva y tecnologías de desulfurización recientemente comenzaron a alcanzar alta eficiencia a menor costo (Samokhvalov A. y Tatarchuk B. J., 2010).

#### 4.4.2. Sulforresistencia de Catalizadores Monometálicos y Bimetálicos

Merécot y col. (Merécot P. y col., 1992) demostraron que la extensión de la desactivación catalítica por compuestos que contiene azufre depende de diferentes factores tales como la naturaleza de los catalizadores, el tipo de compuesto sulfurado, las condiciones de reacción y la composición de la alimentación sometida a hidrogenación. Se encontró que la susceptibilidad inicial de los catalizadores de níquel al envenenamiento con S depende de la naturaleza de los compuestos sulfurados siguiendo el siguiente orden: tiofeno=tiolato > propano-tiol > hexano tiol > H<sub>2</sub>S.

B. Pawelec y col. (Pawelec B. y col., 2007) modificaron catalizadores de níquel soportados sobre sílica-alúmina (Ni/ASA) por la incorporación de un elemento electrodonor (Li) o un electroceptor (Pd) con el objetivo de determinar los factores que controlan la tiorresistencia de los catalizadores en la hidrogenación de benceno. Los catalizadores fueron testeados en la hidrogenación de benceno en presencia de 1-butanodiol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH 5 ppm de S) y en la hidroconversión de gasolina de pirólisis y comparados con soportados sobre zeolitas NaY. Se encontró que el catalizador Ni/ASA con 24 wt. % de Ni fue el más activo entre los catalizadores estudiados en ambas reacciones. La información de la caracterización de catalizadores sugiere que la concentración de ambos sitios, metálicos y ácidos, gobiernan la actividad catalítica en ambos tests de actividad siendo la habilidad catalítica para la adsorción de hidrógeno uno de los factores más importantes a ser tenido en cuenta. En general, se encontró que el envenenamiento de los catalizadores por S se incrementa con un incremento en la actividad catalítica y disminuye cuando "refractory type" el coque depositado sobre los sitios metálicos inhibe la adsorción de compuestos de S. Para la transformación de PYGAS, la importancia del efecto promotor del Pd sobre los catalizadores de níquel fue confirmada para ambas reacciones, la de hidrogenación y ruptura de anillo.

L'Argentière y Fígoli (L'Argentière P. C. y Fígoli N. S., 1997) estudiaron la regeneración de catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> 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 fue envenenado con 1000 ppm de tiofeno a 80 °C una presión de H<sub>2</sub> de 22 bar. 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 se incorporaron reactivos frescos y se midió la recuperación de actividad catalítica. Los dos procesos de regeneración realizados fueron: a) Con hidrógeno puro: dejaron el catalizador sumergido en una atmósfera de H<sub>2</sub> a 200 °C durante 10 h a presiones de 20 bar y 1,5 bar. b) Regeneración del catalizador con una mezcla de 300 ppm de 2-butino en Tolueno a 1,5 bar de H<sub>2</sub> y 200 °C durante 10 y 5 h. 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 y sus colaboradores 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.

Arrúa y col. (Arrua L. A. y col., 1990) estudiaron la sulforresistencia de catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación en fase líquida de  $\alpha$ -metilestireno. Emplearon un catalizador 0,05 % 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 25 °C 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 y L'Argentièrre (Figoli N. S. y L'Argentièrre P. C., 1989) 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 sulforresistencia 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 sulforresistencia, pero una menor selectividad asociada a la posible formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador debido a la polimerización del estireno.

Arcoya y col. (Arcoya A. y col., 1990) estudiaron los efectos de electronegatividad del paladio en la sulforresistencia 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: 80 °C, 21 bar 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 250 °C. 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 80 °C y el tiofeno se adsorbe de manera planar sobre los sitios activos, mientras que la hidrogenación de etilbenceno la realizaron a 250 °C dando lugar a la hidrogenólisis del tiofeno como también lo detallaron en otro trabajo (Seoane X. L. y col., 1992).

L'Argentièrre y Fígoli (L'Argentièrre P. C. y Fígoli N.S., 1990) 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  $\gamma$ - $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La reacción se realizó en un reactor tanque agitado operando de forma continua y a 80 °C, 20 bar de H<sub>2</sub> y una velocidad de agitación de 700 rpm. Se variaron la presión de hidrógeno y la temperatura para los tratamientos de regeneración de los catalizadores envenenados. En el análisis de los resultados encontraron que parte de los compuestos sulfurados 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 esta en equilibrio con el del líquido reaccionante y otro en el que el azufre está unido fuertemente siendo este el responsable de la incompleta regeneración, esto también fue observado en catalizadores de Pt (Menon P. G. y Prasad J., 1976).

Fígoli y L'Argentièrre (Fígoli N. S. y L'Argentièrre P. C., 1997) estudiaron la desactivación y regeneración de los catalizadores complejos [PdCl<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y [PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>SOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 sulforresistentes 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.

P.C. L'Argentiere y col. (L'Argentiere P.C. y col., 1997) estudiaron el complejo  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{SOCH}_3)_2]$  soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como catalizador en la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno. Este catalizador resultó considerablemente más activo, selectivo y sulfurresistente que un catalizador convencional obtenido desde una solución ácida de  $\text{PdCl}_2$ . Se determinó por XPS y por IR que las especies activas del complejo son estables bajo las condiciones de reacción. El complejo es destruido, al menos parcialmente, por tratamiento con  $\text{H}_2$  arriba de los  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , conduciendo a menor actividad y sulfuro resistencia del catalizador. La mayor sulfurresistencia puede ser atribuida a efectos electrónicos y geométricos.

L'Argentièrre y Fígoli (L'Argentièrre P. C. y Fígoli N.S., 1998) estudiaron el envenenamiento con tiofeno de catalizadores  $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3)_2]$  y bimetálicos PdW soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno. Los catalizadores bimetálicos 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  $\text{W}/\text{Pd}=6$  y un contenido de 0,3% Pd. Los catalizadores bimetálicos 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% de estireno en tolueno y envenenaron con 300 ppm de tiofeno. Las relaciones atómicas W/Pd de los catalizadores, 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 esta 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 11 a 22 bar) 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 sulforresistencia.

Kulishkin y Máshkina (Kulishkin N. T. y Máshkina A. V., 1991) estudiaron los efectos del  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en la reacción de hidrogenación en fase líquida de 3-tiolenol, 1-dioxido y tiofeno sobre Pd y Rh. Para las actividades catalíticas utilizaron Pd y Rh negro, estos fueron preparados mediante la reducción de las soluciones de  $\text{PdCl}_2$  o  $\text{RhCl}_3$  con un medio básico, esto se secó y se redujo a 300 °C en  $\text{H}_2$ . Observaron que la adición de  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  a los catalizadores previo a la reacción o durante la reacción actúan como agentes fuertemente envenenantes.

L'Argentièrre y col. (L'Argentièrre P. C. y col., 1993) estudiaron el efecto del agregado de Ni a catalizadores de Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno y sulforresistencia de los mismos a tiofeno. Utilizaron soluciones de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  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  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  luego calcinaron en aire 3 hs a 350 °C y redujeron en  $\text{H}_2$  5 hs a 120 °C, luego impregnaron con la solución de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  después de ser secados fueron reducidos en  $\text{H}_2$  5 hs a 500 °C y pasivados en un flujo de 2 %  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$  durante 1/2 h a 100 °C. La reacción la realizaron en un reactor batch agitado a una presión de  $\text{H}_2$  de 22 bar, 80 °C, 700 rpm, una solución 5 % estireno en tolueno y envenenaron con 100 ppm de tiofeno. Obtuvieron dispersiones de Pd entre 28 a 30 % y observando 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 sulforresistencia. El catalizador con 1% en Ni tenía la menor actividad de las experiencias sin envenenar pero fue el que presentó la mejor sulforresistencia 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, para 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 (V. Ponec V., 1982). En este trabajo además el autor no solo justifica la falta de interacción debido al tamaño de las partículas sino que además el Ni se encuentra en el interior del pellet. Además concluye 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 sulforresistentes debido a que estas especies son dadoras de electrones más débil que el  $Pd^0$ .

Fígoli y col. (Fígoli N. S. y col., 1995) estudiaron los efectos del agregado de lantano a catalizadores de Pd/SiO<sub>2</sub> en la reacción de hidrogenación de estireno y sulforresistencia a tiofeno. Observaron que la adición de La al catalizador de Pd/SiO<sub>2</sub> aumentaba la dispersión y que la temperatura de reducción además tiene efectos sobre el estado electrónico del Pd. Las experiencias realizadas con el catalizador modificado con lantano presentaron mayor sulforresistencia, siendo la relación atómica La/Pd=2 la más efectiva. El aumento de la

sulforresistencia no se debe a efectos electrónicos, sino a efectos geométricos que el La juega sobre las partículas de Pd<sup>0</sup>, evitando la hidrogenólisis del tiofeno.

L'Argentièrre y Fígoli (L'Argentièrre P. C. y Fígoli N.S., 1998) 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 sulforresistencia 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 350 °C y reducido en H<sub>2</sub> a 120 °C, el catalizador bimetalico PdW/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue calcinado en flujo de aire a 550 °C y reducido en H<sub>2</sub> a 120 °C. La reacción la realizaron en un reactor batch agitado a una presión de H<sub>2</sub> de 22 bar, 80 °C, 700 rpm, una solución 5% 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 sulforresistentes 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 y col. (L'Argentière P. C. y col., 1995) 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 sulforresistencia ante el envenenamiento con tiofeno. Utilizaron como soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en pellet CK 300. La técnica utilizada para depositar el metal sobre el soporte fue impregnación a 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; 2 % en Mn. En las experiencias catalíticas utilizaron un reactor batch operando a 22 bar, 80 °C 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 medida 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 sulfurresistencia 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 y col. (Hu L. y col., 2001) estudiaron la sulfurresistencia 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 bimetalicos de Pd-Cr y Pd-W todos los demás presentan menos actividad y sulfurresistencia 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 y col. (Arcoya A. y col., 2003) 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 sulfurresistentes 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.

Venecia y col. (Venezia A. M. y col., 2004) estudiaron el catalizador bimetalico Au-Pd/ $SiO_2-Al_2O_3$  en la hidrogenación de tolueno y naftaleno y su sulfurresistencia al dibenzotiofeno. Observaron que modificando la acidez mediante la relación de  $Al_2O_3$  afectaban las calidades de actividad y sulfurresistencia del catalizador. Concluyendo que para la serie de catalizadores que presentaron 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 sulforresistencia, 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 las propiedades de sulforresistencia.

Yang y col. (Yang H. y col., 2006) presentan mejoras en la sulforresistencia 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 sulforresistente 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 sulforresistente 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 y col. (Navarro R. M. y col., 2000) estudiaron la tiorresistencia de catalizadores de Pd, Pt y bimetalicos Pt-Pd soportados sobre SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrogenación de aromáticos en fase gas. Encontraron que los catalizadores bimetalicos eran más activos que los monometalicos y además eran ampliamente más sulforresistentes. Mediante técnicas de caracterización (XPS, FTIR y RTP), obtuvieron que existe una fuerte interacción entre los metales en los catalizadores bimetalicos. Por lo tanto concluyen que el mejor comportamiento y tiorresistencia de los catalizadores bimetalicos se debe a pequeñas partículas de Pt electro deficientes soportadas sobre partículas de Pd más grandes.

Jongpatiwut y col. (Jongpatiwut S. y col., 2004) estudiaron catalizadores bimetalicos Pt-Pd soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la influencia del flúor sobre la sulforresistencia en la hidrogenación en fase gas de tetralin y naftaleno. Observaron que el agregado de flúor al catalizador

mejoraba su actividad y sulforresistencia. 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 230 °C 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 flúor formaba enlaces Pt-S mientras que los promovidos con flúor no presentaban ese tipo de enlace.

Thomás y col. (Thomás K. y col., 2002) estudiaron la diferencia en la actividad de hidrogenación de tolueno y su sulforresistencia 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 sulforresistencia 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 sulforresistencia.

Yoshimura y col. (Yoshimura Y. y col., 2007) estudiaron la sulforresistencia de catalizadores bimetalicos Pt-Pd sobre una variedad de soportes en la reacción de hidrogenación de aromáticos e hidrodesulfurización 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 sulforresistente 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 se 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 los tratamientos de hidrodesulfurización.

Apestequíay col. (Apestequí C. R. y col., 1982) encuentran 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 y col. (Reyes P. t col., 1997) estudiaron las cualidades de distintos precursores y distintos soportes en catalizadores de Pt en la hidrogenación de tolueno y su sulforresistencia. Los catalizadores fueron preparados mediante la técnica de impregnación por humedad incipiente utilizando como precursores metálicos H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y acetilacetato de Pt, 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 100 y 120 °C. 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 los catalizadores en base a acetilacetato de paladio muestran mejor actividad y sulforresistencia. 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.

Huang y Kang (Huang T. C. y Kang B. C., 1995) estudiaron la tiorresistencia de catalizadores de Pt y Pd soportados sobre un soporte de alúmina conteniendo boro, en la reacción de hidrogenación de naftaleno. Observaron que los catalizadores de Pt a medida que más boro tienen mayor es su acidez, coincidiendo con su mayor actividad y

sulforresistencia, 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-shell. En los catalizadores de Pd se observó el mismo comportamiento que para los de Pt salvo que la actividad y sulforresistencia era menor a estos. Con respecto a la temperatura observaron que al aumentar la temperatura de reacción aumentaba la sulforresistencia, esto coincide con los resultados de otros autores (Berthier Y., 1973; Heegemann W. y col., 1975).

## **CAPÍTULO 5: CATALIZADORES MONOMETÁLICOS**

En este capítulo se presentan todos los resultados de caracterización y de actividad catalítica obtenidos para los catalizadores monometálicos soportados sobre  $\gamma$ -alúmina y soportes Composites (BTAL y UTAL) preparados para el estudio de esta tesis. También se presentan los resultados obtenidos para los catalizadores comerciales de Pd.

### **5.1. Introducción**

Como ya se describió en el Capítulo 3, los catalizadores fueron preparados empleando el método de impregnación por humedad incipiente, utilizando una solución de concentración adecuada de la especie metálica activa. El soporte,  $\gamma$ -alúmina, fue primero calcinado 3 h a 550 °C, luego impregnado y posteriormente se realizaron los tratamientos térmicos descritos en dicho Capítulo.

Para la serie de monometálicos, de mayor carga metálica (PdCl<sub>1</sub>, PdN<sub>1</sub>, PtCl<sub>1</sub>, NiN<sub>4</sub>, NiCl<sub>4</sub>, NiCl<sub>11</sub>), luego de la impregnación se secaron en estufa a 100 °C durante 24 h, se calcinaron durante 3 h a 550 °C y se activaron en flujo de hidrógeno a una temperatura de 400 °C durante 1 h.

Para el caso de los soportes Composite, luego de la impregnación de las muestras se realizó una etapa de secado en estufa a 100 °C durante 1 h y la reducción en flujo de hidrógeno se realizó a 200 y 210 °C, ya que a esas temperaturas los soportes Composites son estables térmicamente. Los catalizadores comerciales de Pd (LD265 y ENG0.5) y el catalizador monometálico preparado de baja carga, 0,3Pd/Al, se secaron en estufa a 100 °C durante 24 h y luego se activaron en flujo de hidrógeno a una temperatura de 200 °C durante 1 h.

## 5.2. Caracterización de los Catalizadores

### 5.2.1. Determinación de Superficie Específica, Textura y Tamaño de Poro.

Para el cálculo de la superficie específica de los catalizadores se empleó el método descrito en el Capítulo 3. La Figura 5.1. muestra la isoterma de adsorción-desorción obtenida para el soporte,  $\gamma$ -alúmina CK300.

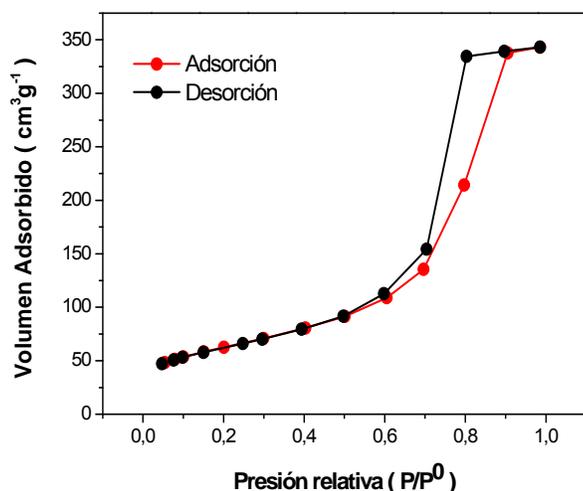


Figura 5.1. Isotherma de adsorción-desorción obtenida en el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  CK300.

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, este comportamiento está asociado a alúmina mesoporosas, como también se reporta en el trabajo de Pawelec y colaboradores (Pawelec B. y col., 2005). Para la determinación del diámetro promedio ( $d_{\text{MED}}$ ) y volumen de poro del soporte y de los catalizadores se utilizó el método BJH (Manual de operación del sortómetro Quantochrome Instrument Corporation NOVA-1000). A continuación en la Tabla 5.1. se presentan los resultados de superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volumen ( $V_{\text{MED}}$ ) y diámetro promedio de poro ( $d_{\text{MED}}$ ) para los catalizadores.

**Tabla 5.1.** Resultados de superficie BET, diámetro promedio de poro y volumen promedio de poro para los catalizadores.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>MED</sub> (nm)	V <sub>MED</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CK300	224	9,6	0,5364
PdCl1	234	9,8	0,5059
PdN1	230	9,7	0,5102
PtCl1	225	9,9	0,5576
NiCl11	144	10,4	0,3772
0.3Pd/UTAL	0,62	n.d.	n.d.
0.3Pd/BTAL	1,13	n.d.	n.d.

n.d. no detectado

La superficie específica del soporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene un valor de 224 m<sup>2</sup>/g. Para el caso de los monometálicos PtCl1, PdN1 y PdCl1 la superficie específica presentó muy poca desviación con respecto al valor de soporte, además se puede observar que el d<sub>MED</sub> y V<sub>MED</sub> de estos catalizadores son muy similares a los valores medidos para el soporte. El catalizador NiCl11 presentó un valor de superficie específica notablemente inferior al de la alúmina lo cual estaría relacionado a la elevada carga metálica de níquel en este catalizador, observándose además un menor volumen de poros. Para los catalizadores Composites se obtuvieron bajos valores de superficie específica comparados con los obtenidos para los soportados sobre alúmina, esto era de esperar por la forma de preparación de los Composites.

### 5.2.2. Quimisorción de Gases

Para obtener los valores de dispersión se utilizó el método de quimisorción dinámica de H<sub>2</sub>, el cual se encuentra detallado en el Capítulo 3 Sección 3.4.3.

Para el cálculo de la dispersión metálica se utilizó la siguiente ecuación:

$$D(\%) = \frac{v \cdot V_{HAds}^{(CNPT)} \cdot PA}{22414 \cdot w \cdot M} \cdot 10^3$$

Donde:

D(%): Dispersión Metálica porcentual en el catalizador

$V_{(HAds)}^{(CNPT)}$ : Volumen de Hidrógeno quimisorbido en condiciones normales de presión y temperatura o CNPT (cm<sup>3</sup>)

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)

v: Factor Estequiométrico de la quimisorción del gas en el metal igual a los átomos de metal ocupados por una molécula de H<sub>2</sub>

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 v de 2 átomos de metal por molécula de hidrógeno o lo que es lo mismo una relación atómica H/metal = 1 (Wang Chen-Bin y col., 2002; Okal J. Y col., 2007; Wittayakun J. y col., 2006). La técnica de quimisorción de H<sub>2</sub> también permite obtener una estimación de la superficie específica (S) y del tamaño promedio de partículas metálicas (d) en los catalizadores.

Para el cálculo de la superficie específica se empleó la siguiente ecuación reportada por Paryjczac y Szymura (Paryjczac T. y Szymura J. A., 1979).

$$S = \frac{2 \cdot N \cdot V_m^{CNPT}}{w \cdot V_N \cdot \sigma \cdot x}$$

Donde:

S: Superficie Específica de metal (m<sup>2</sup>/g catalizador)

$V_m^{(CNPT)}$ : Volumen en CNPT de la monocapa del adsorbato ( $\text{cm}^3/\text{g}$  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  $\text{m}^2$  (átomo/ $\text{m}^2$ )

x: Estequiometría de Adsorción (número de átomos adsorbidos de hidrógeno/átomo metálico)

En la bibliografía existe amplia información de los procedimientos y ecuaciones utilizadas para estimar el tamaño medio de partícula metálica a través de los datos obtenidos por quimisorción. Las diferencias entre las ecuaciones que aparecen en los textos se deben principalmente al metal utilizado y a la adopción de determinado modelo de partícula metálica formada sobre la superficie del soporte (esférica o cúbica) (Borodzinski A. y Bonarowska M., 1997).

Para el estudio de la presente tesis se decidió adoptar el modelo de partícula esférica para la determinación del tamaño de partícula metálica y utilizar una ecuación general que se pueda aplicar para todos los catalizadores (Borodzinski A. y Bonarowska M., 1997). La elección del modelo de partícula esférica fue debido a que se considera que este modelo es el que mejor se ajusta para la determinación del tamaño de partícula mediante la técnica de quimisorción de gases. La ecuación utilizada fue la siguiente:

$$d = \frac{6 \cdot \sigma \cdot PA}{\rho \cdot N \cdot D} \cdot 10^{10}$$

Donde:

d: Diámetro Promedio de las partículas metálicas en el catalizador (A)

$\sigma$ : Número de átomos Metálicos por m<sup>2</sup> (átomo/m<sup>2</sup>)

PA: Masa Atómica del metal (g/mol)

$\rho$ : Densidad del Metal (g/m<sup>3</sup>)

N: Número de Avogadro (6.023x10<sup>23</sup>)

D: Dispersión Metálica en tanto por 1 (D(%)/100)

El inconveniente para poder estimar la superficie específica y el tamaño de partícula es que se debe conocer el parámetro  $\sigma$ , el cual es difícil de determinar cuantitativamente. Por lo cual se utilizó el procedimiento más comúnmente empleado que consiste en adoptar un valor promedio de los planos de bajo índice, como lo son los planos (100), (110) y (111) (Matyi R. J. y col., 1987). En la Tabla 5.2. se presentan los valores de  $\sigma$  de todos los metales presentes en los catalizadores utilizados para el desarrollo de la presente tesis.

**Tabla 5.2.** Valores de densidad y concentración superficial de átomos ( $\sigma$ ) (Matyi R. J. y col., 1987).

<b>Metal</b>	<b>Densidad (g M/m<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\sigma</math> (átomos/m<sup>2</sup>)</b>
Paladio	12,02x10 <sup>6</sup>	1,27x10 <sup>19</sup>
Platino	21,45x10 <sup>6</sup>	1,25x10 <sup>19</sup>
Niquel	8,9x10 <sup>6</sup>	1,54x10 <sup>19</sup>

#### 5.2.2.1. Dispersión de Catalizadores Monometálicos soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la Tabla 5.3. se presentan los valores de volumen de H<sub>2</sub> medido 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<sub>2</sub> de los catalizadores reducidos.

**Tabla 5.3.** Resultados de dispersión ( $D$ ), superficie específica de metal ( $S_{met}$ ) y diámetro de partícula ( $d$ ) determinados por quimisorción de hidrógeno.

<i>Catalizador</i>	$T_{reducción}$ (°C)	$V_m^{(CNPT)}$ ( $cm^3/g_{cat}$ )	$D$ (%)	$S_{cat}$ ( $m^2/g_{cat}$ )	$S_{met}$ ( $m^2/g_{met}$ )	$d$ (Å)
PdCl1-400	400	0,62	45,1	2,63	201	25
PdCl1-200	200	0,59	42,5	2,48	189	26
PdN1-400	400	0,24	17,9	1,035	80	63
PtCl1-400	400	0,57	80,6	2,47	199	14
NiCl11-400	400	0,23	1,3	0,83	9	781
PdCl1-SC-400	400	0,25	17,9	1,05	80	62
PdCl1-SC-200	200	0,27	19,8	1,15	88	57
PdN1-SC-400	400	0,19	14	0,81	62	80
PtCl1_SC-400	400	0,60	83,9	2,57	207	13
NiCl11_SC-400	400	0,20	1,1	0,69	7	936

La dispersión metálica de los catalizadores depende en mayor medida de la naturaleza química de los soportes empleados y también de los tratamientos térmicos efectuados sobre los mismos.

Se observó que el catalizador de Pd soportado sobre  $Al_2O_3$ , preparado a partir de precursor clorado ( $PdCl_2$ ) y calcinado posee mayores valores de dispersión que el obtenido a partir de precursor nitrato ( $Pd(NO_3)_2$ ). 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  $Pd_xCl_yO_z$ , 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 el soporte, que la especie óxido de Pd ( $PdO$ ). Los catalizadores sin calcinar PdCl1-SC presentan considerablemente menor dispersión y como consecuencia mayor tamaño de partículas metálica en comparación con el catalizador calcinado (18% de dispersión frente a c.a. 44 %, respectivamente) debido a que durante la etapa de calcinación es posible la formación de especies oxiclорadas de paladio, por lo cual es importante dicha etapa, previa a la reducción, para obtener el paladio con

elevada dispersión sobre la superficie. En cuanto al efecto de la variación de la temperatura de reducción en los catalizadores calcinados y sin calcinar obtenidos con precursor clorado de paladio, PdCl1-400 vs. PdCl1-200 y PdCl1\_SC-400 vs. PdCl1\_SC-200 no se puede decir que existan cambios en la dispersión por efectos de la temperatura de reducción, por lo que 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 650 °C (Chen J y Ruckenstein E., 1981).

Los catalizadores de Pt soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan elevados valores de dispersión (c.a. 80%) y, al igual que como ocurre en los catalizadores de paladio, se encuentra asociado a la presencia de especies oxiclорuros de platino (IV) (Pt<sup>IV</sup>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) superficiales sobre el soporte. Estas especies, al igual que como sucede en el catalizador de paladio, se forman durante el tratamiento de calcinación a temperaturas superiores a los 500°C (Völter J., 1986). 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 100 °C, sin necesidad de efectuar el tratamiento de calcinación a mayor temperatura (Hurst N. W. y col., 1982). Este último comportamiento explicaría la poca diferencia existente en la dispersión de los catalizadores de platino con o sin el tratamiento térmico de calcinación.

Los catalizadores de Ni soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sin calcinar o calcinado, presentan dispersiones muy bajas inferiores al 5%, coincidiendo con datos bibliográficos de valores muy bajos de dispersión para catalizadores monometálicos de níquel con los mismos tratamientos térmicos que los nuestros (L'Argentièrre, P. C. y col., 1993).

#### *5.2.2.2. Dispersión de Catalizadores Monometálicos soportados sobre Composites*

En la Tabla 5.4. se presentan los valores de Dispersión, de la superficie específica de metal y diámetro de partículas para los materiales Composites. En los catalizadores monometálicos

de Pd elaborados a partir de soportes Composites, se obtuvieron valores de dispersión de 3,6% y 1,7% respectivamente para los catalizadores 0,3Pd/BTAL y 0,3Pd/UTAL reducidos a 200 °C.

**Tabla 5.4.** Resultados de dispersión (D), superficie específica de metal ( $S_{met}$ ) y diámetro de partícula (d) determinados por quimisorción de hidrógeno.

<i>Catalizador</i>	<i>T<sub>reducción</sub> (°C)</i>	<i>V<sub>m</sub><sup>(CNPT)</sup> (cm<sup>3</sup>/g<sub>cat</sub>)</i>	<i>D (%)</i>	<i>S<sub>cat</sub> (m<sup>2</sup>/g<sub>cat</sub>)</i>	<i>S<sub>met</sub> (m<sup>2</sup>/g<sub>met</sub>)</i>	<i>d (Å)</i>
<b>0,3Pd/BTAl</b>	200	0,038	3,6	0,16	16	311
<b>0,3Pd/UTAl</b>	200	0,0178	1,7	0,07	7	659

Debido a la inexistencia de información en bases de datos sobre materiales de esta naturaleza utilizados como catalizadores, 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.

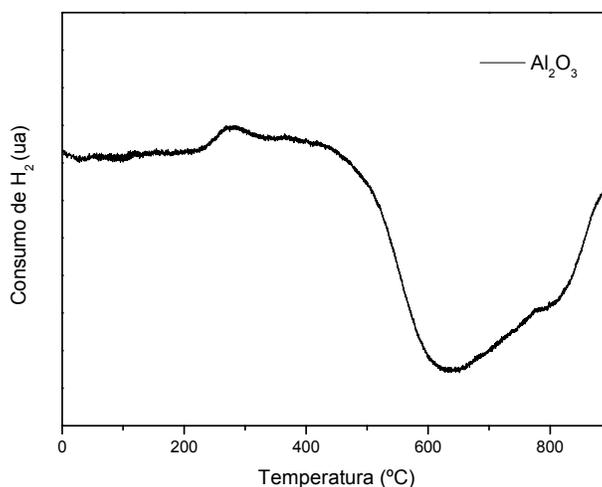
### 5.2.3. Reducción a Temperatura Programada

Se realizaron experiencias de 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. El procedimiento y las condiciones utilizadas para la obtención de resultados a partir de esta técnica se encuentran detallados en el Capítulo 3 Sección 3.4.

Para poder obtener información sobre la reducción de especies oxidadas en los catalizadores por debajo de la temperatura ambiente, luego del tratamiento de desgasificado y posterior enfriamiento en flujo de argón, el reactor es inmerso en un baño termostático a -73 °C, posteriormente se habilita el flujo de la mezcla 5 % v/v H<sub>2</sub> en Ar y se deja el reactor

dentro del baño termostático el tiempo necesario para alcanzar la estabilización de la señal del detector. Cuando la señal del detector se estabiliza, 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 en los perfiles RTP una señal a baja temperatura, este comportamiento es debido al inicio de calentamiento y no al consumo de hidrógeno por reducción de alguna especie presente, dicho comportamiento también fue reportado por Park y sus colaboradores (Park S. H. y col., 1986).

A continuación en la Figura 5.2. se presenta el perfil de RTP de la alúmina utilizada como soporte. Esta experiencia fue realizada para evitar falsas asignaciones de reducción a los catalizadores metálicos estudiados, que podrían deberse a la reducción de especies o impurezas presentes en el soporte.



**Figura 5.2.** Perfil de RTP obtenido para la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la Figura 5.2 correspondiente al perfil RTP de la alúmina se puede observar un pico negativo, correspondiente a un decaimiento de la señal del detector TCD desde 400 °C,

presentando su mínimo aproximadamente a 627 °C. Cabe aclarar que generalmente los reportes de RTP de los catalizadores presentan una señal positiva (hacia la parte superior de la línea de base) que corresponde al consumo de hidrógeno durante los procesos de reducción de las especies superficiales. El comportamiento observado en el perfil RTP de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir de 400 °C puede deberse a la disminución del área superficial (sinterización) provocado por el aumento de la temperatura, la cual va acompañada de un proceso de liberación de  $\text{H}_2\text{O}$  (Hughes R., 1984). El cambio en el comportamiento en la señal de TCD a 627 °C se debe a que a partir de esta temperatura la cantidad de agua liberada empieza a disminuir notablemente. Dado que la mayor liberación de agua comienza aproximadamente a los 550 °C, se eligió ésta como temperatura de calcinación para el soporte, ya que no existen modificaciones notables sobre la superficie específica de la alúmina en este rango de temperaturas (Hughes R., 1984).

El perfil de reducción a temperatura programada para el catalizador obtenido a partir de precursor nitrato de paladio calcinado durante 3 h a 550 °C, se presenta en la Figura 5.3.

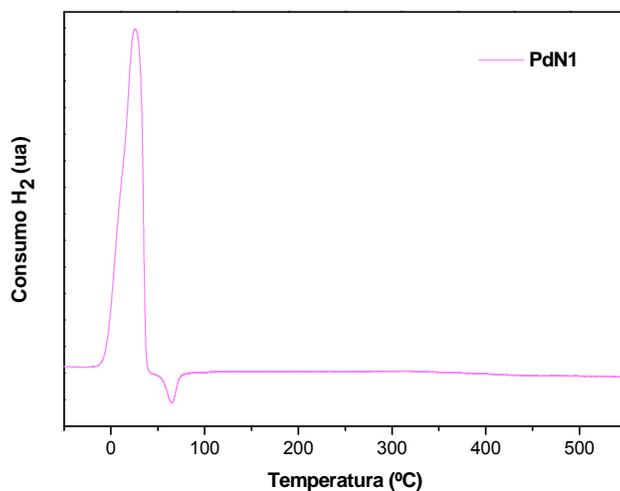
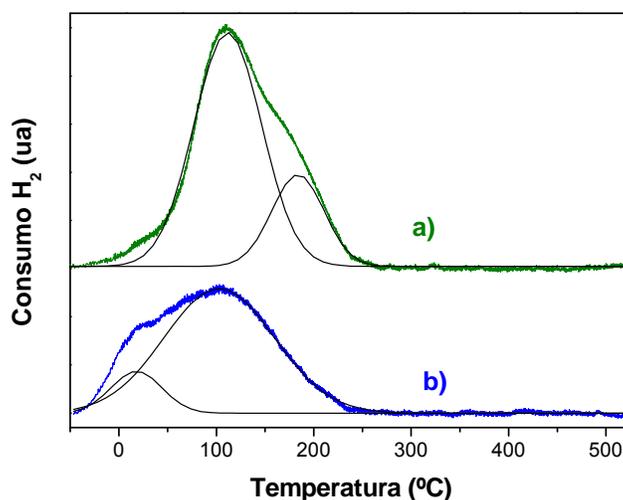


Figura 5.3. Perfil de RTP del catalizador PdN1

El catalizador preparado a partir de precursores  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ , denominado PdN1, presenta un pico de consumo de hidrógeno a 18 °C y un pico en sentido inverso a 62 °C. 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 (Ferrer V. y col., 2005; Lieske H. y Volter V., 1985; Sales E. A. y col., 2000; Noronha F. B. Y col., 2000; Tonetto G. M. y Damiani D. E., 2003; Navarro R. M. y col., 2000) y a la formación durante el proceso de reducción a bajas temperaturas de la fase  $\beta$ -hidruro de paladio ( $\beta$ -HPd) a partir de las partículas de PdO (Chen-Bin W. y col., 2002). La existencia de un pico inverso cercano a 62 °C se debe a la descomposición de la fase  $\beta$ -HPd. Existe amplia información sobre la posibilidad de que el paladio a temperatura ambiente y presiones de  $\text{H}_2$  mayores a 0,02 Bar forme la fase  $\beta$ -HPd debido a la adsorción de hidrógeno por fenómenos superficiales (Ferrer V. y col., 2005). La formación de la fase  $\beta$ -HPd se encuentra favorecida por la presencia de grandes partículas de Pd. Chou y col. (Chou C. W. y col., 2001) reportaron para el perfil de RTP de PdO puro sin soportar un pico de reducción de PdO aproximadamente a 18 °C y el de reducción de  $\beta$ -HPd aproximadamente a 87 °C; las pequeñas discrepancias se pueden deber a diferencias en las variables operativas utilizadas en el método de RTP, como lo sugieren Hurst y col. (Hurst N. W. y col., 1982) en su revisión.

Los perfiles de reducción obtenidos para los catalizadores monometálicos de Pd a partir de precursor cloruro soportados sobre alúmina con carga metálica de 1 %w/w, calcinados durante 3 h a 550 °C y sin calcinar (PdCl1 y PdCl1-SC respectivamente), se muestran en la Figura 5.4.



**Figura 5.4.** Perfiles de RTP de los catalizadores 1% Pd preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> sin calcinar y calcinado: (a) PdCl<sub>1</sub>-SC, (b) PdCl<sub>1</sub>.

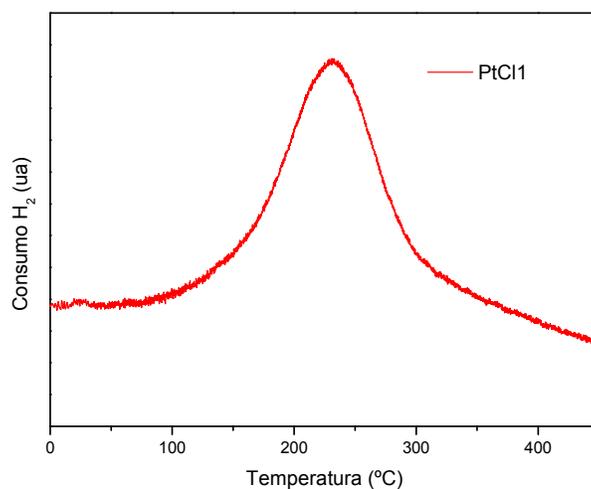
El catalizador calcinado PdCl<sub>1</sub> (Figura 5.4.(b)) presenta un pico ancho que es posible deconvolucionar en dos picos con máximos a 17 y 105 °C. El primer pico (17 °C) puede ser asignado a la reducción de PdO y a la formación de la fase β-hidruro de paladio. En el espectro presentado en la Figura no se alcanza a observar el pico negativo de la descomposición de esta fase, esto puede deberse a que la señal de descomposición de la fase β-HPd podría encontrarse enmascarada por el solapamiento de la reducción del PdO cristalino presente y otras especies de mayor dificultad de reducción. El segundo pico deconvolucionado a 105 °C, podría asignarse según lo sugerido por algunos autores, a la reducción del PdO con fuerte interacción con el soporte. Otros autores sugieren que el consumo de hidrógeno cercano a esas temperaturas se debe a la reducción de especies Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub> o a la reducción de iones residuales de Pd<sup>2+</sup> estabilizados por iones próximos de Cl-

, remanentes del proceso de calcinación (Sales E. A. y col., 2000; Noronha F. B. y col., 2000; Pinna F. y col., 2001).

Sobre el catalizador sin calcinar PdCl<sub>1</sub>-SC el pico ancho registrado en la Figura 5.4.(a) puede deconvolucionarse en dos picos, con máximos ubicados a 109 y 190 °C. El pico observado a 109 °C puede ser asignado a especies Pd<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> formadas en la etapa de secado durante la preparación del catalizador y el segundo pico a mayor temperatura (190 °C) se puede deber a la reducción de PdCl<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> aún presentes en la muestra. Se puede observar que en este catalizador no se observaron los picos correspondientes a la reducción de PdO ni el de descomposición de la fase β-HPd.

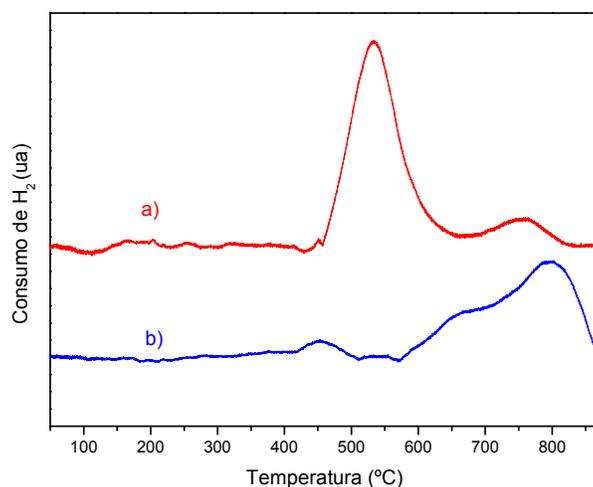
En la Figura 5.5. se presenta el perfil de reducción para el catalizados PtCl<sub>1</sub>. Dicho perfil presenta un pico único de reducción con un máximo ubicado a 232 °C. Hurst y colaboradores (Hurst N. W. y col., 1982) informaron temperaturas de reducción de 137 °C y 157 °C para los compuestos puros de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y PtCl<sub>4</sub> respectivamente, además, para el óxido de Pt<sup>4+</sup>, reportaron la presencia de dos picos a 25 °C y 75 °C 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>. Por lo cual podemos descartar la presencia de estas especies en nuestros catalizadores. Algunos autores observan un pico de reducción entre 267 y 280 °C en catalizadores calcinados de Pt soportados sobre alúmina, correspondiente al consumo de hidrógeno de un proceso de 4 electrones (Baronetti G. T. y col., 1986; McNicol B. D., 1977). Sin embargo, en resultados de RTP para catalizadores de Pt soportados sobre alúmina con y sin tratamiento de calcinación, Hurst y sus colaboradores (Hurst N.W. y col., 1982) obtuvieron idéntico comportamiento para ambos materiales, con un máximo a los 277 °C, 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 existe una interacción Pt-soporte y que la misma se originaría en el proceso de secado durante la preparación del catalizador. Lieske y colaboradores (Lieske y col., 1983)

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 debido a especies superficiales complejas conteniendo cloro, uno a 260 °C que lo asignan a especies [Pt<sup>IV</sup>(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>] y otro a 290 °C signado 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. Reyes y colaboradores (Reyes P. y col., 1997) han atribuido el pico entre 147–187 °C a la reducción de PtO<sub>2</sub> y otro cercano a 327 °C a la reducción de PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>. Por otro lado, Navarro y colaboradores (Navarro R. M. y col., 2000) observaron, en catalizadores de Pt preparados a partir de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> sobre aluminosilicatos, un pico ancho de reducción que se extendía desde los 27 a 427 °C sugiriendo la reducción de varias especies, principalmente de la forma Pt(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>, PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> y PtO<sub>2</sub>. Es por ello que el pico ancho observado en la Figura 5.5 podría asignarse a la reducción de diversas especies PtO<sub>2</sub> junto con otras especies electrodeficientes de platino Pt<sup>δ+</sup> (Pt(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> o PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>) formadas en los procesos de secado o calcinación durante la preparación del catalizador.



**Figura 5.5.** Perfil RTP del catalizador PtCl1

Los perfiles de reducción obtenidos para los catalizadores monometálicos de Ni soportados sobre alúmina con carga metálica de 4 %w/w, NiCl<sub>4</sub> y NiN<sub>4</sub> calcinados durante 3 h a 550 °C, se muestran en la Figura 5.6.



**Figura 5.6.** Perfiles de RTP de los catalizadores 4% Ni. (a) NiCl<sub>4</sub>, (b) NiN<sub>4</sub>.

Con respecto a los catalizadores de Ni soportados sobre alúmina algunos autores definen tres regiones diferentes en base al rango de temperatura aplicado: I) hasta 327 °C se reducen óxidos de Ni con interacciones débiles o prácticamente nulas con el soporte (NiO bulk); II) entre 327 y 727 °C ocurre la reducción de óxidos de Ni que interactúan fuertemente con el soporte; y III) la región entre 827 y 1000 °C, se produce la reducción de aluminatos de níquel, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Völter J., 1986; Cardenas-Lizana F. y col., 2008; Hoffer B. W. y col., 2000). Como se observa en la Figura 5.6.(a) el catalizador NiCl<sub>4</sub> presenta dos picos de reducción, el primero de mayor proporción con máximo a 520 °C que correspondería a la reducción de especies de NiO que interactúan fuertemente con la alumina, y otro pequeño cuyo máximo está ubicado a 750 °C sugiriendo escasa presencia de especies NiAlO<sub>4</sub> en el material preparado.

Por otro lado el perfil obtenido por la reducción de NiN<sub>4</sub> (Figura 5.6.(b)) es notablemente distinto: presenta un pico pequeño, con un máximo ubicado a 450 °C, correspondiente a la reducción de escasas especies de NiO interactuando fuertemente con la alumina, y otro pico muy grande y ancho a altas temperaturas correspondiente a la reducción de gran cantidad de especies de aluminato de níquel formadas durante la etapa de calcinación. La formación de gran cantidad de especies NiAlO<sub>4</sub> sobre el catalizador preparado con precursor nitrogenado, puede haberse visto favorecida por la ausencia de cloruros sobre el material, los cuales son de difícil eliminación.

#### 5.2.4. Difracción de Rayos X

Como el objetivo es obtener datos de las especies metálicas involucradas en la reacción de hidrogenación, los catalizadores previamente molidos se redujeron en flujo de hidrógeno a 400 °C, luego se colocó la muestra en la celda del equipo de DRX y se inició la adquisición de datos, adoptando el procedimiento utilizado por otros investigadores (Chandra Shekar S., y col., 2005; Ngamsom B. y col., 2004; Cobo M. y col., 2008).

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) para los catalizadores monometálicos preparados.

##### *5.2.4.1. Resultados DRX de los catalizadores soportados sobre alúmina*

En las experiencias donde se analizaron los metales soportados sobre alúmina se utilizó una velocidad de barrido de 0,25 grados/min. En la Figura 5.7. se presenta el espectro de DRX de la alúmina utilizada como soporte, mientras que en la Figura 5.8. se muestran los espectros DRX de todos los catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina comparados con el difractograma de ésta.

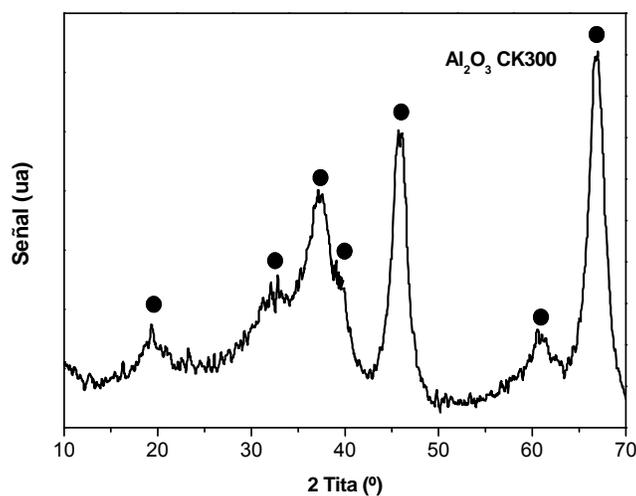


Figura 5.7. Difractograma de Rayos X de Alúmina CK300 (•  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

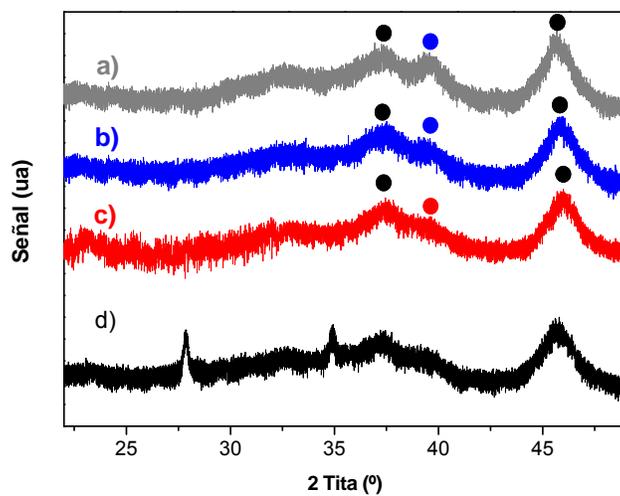


Figura 5.8. Difractograma de Rayos X de Catalizadores monometálicos soportados sobre Alúmina CK300 (a) PdN1, (b) PdCl1, (c) PtCl1 y (d) soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Donde •  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, • Pd y • Pt.

El espectro de difracción de rayos X de la alúmina CK300 presenta tres picos de máxima intensidad a  $2\theta = 37,7^\circ$ ,  $45,98^\circ$  y  $66,98^\circ$  correspondientes a la estructura cristalina de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Huang S. y col., 2008).

Para ambos catalizadores de paladio soportados sobre alúmina, PdN1 y PdCl1, en la Figura 5.8.(a) y (b) se observa un pico a  $2\theta = 39,8^\circ$  correspondiente a la estructura cristalina (111) del Pd<sup>0</sup> (Cobo M. y col., 2008), este pico se encuentra superpuesto sobre el pico  $2\theta = 37,7^\circ$  característico del soporte. En los difractogramas de los catalizadores de Pd no se observaron picos correspondientes al PdO. En el catalizador monometálico de platino, Figura 5.8.(c), no se alcanza a observar la presencia del pico  $2\theta = 39,9^\circ$  asignado a la estructura (111) del Pt<sup>0</sup>, o Pt<sup>0</sup> con estructura (200), ni la especie PtO<sub>2</sub> (Onoe T. y col., 2007; Shul Y. G. y col., 1986; Huang S. Y. y col., 2006), posiblemente debido a la presencia de partículas muy pequeñas por debajo del límite de sensibilidad de la técnica y a la baja concentración metálica (Telkar M. M. y col., 2005).

Todos los catalizadores monometálicos de níquel NiN4, NiCl4 y NiCl11 presentaron solamente las líneas características de difracción del soporte  $\gamma$ -alúmina, es por ello que no se presentan en la Figura 5.8. Heracleous y col. (Heracleous E. y col., 2005) reportaron que en catalizadores de níquel soportados sobre alúmina para comenzar a visualizar las líneas de difracción a  $2\theta = 43,3^\circ$ ;  $63,0^\circ$ ;  $75,5^\circ$  y  $79,5^\circ$  originarias del bulk de NiO, la carga de níquel debe ser superior al 15% másico. Por otro lado, Salagre y col. (Salagre, P. y col., 1996) observaron las líneas de difracción de baja intensidad del NiO en muestras de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con contenidos de Ni mayores al 26,6% másico. Es por ello que debido a la baja carga de níquel, no podemos observar la fase cristalina correspondiente al óxido de níquel.

Para las muestras de Pd, 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 3) los valores obtenidos se presentan en la Tabla 5.3.

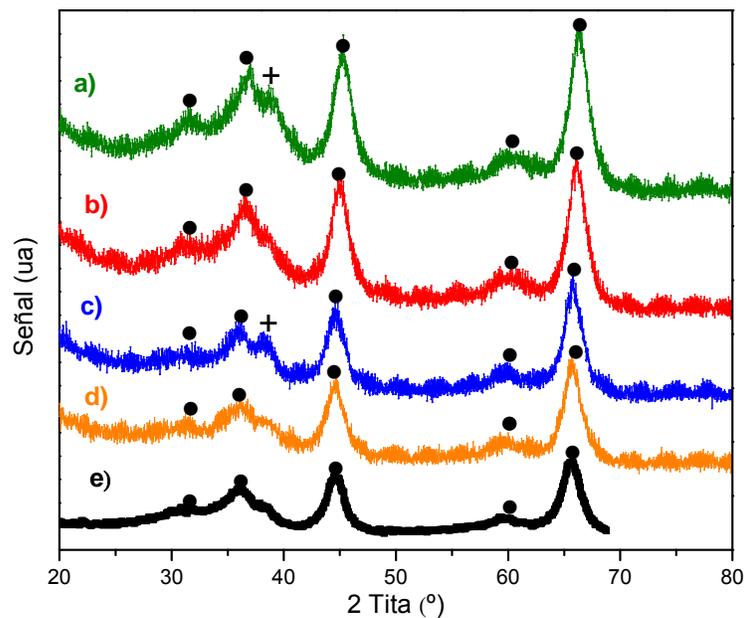
**Tabla 5.3.** Tamaño de partícula ( $d$ ) estimado mediante la ecuación de Debye-Scherrer

<i>Catalizador</i>	<i>Especie</i>	$2\theta$ (grados)	$\theta$ (radianes)	$\Delta(2\theta)$ (radianes)	$\cos\theta$	$d$ (Å)
<b>PdN1</b>	Pd <sup>0</sup>	39,80	0,347	0,021	0,940	72
<b>PdCl1</b>	Pd <sup>0</sup>	39,80	0,347	0,014	0,940	105

#### 5.2.4.2. Resultados DRX de los catalizadores soportados sobre Composites

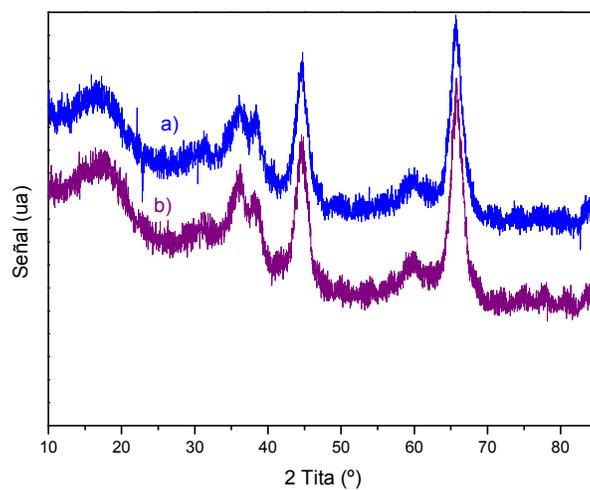
En las experiencias donde se analizaron los metales soportados sobre Composites (UTAL y BTAL) se utilizó una velocidad de barrido de 0,25 grado/min. En los catalizadores compuestos, se impregnó con solución de PdCl<sub>2</sub> un área de 2 cm<sup>2</sup> y un 1 mm de espesor, luego se redujeron siguiendo las condiciones de la reacción e inmediatamente se analizaron.

En la Figura 5.9 se presentan los difractogramas obtenidos para los soportes BTAL, UTAL y de los catalizadores reducidos obtenidos a partir de los mismos 0,3Pd/BTAL y 0,3Pd/UTAL. En esta Figura se puede observar que en los materiales compuestos solo se observa la estructura correspondiente a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual constituye la fase inorgánica de los materiales compuestos, mientras que para la fase orgánica no se aprecia ninguna señal. En los difractogramas de los catalizadores 0,3Pd/BTAL y 0,3Pd/UTAL se puede observar a  $2\theta=39,9^\circ$  el pico correspondiente a la fase cristalina Pd (111) del paladio metálico, las señales de menor intensidad correspondientes a las demás estructuras no se logran apreciar, posiblemente debido al solapamiento de estas señales con los las señales de gran intensidad de la alúmina.



**Figura 5.9.** Difractogramas de Rayos X de los catalizadores de Pd soportados sobre Composites y soportes: (a) 0.3Pd/UTAL, (b) UTAL, (c) 0.3Pd/BTAL, (d) BTAL y (e)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. •  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y + Pd.

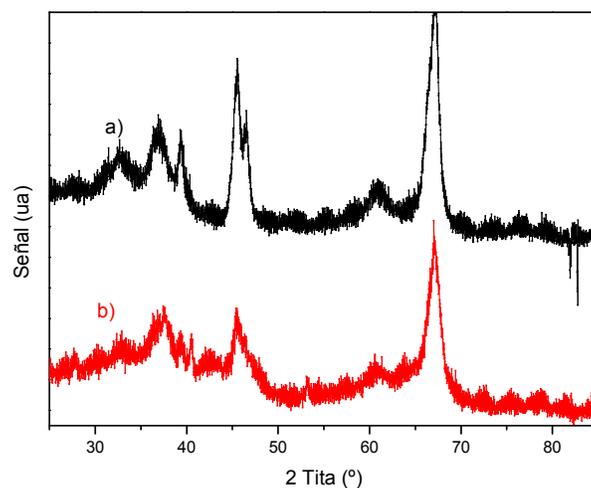
En la Figura 5.10. se muestran los difractogramas del catalizador 0,3Pd/BTAL sin y con pretratamiento previo de reducción a 200 °C por 40 min en flujo de hidrógeno. En esta Figura se observan fundamentalmente los picos característicos de la alúmina, y el pico a  $2\theta=39,9^\circ$  correspondiente a la fase cristalina Pd (111) del paladio metálico.



**Figura 5.10.** Difractogramas de Rayos X de los catalizadores de Pd soportados BTAL sin y con reducción a 200 °C (a) 0.3Pd/BTAL y (b) 0.3Pd/BTAL-200.

#### 5.2.4.3. Resultados DRX de los catalizadores comerciales

En la Figura 5.11. se muestran los difractogramas de los catalizadores comerciales LD265 y ENG (ENGELHARD). En ambos casos se observan los picos de difracción característicos de la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 5.11.** Difractogramas de Rayos X de catalizadores comerciales de Pd: (a) LD265 y (b) ENG.

#### 5.2.5. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una de las técnicas más empleadas para la caracterización de catalizadores. Esta permite obtener información valiosa sobre la naturaleza de las especies metálicas presentes en el catalizador.

En todos los casos la energía de enlace utilizada como referencia fue la señal del C 1s 284.6 eV. Como existe interferencia entre las energías de enlace 2p del Al y 4f<sub>7/2</sub> del Pt, se siguió la posición del pico 4d<sub>5/2</sub> de este elemento. Para el Pd se siguió la posición del pico 3d<sub>5/2</sub> y para el Ni la posición del pico 2p<sub>3/2</sub>.

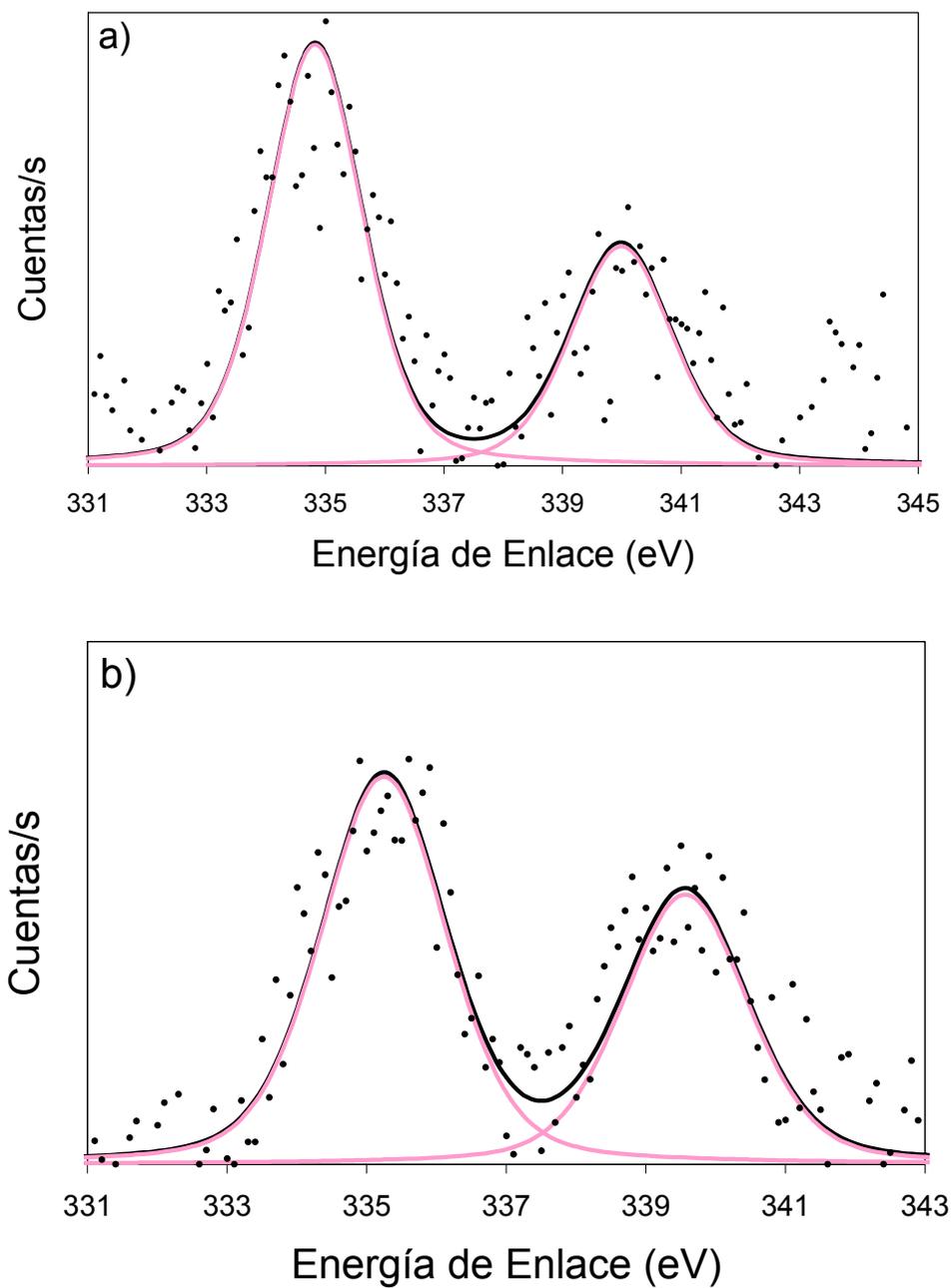
##### *5.2.5.1. Resultados de XPS de los catalizadores soportados sobre alúmina*

En esta sección se presentan todos los resultados obtenidos por XPS de los catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina.

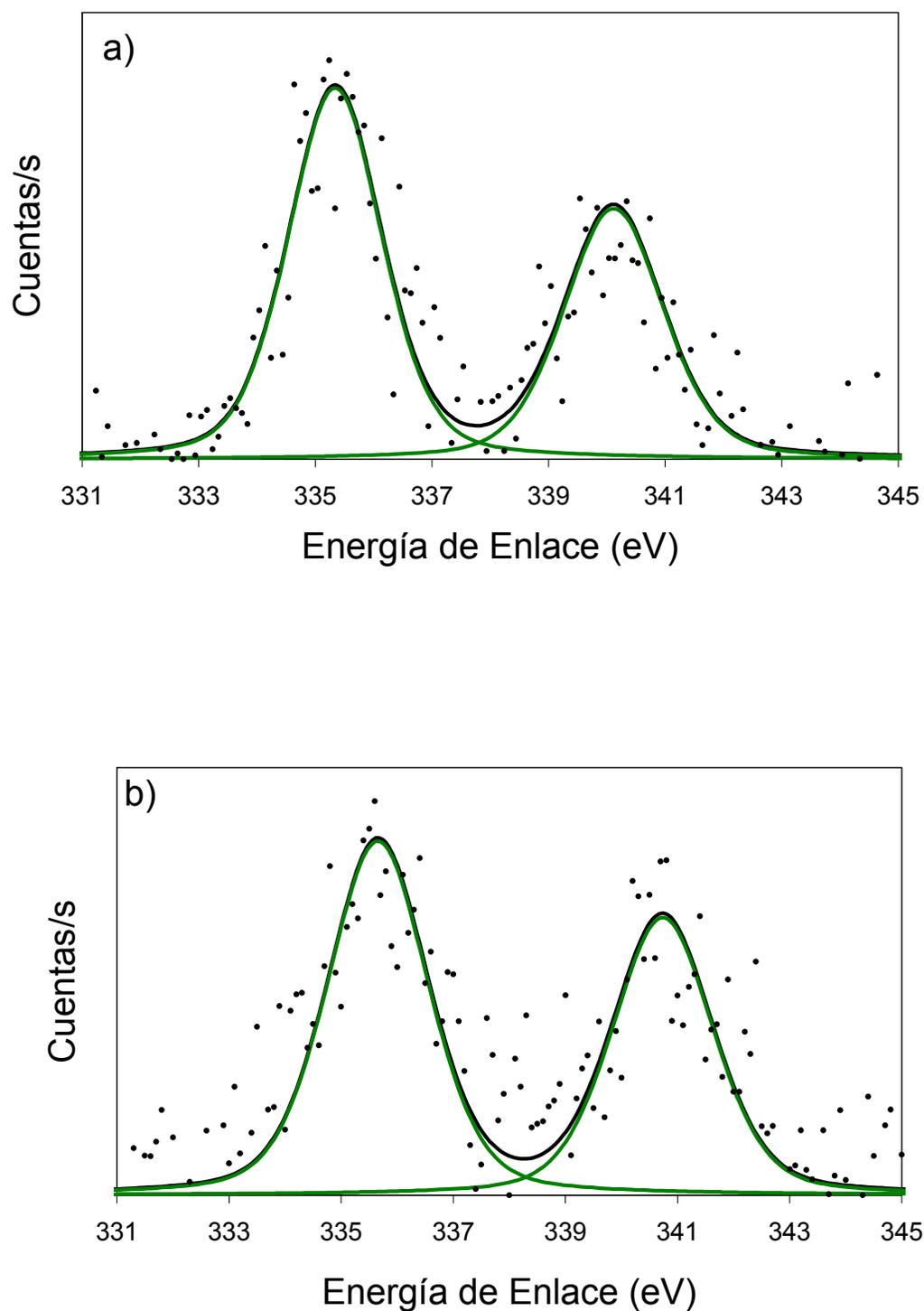
#### 5.2.5.1.1. Catalizadores Monometálicos de Pd

Para los catalizadores de Pd, preparados a partir de ambos precursores ( $\text{PdCl}_2$  y  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ), se obtuvieron los espectros de XPS para las muestras con y sin el tratamiento térmico de calcinación en aire a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h. Los espectros obtenidos por XPS de la BE del Pd  $3d_{5/2}$  para el catalizador PdN1 calcinado y sin calcinar reducidos a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se muestran en las Figura 5.12.(a) y (b), respectivamente. Los espectros del catalizador monometálico de Pd de precursor clorado sin calcinar (PdCl1-SC) y calcinado (PdCl1) ambos reducidos a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se presentan en las Figuras 5.13. (a) y (b) respectivamente.

Como se puede observar en la Figura 5.12. los catalizadores preparados a partir de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  calcinados y sin calcinar, reducidos a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (PdN1-400 y PdN1-SC-400), presentan cada uno una única BE del Pd  $3d_{5/2}$ : a 334,8 y 335,1 eV, respectivamente, que pueden ser asignados según los datos bibliográficos disponibles, a  $\text{Pd}^0$  (Bodnar Z. y col., 1993; NIST, 2007). Para la muestra PdN1-SC-400, el  $\text{Pd}^0$  detectado por XPS posiblemente proviene de la descomposición de PdO presente en la muestra sin calcinar, lo que podría ocurrir debido al alto vacío utilizado en las experiencias de XPS (Gaspar A. B. y col., 2009; Bozon-Verduraz F. y col., 1987).



**Figura 5.12.** Resultados de XPS del Pd 3d<sub>5/2</sub> 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 400 °C (a) calcinado PdN1-400, (b) sin calcinar PdN1-SC-400.



**Figura 5.13.** Resultados de XPS del Pd 3d<sub>5/2</sub> de los catalizadores Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de PdCl<sub>2</sub>, reducidos a 400 °C (a) calcinado PdCl1-400, (b) sin calcinar PdCl1-SC-400.

Los catalizadores preparados a partir de  $\text{PdCl}_2$ , sometidos al tratamiento térmico de calcinación y reducidos a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , PdCl1-400, presentaron un valor de BE del Pd  $3d_{5/2}$  de 335,6 eV. Para el catalizador sin calcinar y reducido a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (PdCl1-SC-400) la BE fue 335,8 eV. Estos valores de energía de enlace se corresponden con la presencia de especies electrodeficientes de Pd ( $\text{Pd}^{\delta+}$  o  $\text{Pd}^{n+}$ ) originadas por la presencia de cloruros sobre la superficie del catalizador (Figoli N. S. y col., 1995; Seoane X. L. y col., 1992; Pawelec B. y col., 2005). En los resultados se puede observar que el Pd se encuentra ligeramente electrodeficiente. Posiblemente la electrodeficiencia del Pd se debe a la presencia de especies superficiales no reducidas de la especie  $\text{Pd}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$  o a la aparición de una nueva especie superficial formada durante el proceso de reducción:  $\text{Pd}^{n+}\dots\text{H}^{(1-n)+}\dots\text{Cl}^-$  (Figoli N. S. y col., 1995; Seoane X. L. y col., 1992).

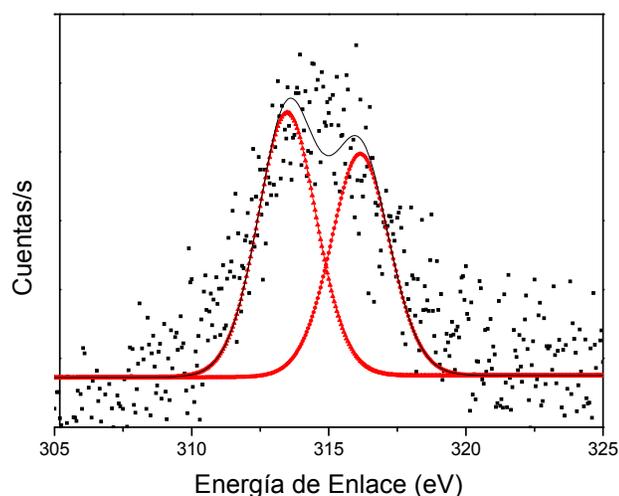
En las Figuras 5.12.y 5.13 presentadas se observa el doblete correspondiente al Pd  $3d_{3/2}$ .

Para las muestras preparadas con precursor cloruro, los espectros de XPS obtenidos muestran un pico a c.a. 198,5 eV que corresponde a Cl  $2p_{3/2}$ . Este pico puede ser asociado a especies cloruro (NIST, 2007) que no fueron eliminadas luego de los pretratamientos aplicados.

#### 5.2.5.1.2. Catalizadores Monometálicos de Pt

En los catalizadores monometálicos de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se analizó la región de BE correspondiente al Pt  $4d_{5/2}$  en lugar de la de mayor intensidad que es la del Pt  $4f_{7/2}$  debido al solapamiento de esta última con la señal 2p del aluminio, presente en el soporte. El espectro XPS del catalizador calcinado y reducido a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (PtCl1-400) se presenta en la Figura 5.14; el mismo fue deconvolucionado, observándose dos señales: a 313,5 eV (54% at/at) y 316,7 eV (46% at/at) que pueden ser atribuidas respectivamente a  $\text{Pt}^0$  y a especies complejas de  $\text{Pt}^{\delta+}$

estabilizadas por Cl<sup>-</sup> que se formaron durante el tratamiento de calcinación (Serrano-Ruiz J. C. y col., 2006).



**Figura 5.14.** Resultados XPS de los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. catalizador calcinado y reducido PtCl1-400.

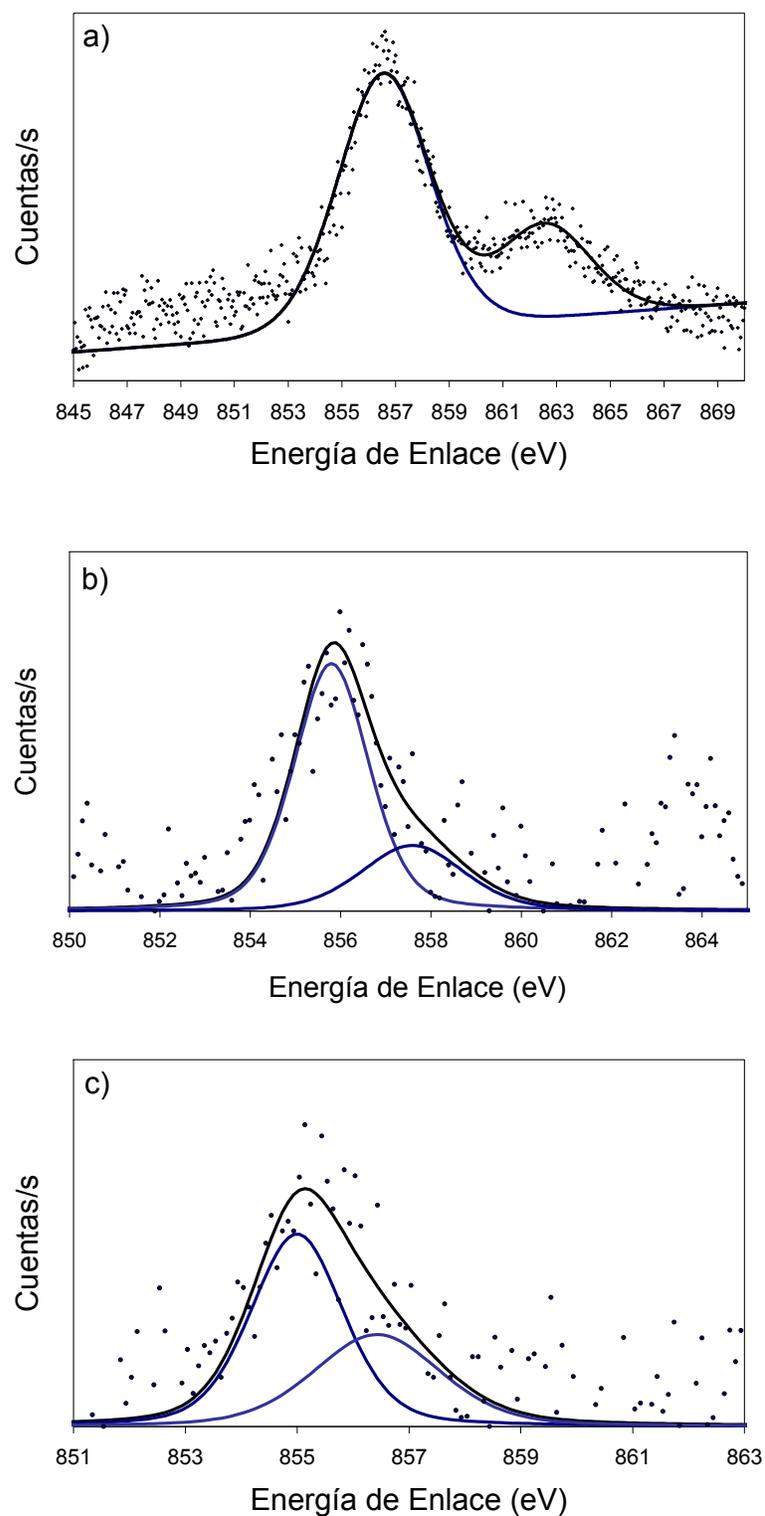
El espectro de XPS obtenido para la muestra PtCl1-400 muestra un pico a c.a. 198,5 eV que corresponde a Cl 2p<sub>3/2</sub>. Este pico puede ser asociado a especies cloruro (NIST, 2007) que no fueron eliminadas luego de los tratamientos de calcinación y reducción.

#### 5.2.5.1.3. Catalizadores Monometálicos de Ni

En los catalizadores monometálicos de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se analizó la región de BE correspondiente al Ni 2p<sub>3/2</sub>. En la Figura 5.15.(a), (b) y (c) se muestran los resultados XPS para los catalizadores monometálicos de níquel preparados a partir del precursor NiCl<sub>2</sub>, con carga de 4 y 11 %w/w (NiCl4 y NiCl11) como así también para el preparado a partir de precursor nitrato, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> con 4% w/w (NiN4). Todas estas muestras se analizaron luego de ser calcinadas y reducidas a 400 °C.

En la Figura 5.15. se puede observar que el catalizador NiCl4-400 presenta un único pico para un valor de BE de 856,2 eV. Por otro lado los catalizadores NiCl11-400 y NiN4-400 presentan dos picos, en el rango de BE de 855-857,6 eV. Estos máximos pueden ser asignados a la presencia de especies electro-deficientes de Ni<sup>2+</sup> asociadas, según la bibliografía disponible, a especies de níquel interactuando fuertemente con la alúmina (NIST, 2007; Wagner C. D. y col., 1978; Castaño P. y col., 2007), sugiriendo algunos autores la presencia de especies del tipo NiO • x(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), con 0 ≤ x ≤ 1 (Salagre P. y col., 1996). Estas especies habrían sido formadas durante los pretratamientos térmicos. Los espectros obtenidos para el catalizador NiCl4-400 también presentó el pico satélite de NiO a 862,6 eV (Castaño P. y col., 2007; Salagre P. y col., 1996) observado en la Figura 5.15.(a) y que aparece como consecuencia de una excitación multielectrónica.

El espectro de XPS obtenido para las muestras con precursor clorado mostraron además un pico a c.a. 198,5 eV que corresponde a Cl 2p<sub>3/2</sub>, asociado a especies cloruro (NIST, 2007) que no fueron eliminadas luego de los tratamientos de calcinación y reducción.



**Figura 5.15.** Espectros XPS de los catalizadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de precursor cloruro y nitrato calcinado y reducido (a) NiCl<sub>4</sub>-400, (b) NiCl<sub>11</sub>-400 y (c) NiN<sub>4</sub>-400.

A continuación en la Tabla 5.3. se presenta un resumen de los resultados obtenidos por XPS para los catalizadores metálicos soportados sobre Alúmina.

**Tabla 5.3.** Resultados XPS de los catalizadores metálicos soportados sobre alúmina.

Catalizador	Elemento	Orbital	BE (eV)	FWHM (eV)	Cl/M (at/at)
PdCl1-SC-400	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,8 (100%)	2,12	1,34
PdN1-SC-400	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,1 (100%)	1,00	-
PdCl1-400	Pd	3d <sub>5/2</sub>	335,6 (100%)	1,90	0,74
PdN1-400	Pd	3d <sub>5/2</sub>	334,8 (100%)	1,9	-
PtCl1-400	Pt	4d <sub>5/2</sub>	313,5 (54%)	2,50	0,96
			316,7 (46%)	2,50	
NiCl4-400	Ni	2p <sub>3/2</sub>	856,2 (100%)		1,99
NiCl11-400	Ni	2p <sub>3/2</sub>	855,0 (79%)	1,91	
			857,6 (21%)	2,60	
NiN4-400	Ni	2p <sub>5/2</sub>	855,0 (68%)	1,95	-
			856,5 (32%)	2,67	

#### 5.2.5.2. Resultados de XPS de los catalizadores soportados sobre Composite.

Cuando el soporte fue el material compuesto Composite se utilizó como referencia la BE del C 1s igual a 284,6 eV. En esta sección se expondrán los resultados de XPS obtenidos para los catalizadores monometálicos de Pd soportados sobre ambas variedades de soportes Composites (BTAL y UTAL) sin reducir y reducidos a 200 °C.

En la Figura 5.16.(a) y (b) se muestran los resultados de los catalizadores 0,3 % Pd sin reducir, denominados 0,3Pd/BTAL y 0,3Pd/UTAL respectivamente. En la Figura 5.17.(a) y (b) se muestran los resultados de los mismos reducidos en flujo de hidrógeno 1 h a 200 °C (0,3Pd/BTAL-200 y 0,3Pd/UTAL-200). Los valores de BE del Pd que se reportan, corresponden al orbital 3d<sub>5/2</sub>.

Como se ve en la Figura 5.16.(a) el catalizador 0,3Pd/BTAL sin reducir presentó dos valores de BE, el menor de 335,6 eV puede ser asignado a la especie PdO formada durante la etapa de secado durante la preparación del catalizador y otra señal de BE a 337,7 eV que puede deberse a la presencia de PdCl<sub>2</sub> (NIST, 2007; La Surface).

La muestra 0,3Pd/UTAL sin reducir (Figura 5.16.(b)) 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 que se emplean durante la técnica XPS. Este fenómeno de reducción de metal también fue reportado por Gaspar y Dieguez (Gaspar A. B. y Dieguez L. C., 2000) 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 a 337,7 eV se puede deber a la presencia sobre la superficie de PdCl<sub>2</sub>.

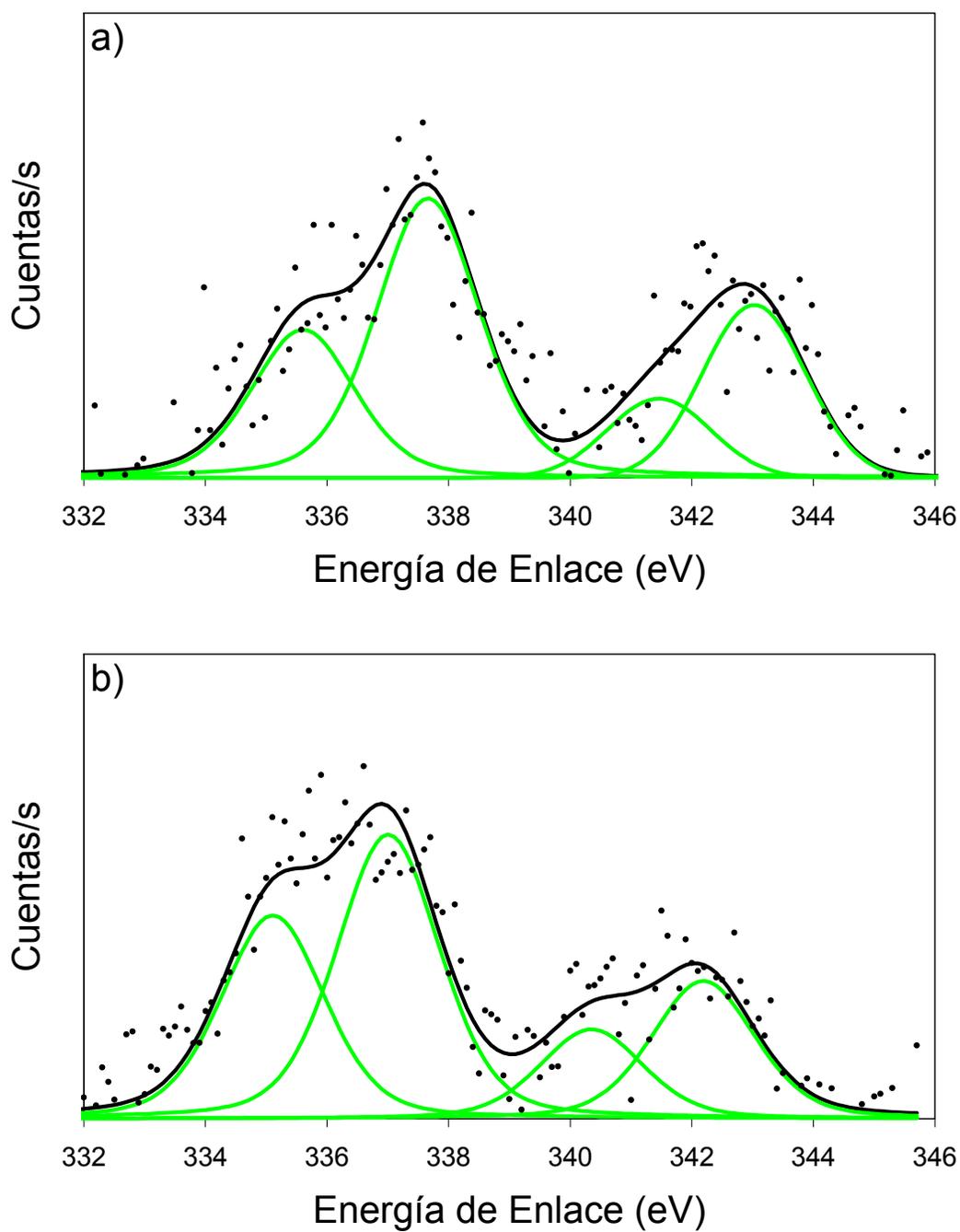
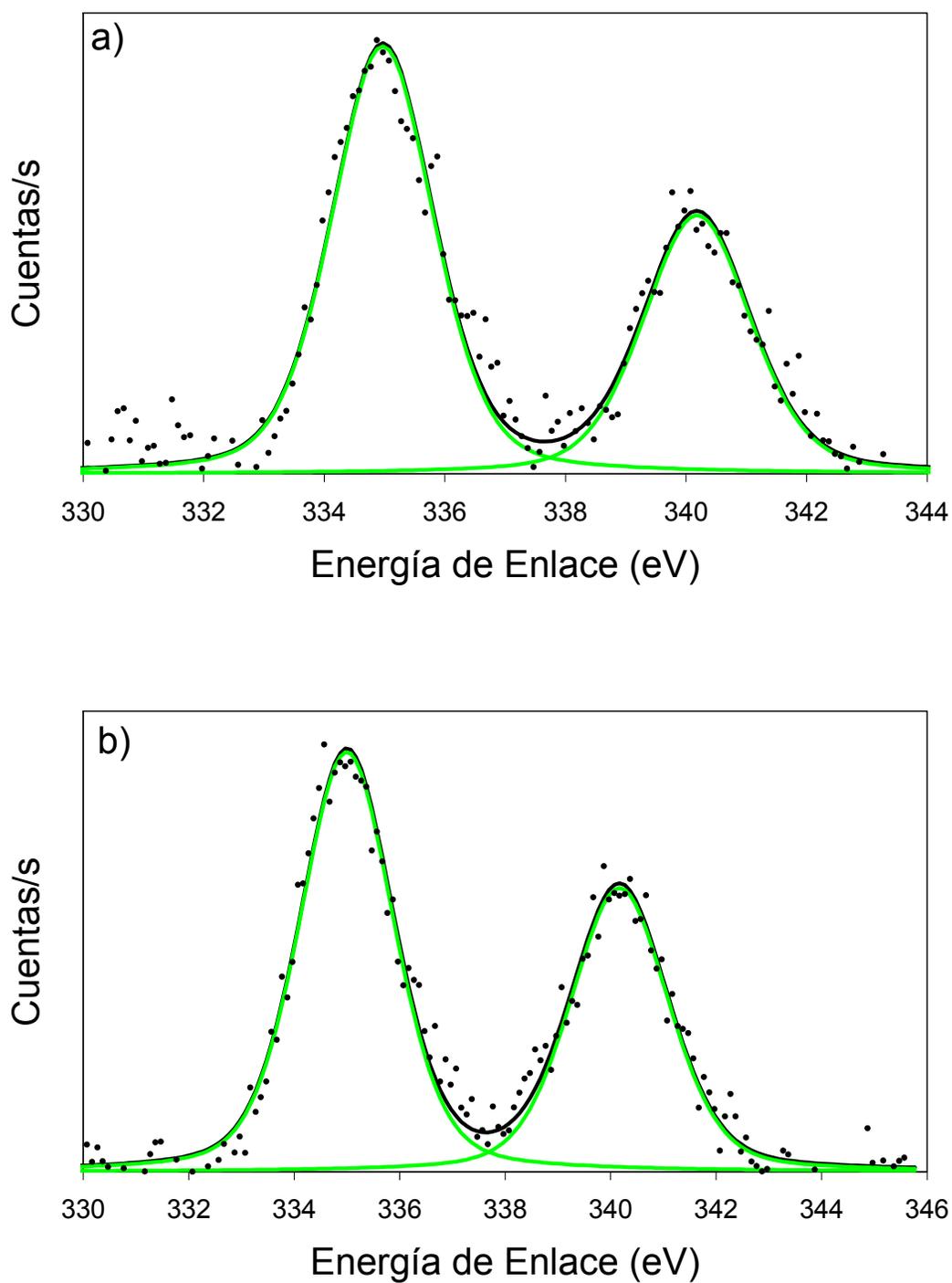


Figura 5.16. Resultados XPS de los catalizadores sin reducir. (a) 0,3Pd/BTAL y (b) 0,3Pd/UTAL.



**Figura 5.17.** Resultados XPS de los catalizadores reducidos a 200 °C. (a) 0,3Pd/BTAL-200 y (b) 0,3Pd/UTAL-200.

Los mismos catalizadores Pd soportados sobre Composite y reducidos 1h a 200 °C, como puede observarse en la Figura 5.17., presentaron una sola especie cuyo valor de BE fue de 335,0 eV y puede asignarse a Pd<sup>0</sup> (NIST, 2007).

En ambas Figuras 5.16 y 5.17 se observa el doblete correspondiente al Pd 3d<sub>3/2</sub> para todas las especies presentes.

En la Tabla 5.4. se presentan los resultados obtenidos por XPS para los catalizadores soportados sobre Composite.

**Tabla 5.4.** Resultados XPS de BE del Pd 3d<sub>5/2</sub> y relaciones atómicas obtenidas para los catalizadores monometálicos de Pd soportados sobre Composite.

Catalizador	BE (eV)	FWHM (eV)	Cl/Pd (at/at)	Al/Pd (at/at)	Al/O (at/at)	N/Pd (at/at)
0,3Pd/BTAL-SR	335,6 (34%)	2	1,95	-	-	-
	337,7 (66%)	2				
0,3Pd/UTAL-SR	335,1 (42%)	2	2,15	4,32	0,29	2,35
	337,7 (58%)	2				
0,3Pd/BTAL-200	335,0 (100%)	2	-	5,95	0,37	-
0,3Pd/UTAL-200	335,0 (100%)	2,1	-	5,30	0,40	0,72

#### 5.2.6. Resistencia mecánica de los Catalizadores

Los valores de resistencia a la compresión diametral (SD) y longitudinal (SL) de los diferentes soportes se presentan en la Tabla 5.5.

**Tabla 5.5.** Resultados de los ensayos de Compresión

Catalizador	Resistencia Diametral (SD) [Kg/cm <sup>2</sup> ]	Resistencia Longitudinal (SL) [Kg/cm <sup>2</sup> ]
<b>0,3Pd/BTAL</b>	392 ± 57	4708 ± 690
<b>0,3Pd/UTAL</b>	348 ± 41	3741 ± 900
<b>0,3Pd/Al</b>	<100	703 ± 199
<b>0,3Pd/α-Al</b>	282 ± 43	2053 ± 398

En esta tabla se puede observar que los soportes Composites son los que poseen las mejores cualidades de resistencia mecánica longitudinal (SL) y diametral (SD), aun superior a la de la  $\alpha$ -alúmina, la cual es conocida por su elevada resistencia mecánica.

#### 5.2.7. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico muestra la dependencia de la pérdida de masa de una muestra con la temperatura. Los experimentos fueron llevados a cabo en un instrumento TA 2950. La muestra catalítica fue calentada en un flujo de aire con un caudal de 40 mL. min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta 900 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C. min<sup>-1</sup>.

La Figura 5.18. muestra los resultados TGA de los monómeros puros polimerizados (TEG, BGMA y UDMA), de los polímeros puros (BGMA-TEG y UDMA-TEG) y de los soportes Composite (BTAL y UTAL).

Con respecto a los polímeros obtenidos a partir de los monómeros puros, TEG tuvo menos resistencia a la degradación térmica que UDMA y BGMA, siendo este último el más resistente. La prueba para los polímeros obtenidos de la mezcla de los monómeros sin agregar el material inorgánico muestra que se descomponen térmicamente en rango de temperaturas similares a las de los monómeros mezclados. Las tres muestras de los monómeros polimerizados muestran una pérdida total de masa que comienza a 607 °C. En el caso de los materiales compuestos UDMA-TEG y BGMA-TEG (copolimerizado sin la adhesión del material inorgánico) el rango de descomposición térmica se localiza en una posición intermedia con respecto a la temperatura de descomposición de los monómeros puros polimerizados.

Comparando los resultados de los materiales Composites UTAL y BTAL en la Figura 5.18 se puede ver que este último presenta temperaturas de degradación ligeramente superiores a su par. Ambos materiales presentan similares perfiles de degradación que los observados en

los copolímeros homólogos sin carga inorgánica hasta los 400 °C. En los materiales compuestos se puede apreciar que a partir de los 517 °C no se observan grandes cambios en la pérdida de peso mientras que a los 900 °C se obtuvo un peso constante próximo al 44,5% en peso, valor que corresponde a la masa de la alúmina en el material.

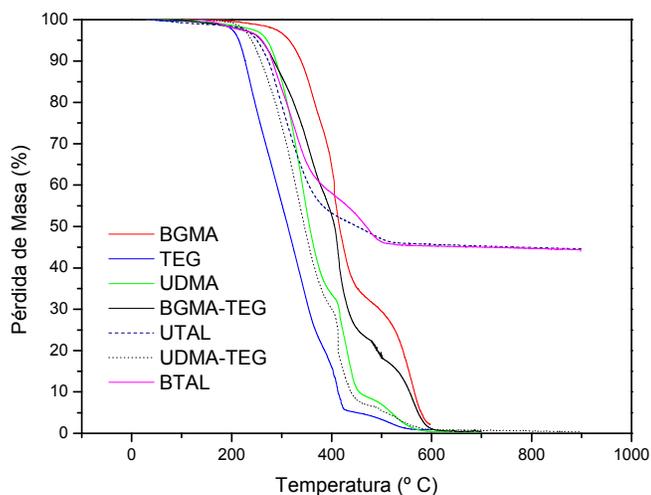


Figura 5.18. Resultados del análisis termogravimétrico.

Los resultados TGA demuestran que los soportes composite pueden resistir temperaturas de hasta 250 °C en atmósfera oxidante. A mayores temperaturas sus matrices poliméricas se descomponen.

### **5.3. Caracterización por imágenes de los catalizadores**

#### **5.3.1. Caracterización óptica con lupa de los catalizadores en pellets**

El espesor de la capa superficial de paladio fue determinado ópticamente con la ayuda de micrografías de la sección transversal de los catalizadores. Estas micrografías fueron obtenidas con un Microscopio Microwatcher VS-30H Mitsubishi y una impresora video color

Sony. El espesor de la capa superficial de paladio fue medido con una precisión de 0,01 mm. Las muestras para microscopía fueron primero encapsuladas con una resina termoplástica, luego el disco de resina fue pulido con papel de lija en orden decreciente de rugosidad (números 500, 1000, 2000) para exponer la sección transversal de las partículas de los catalizadores. Finalmente se usó un papel de lija número 2500 para un pulido fino. Las fotografías de los catalizadores se tomaron usando lentes de aumento 2.5x, 5x y 10x con el microscopio óptico.

En las Figuras 5.19. y 5.20. se muestran las imágenes obtenidas de los catalizadores composite 0.3Pd/UTAL y 0.3Pd/BTAL, respectivamente. Mientras que en las Figuras 5.21. y 5.22. se muestran las imágenes de los catalizadores comerciales LD265 y ENG, respectivamente. Todos los catalizadores fueron previamente reducidos durante 1 h en flujo de H<sub>2</sub> a 200 °C.

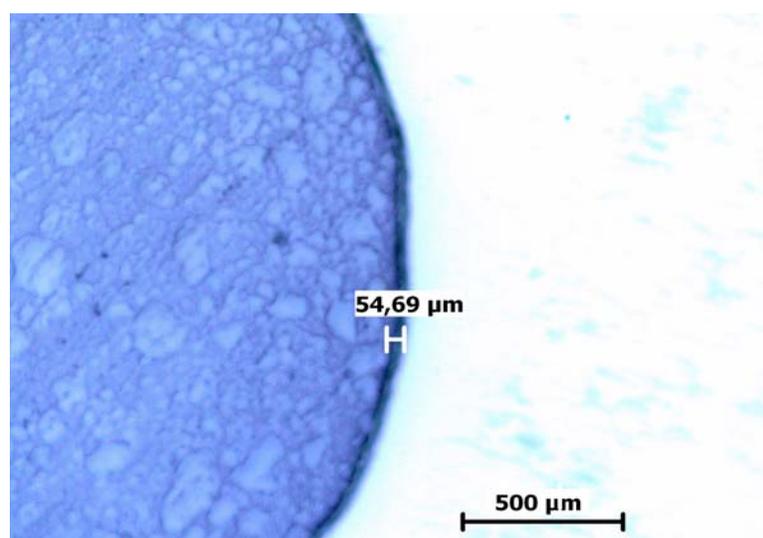
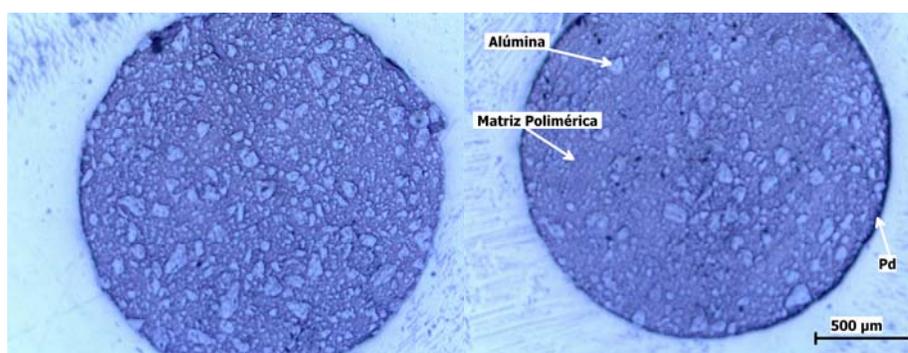


Figura 5.19. Fotografías de catalizador 0.3Pd/UTAL reducido a 200 °C.

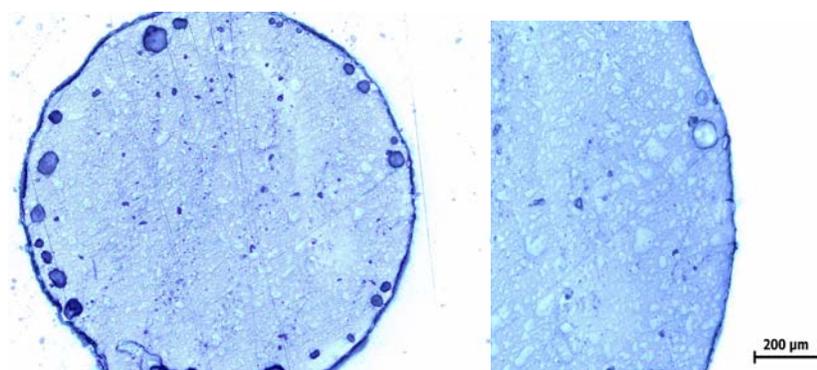


Figura 5.20. Fotografía de catalizador 0.3Pd/BTAL reducido a 200 °C.

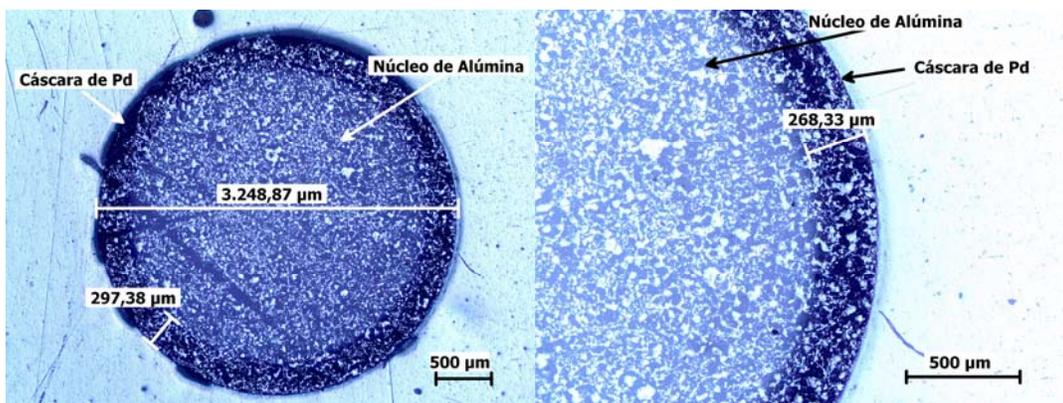


Figura 5.21. Fotografía de catalizador LD265 reducido a 200 °C.

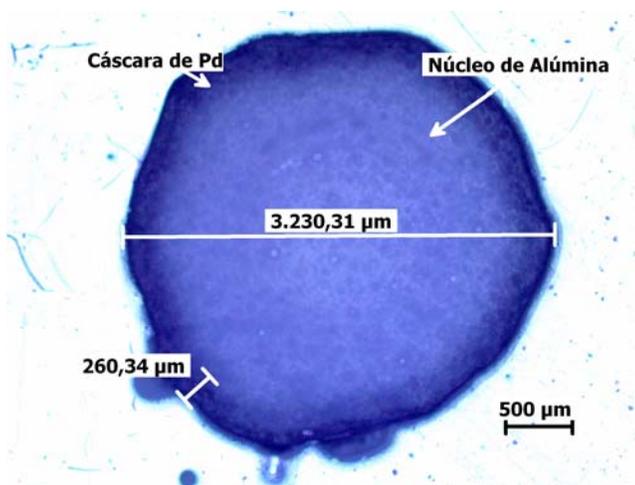


Figura 5.22. Fotografía de catalizador ENG reducido a 200 °C.

Los espesores determinados por Microscopía Óptica fueron: 54,69  $\mu\text{m}$  y 122,82  $\mu\text{m}$  para los catalizadores Composites 0.3Pd/UTAL y 0.3Pd/BTAL, respectivamente, y 268,33  $\mu\text{m}$  y 260,34  $\mu\text{m}$  para los catalizadores comerciales LD265 y ENGELHARD, respectivamente. Al observar las imágenes obtenidas de los catalizadores se puede concluir que el espesor de la región externa, que se corresponde con el metal activo, es mucho menor y más uniforme en los catalizadores preparados sobre los soportes Composite con respecto a los catalizadores comerciales. También se observa claramente la estructura heterogénea de los soportes Composite (partículas inorgánicas rodeadas de material polimérico).

### 5.3.2. Caracterización por SEM

Las mediciones microscópicas electrónicas de barrido (SEM) fueron realizadas en un equipo JEOL JSM-35C equipada con un sistema de dispersión de energía (EDAX) que permite llevar a cabo un análisis químico elemental con una micro haz de Rayos X. Esta técnica es generalmente conocida como Microanálisis por Rayos X por sonda de electrones (EPMA). Antes de las mediciones microscópicas, los pellets de los catalizadores fueron recubiertos con una capa de carbón por deposición al vacío. La velocidad de barrido fue 0,02 mm min<sup>-1</sup> y el voltaje de aceleración del haz del electrón fue 20 kV.

Los catalizadores monometálicos de baja carga de paladio, tanto los comerciales como los soportados sobre Composites y alúmina, fueron sometidos a la observación de su superficie utilizando la técnica SEM. Casi todas las figuras que se muestran fueron obtenidas utilizando el detector en modalidad back scattering por ser el método más adecuado para la identificación de paladio en los soportes Composite. Esto se debe a la mayor densidad electrónica de los materiales inorgánicos (paladio y alúmina) con respecto a los polímeros orgánicos.

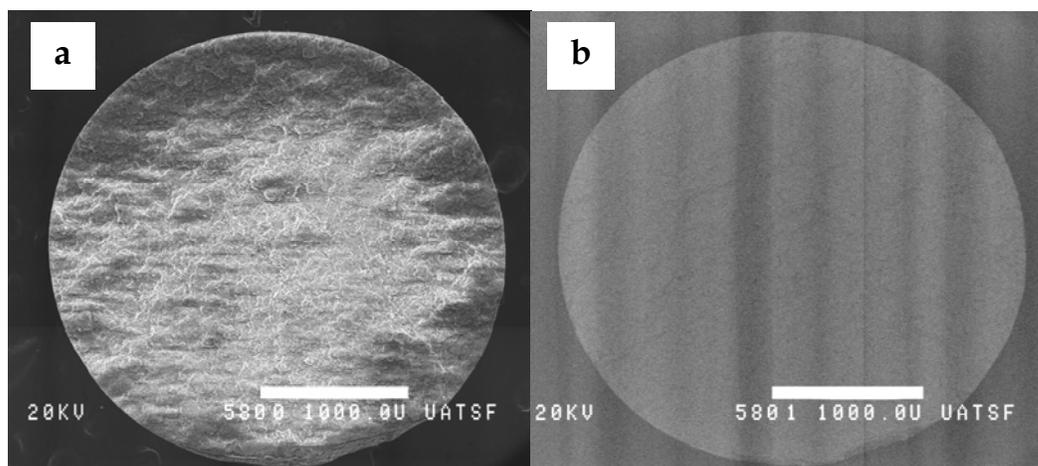
A continuación las Figuras 5.23 a 5.27. muestran las imágenes de la sección transversal de los catalizadores, reducidos a 200 °C, obtenidas por la técnica SEM. En las Figuras 5.23 y 5.24. que corresponden a los catalizadores comerciales ENG y LD265 respectivamente, resulta imposible distinguir el contraste entre el metal activo y la alúmina.

En la Figura 5.25 se muestran fotografías de la sección transversal del catalizador 0.3Pd/BTAL, obtenidas a distintas escalas. En este caso, en las figuras con mayor aumento se puede distinguir el Pd depositado externamente, como así también la composición y la estructura física del soporte Composite BTAL. Las partículas claras corresponden a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las zonas oscuras al material polimérico. En esta figura se puede observar que la fase polimérica tiene una función aglutinante, rodeando a la fase inorgánica confiriéndole dureza

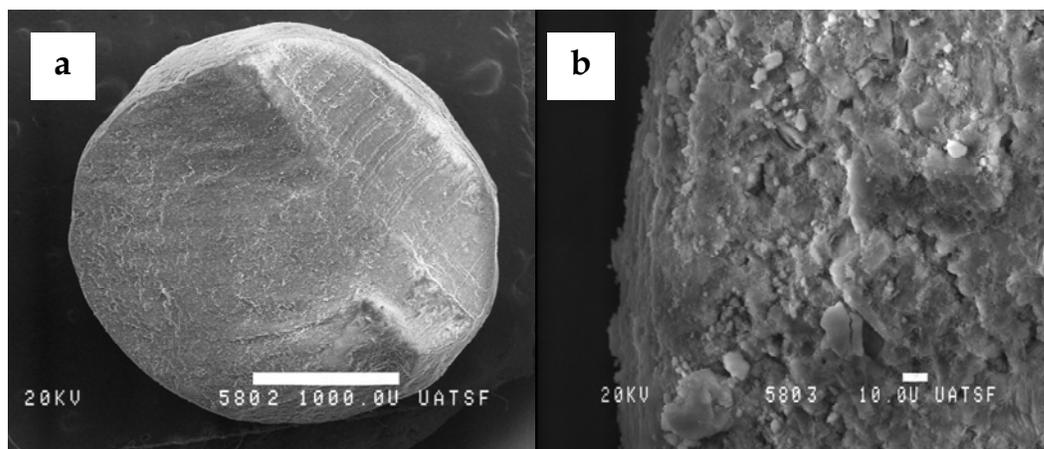
a la estructura del soporte. La Figura 5.26. muestra la sección transversal del catalizador 0.3Pd/UTAL tomadas con distintas lentes. En las fotografías tomadas con mayor aumento, al igual que para el catalizador 0.3Pd/BTAL, se pueden distinguir claramente el Pd depositado a nivel superficial, y las dos fases inorgánica y orgánica del soporte UTAL. En las imágenes con mayor aumento de ambos catalizadores Composites se pueden distinguir las tres fases: paladio (bien externo), alúmina y polímero.

El espesor promedio de la zona egg-shell fue determinado por EPMA : 90 y 60  $\mu\text{m}$  para 0.3Pd/BTAL y 0.3Pd/UTAL respectivamente.

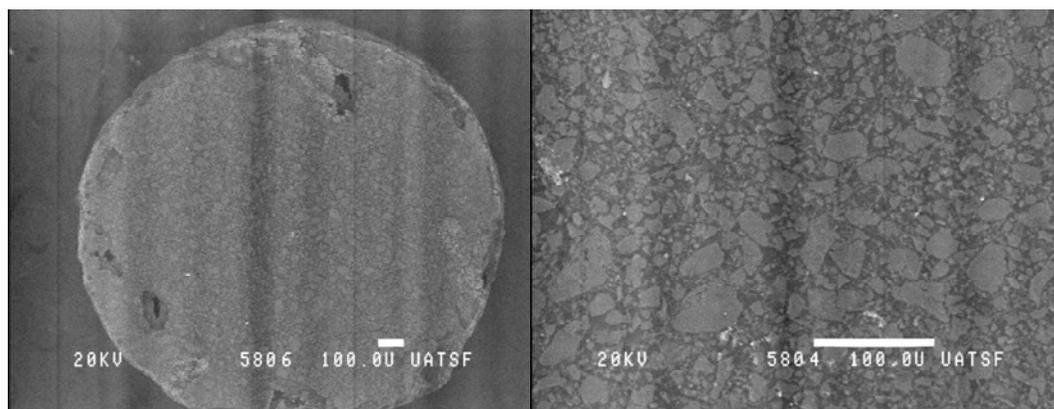
La Figura 5.27. muestra la imagen obtenida por SEM para el catalizador 0.3Pd/Al; en la misma no se observa un contraste o diferencia de color entre el metal activo y el soporte, por lo que no se puede distinguir el lugar donde está ubicado el metal.



**Figura 5.23.** Imagen SEM de la sección transversal del catalizador comercial ENG (a) utilizando analizador secundario (b) utilizando analizador Back Scattering.



**Figura 5.24.** Imagen SEM de la sección transversal del catalizador comercial LD265(a) utilizando analizador secundario (b) utilizando analizador Back Scatering.



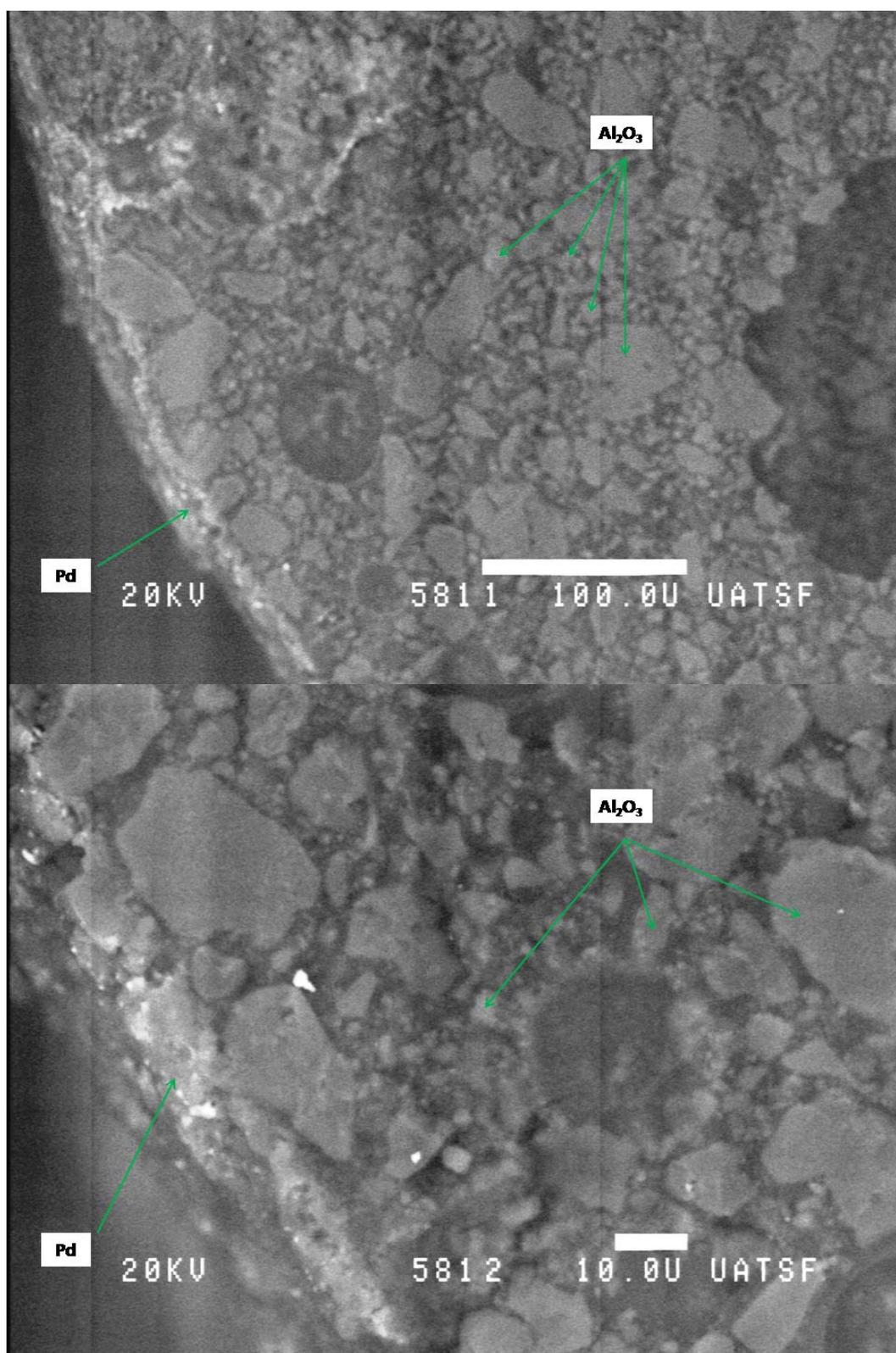


Figura 5.25. Imágenes SEM de la sección transversal del catalizador comercial 0.3Pd/BTAL utilizando analizador Back Scatering.



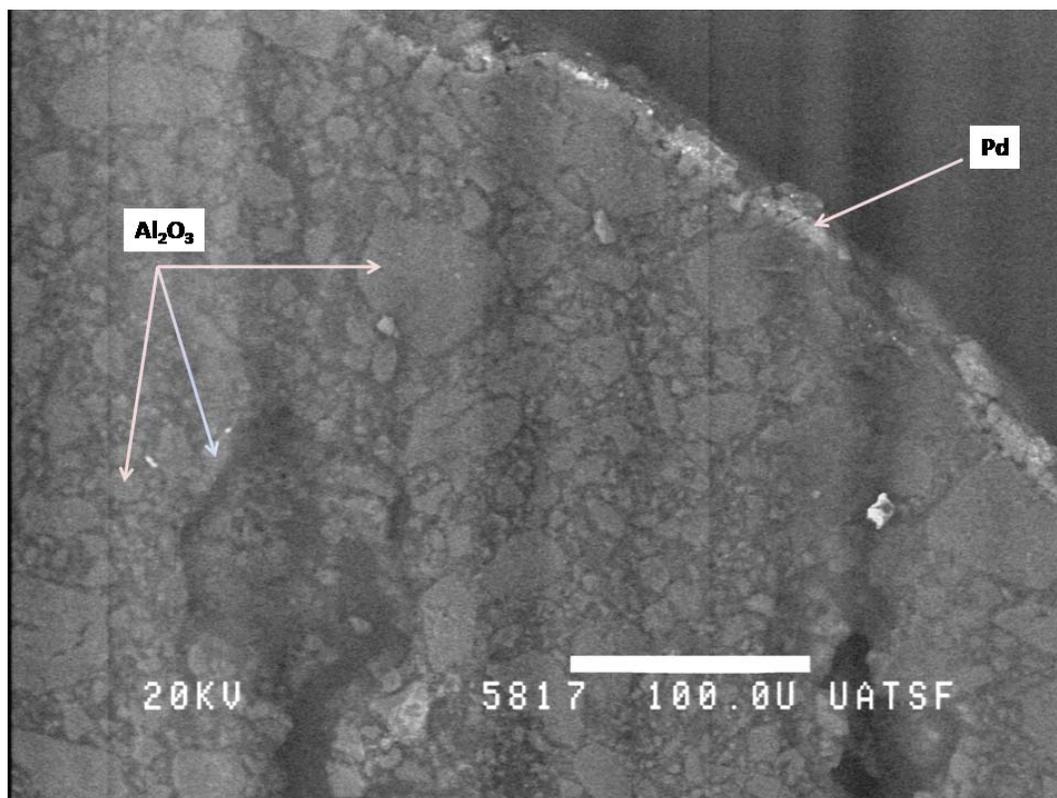


Figura 5.26. Imágenes SEM de la sección transversal del catalizador comercial 0.3Pd/UTAL utilizando el analizador Back Scatering.

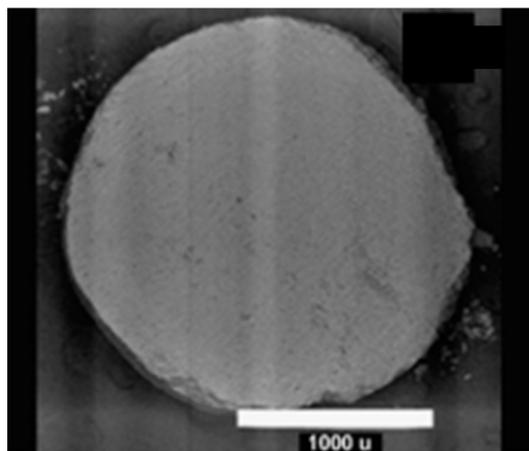


Figura 5.27. Imagen SEM de la sección transversal del catalizador comercial 0.3Pd/Al utilizando analizador Back Scatering.

## **5.4. Resultados y Discusión Catalizadores Monometálicos**

### *5.4.1. Resultados y Discusión Caracterización de Catalizadores Monometálicos*

#### *5.4.1.1. Catalizadores Monometálicos soportados sobre Alúmina.*

La superficie específica BET de los catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina, con baja carga metálica (1% w/w), es similar a la del soporte fresco.

De los valores obtenidos de dispersión se puede observar que los catalizadores calcinados de Pd preparados a partir de precursor cloruro presentan mayores valores de dispersión metálica que los preparados a partir de precursor nitrato, obteniéndose así tamaños de partículas menores. La diferencia en los valores de dispersión se debe a la formación, en las muestras preparadas a partir de PdCl<sub>2</sub>, de especies superficiales del tipo 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 (Monteiro R. S. y col., 2001). Los valores de dispersión de los catalizadores preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> calcinados son mayores a las dispersiones de los mismos sin calcinar, lo cual es atribuible a la formación de especies Pd<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub> durante la etapa de calcinación, por lo que esta etapa, para el catalizador de Pd preparado con precursor clorado, cumple un rol fundamental en la estabilización y dispersión de las partículas metálicas en la superficie del catalizador. Los resultados de dispersión para estos catalizadores no muestran notables diferencias al reducirse a 200 o 400 °C.

Los catalizadores de Pt sobre alúmina preparados a partir de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> presentaron elevados valores de dispersión atribuible a la formación de especies superficiales de oxiclорuros de platino Pt<sup>IV</sup>O<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> durante el secado y/o la calcinación de la muestra aún mayores que las obtenidas con Pd. Para el caso de los catalizadores de Pt algunos autores encontraron que la temperatura de secado es suficiente para permitir la formación de

especies de oxiclورو de platino sobre la superficie del soporte (Hurst N. W. y col., 1982; Badano J. M., 2009).

Para los catalizadores de Ni al 4% w/w soportados sobre alúmina, no se detectó un consumo de hidrógeno tal que permita determinar la dispersión metálica. Mientras que el que presenta una carga metálica de Ni al 11% w/w sin calcinar o calcinado presentó dispersiones muy bajas (ca. 1%).

De los resultados de reducción a temperatura programada (RTP) se puede concluir que para el caso del catalizador calcinado PdN1 se observa a 17°C la reducción total de la especie PdO y la formación de la fase  $\beta$ -hidruro de paladio, y a 62°C, el pico en sentido inverso sugiere la eliminación de esta fase  $\beta$ -HPd. Por otro lado, en el catalizador calcinado PdCl1 se observa además la presencia de otros picos de reducción a mayor temperatura que el correspondiente al PdO. Estos picos a mayor temperatura (105 °C) se asignan a la reducción de especies  $Pd_xCl_yO_z$  u otras con mayor dificultad para la reducción. Este comportamiento también fue reportado por varios autores que encontraron la mayor dificultad de reducción de los catalizadores de paladio preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> debido a la presencia de especies  $Pd_xCl_yO_z$  sobre la superficie de catalizadores con respecto a los preparados a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> donde la única especie a reducir es PdO (A. C. y Assaf J. M., 2005; Roth D. y col., 2000). Los catalizadores de precursor cloruro de paladio sin calcinar presentaron dos picos de reducción a altas temperaturas: a 109 °C atribuible a la reducción de especies  $Pd_xCl_yO_z$  y a 190°C debido a la reducción de PdCl<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>.

En el perfil de RTP del catalizador PtCl1 se observó un único pico a 232 °C que correspondería a la reducción de diversas especies PtO<sub>2</sub> junto con otras especies electrodeficientes de platino Pt <sup>$\delta$ +</sup> (Pt(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> o PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>) formadas en los procesos de secado o calcinación durante la preparación del catalizador.

Los perfiles RTP de los catalizadores preparados con precursores clorados y nitrogenados de Ni indican diferente proporción de especies: mayor proporción de NiO interactuando fuertemente con la alúmina (entre 450 y 620 °C) en los primeros, mientras que en los preparados a partir de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hay fundamentalmente especies de aluminato de níquel (750 °C) cuya formación se ve favorecida por la ausencia de Cl<sup>-</sup>.

Con respecto a los resultados del análisis por difracción de rayos X, para los catalizadores PdCl<sub>1</sub> y PdN<sub>1</sub>, que fueron previamente calcinados y reducidos a 400 °C, solo se pudo observar la presencia de la fase (111), no lográndose apreciar en los resultados ninguna otra fase. La detección únicamente de esta fase puede deberse al bajo contenido metálico del catalizador y al tamaño de partícula de Pd lo que ocasiona trabajar en el límite de detección de la técnica.

Debido a la baja carga de níquel y de platino en los catalizadores preparados, no se pudo observar la fase cristalina correspondiente al óxido de níquel, ni tampoco las estructuras cristalinas de (111) o (200) del Pt<sup>0</sup>, ni de la especie PtO<sub>2</sub>, posiblemente debido a la presencia de partículas muy pequeñas por debajo del límite de sensibilidad de la técnica.

Los resultados obtenidos a través de la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), como ya se mencionó brindan información valiosa sobre el estado electrónico de los metales en la superficie del catalizador. Los catalizadores preparados a partir de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> calcinados y sin calcinar, reducidos a 400 °C, presentaron sobre la superficie Pd<sup>0</sup>, en concordancia con lo encontrado por RTP para estas muestra. A partir del análisis de esta técnica se determinó que para el caso de los catalizadores de Pd preparados a partir de PdCl<sub>2</sub> y reducidos a 400 °C, sobre la superficie del catalizador calcinado o no, se encuentran presentes diferentes especies electrodeficientes de Pd (Pd<sup>δ+</sup>). La electrodeficiencia del Pd sobre la superficie de los catalizadores se encuentra íntimamente vinculada con la presencia de cloro en el catalizador, se debe posiblemente a la formación de especies de oxiclورو de

Pd no reducidas formadas durante el proceso de calcinación (Gaspar A. B. y Dieguez L. C., 2000) o debido a la presencia de especies de Pd no reducidas estabilizadas por la cercanía de átomos de Cl (Gaspar A. B. y col., 2008; Bozon-Verduraz F. y col., 1987; Fígoli N. S. y col., 1995). Resultados similares fueron encontrados por RTP para las muestras PdCl<sub>1</sub> calcinadas y sin calcinar.

En el caso de los catalizadores de Pt los resultados de la técnica de XPS determinaron la presencia de Pt<sup>0</sup> como también de especies de Pt electrodeficientes (Pt<sup>δ+</sup>) estabilizadas por Cl- que se formaron durante el tratamiento de calcinación. Estos resultados concuerdan con lo encontrado por RTP.

De acuerdo con la bibliografía la electrodeficiencia de Pd y Pt estaría entre 0 y 2 (NIST, 2007).

Los XPS de los catalizadores preparados con precursores de níquel indicarían la presencia de diferentes especies electrodeficientes de Ni<sup>2+</sup> interactuando fuertemente con la alúmina.

#### 5.4.1.2. Catalizadores Monometálicos soportados sobre Composites.

Los catalizadores Composite presentan muy baja S<sub>BET</sub> la que es originada por la forma de preparación de estos materiales.

La dispersión determinada para los catalizadores Composite es baja, menor al 5%.

En los difractogramas de los catalizadores 0.3Pd/BTAL y 0.3Pd/UTAL se puede observar a  $2\theta=39,9^\circ$  el pico correspondiente a la fase cristalina Pd (111) del paladio metálico, las señales de menor intensidad correspondientes a las demás estructuras no se logran apreciar, posiblemente debido al solapamiento de estas señales con los las señales de gran intensidad de la alúmina.

Según la técnica de XPS del catalizador Pd/BTAL sin reducir presentó especies PdO y PdCl<sub>2</sub>, mientras que Pd/UTAL sin reducir presentó Pd<sup>0</sup> (posiblemente formadas durante las medidas de XPS por el alto vacío aplicado) y PdCl<sub>2</sub>. Los espectros de XPS de ambos Composites luego de ser reducidos a 200 °C sugieren únicamente la presencia de Pd<sup>0</sup> a nivel superficial.

Los resultados de las imágenes obtenidas por SEM y lupa demuestran claramente que los catalizadores soportados sobre composites en pellets poseen un film metálico de mucho menor espesor que los que se pueden obtener sobre otros soportes usando el mismo método de preparación. Comparando los catalizadores Composite 0,3Pd/BTAL y 0,3Pd/UTAL con los comerciales se puede observar que el espesor del film metálico es mucho menor.

#### 5.4.2. Resultados y Discusión Evaluación Catalítica de Catalizadores Monometálicos

Las condiciones de operación para el estudio de la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno se adoptaron teniendo en cuenta por un lado la información disponible sobre las reacciones de hidrogenación en general y también la específica de 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.

Las velocidades de reacción iniciales de estireno ( $r_{ES}^0$ ) fueron calculadas como la tangente a tiempo cero de la curvas de conversión de estireno en función del tiempo. De esta forma la velocidad inicial de reacción es expresada en unidades de moles de estireno/ litros tiempo.

Las condiciones empleadas para la hidrogenación de estireno en esta serie de catalizadores fueron:

Presión de H<sub>2</sub> = 20 Bar

Temperatura de reacción = 60 °C

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

Concentración de veneno (tiofeno) = 600 ppm

Las experiencias realizadas con veneno tuvieron como objetivo evaluar las propiedades de sulfurresistencia de los catalizadores. Como ya se explicó en capítulos anteriores 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 (Tarbuck T. L. y col., 1998; Netzer F. P. y col., 1988). De la búsqueda bibliográfica se observó que el tiofeno es uno de los compuestos más abundantes presentes en las corrientes de hidrocarburos utilizados como combustibles y en procesos petroquímicos, por eso fue el seleccionado como agente envenenante para las experiencias.

Para asegurar el resultado de las discusiones, todas las experiencias catalíticas fueron repetidas. Durante el análisis cromatográfico de las muestras no se observó la aparición de productos provenientes de la posible hidrogenación de los anillos aromáticos como tampoco de reacciones de hidrogenólisis, tanto del solvente, de los reactivos o productos.

#### 5.4.2.1. *Catalizadores Monometálicos soportados sobre Alúmina.*

El objetivo de las experiencias utilizando los catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina en forma de pellets son las de verificar, en condiciones experimentales

similares a las utilizadas en los procesos industriales de hidrogenación, qué metal presenta la mejor performance en condiciones libres de veneno y en presencia de tiofeno. Se pretende también comparar la velocidad de reacción y la resistencia al tiofeno de estos catalizadores con la de los preparados con los soportes Composites. Por último a partir de estos catalizadores monometálicos se prepararon catalizadores bimetálicos, para comparar velocidad de reacción y sulforresistencia respecto de los monometálicos cuyos resultados se presentan en el Capítulo 6.

En la Figura 5.28. y Figura 5.29. se presentan los resultados obtenidos en las experiencias catalíticas para los catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina en ausencia y presencia de veneno, tiofeno, respectivamente. Esta serie de catalizadores monometálicos fue preparada de manera de obtener una carga metálica del 1 %w/w para Pt y Pd y mayor contenido metálico en el caso del catalizador de níquel. Con respecto a los tratamientos térmicos, en esta serie los catalizadores fueron todos secados 1 h a 100 °C, calcinados 3 h a 550 °C y reducidos 1 h en flujo de H<sub>2</sub> a 400 °C.

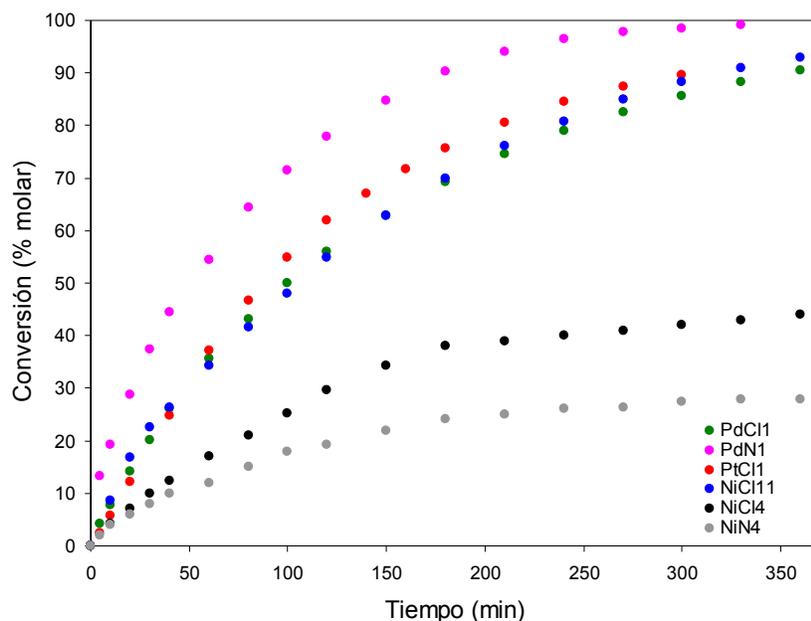


Figura 5.28. Conversión total de estireno en función del tiempo para los catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina en la experiencia sin veneno.

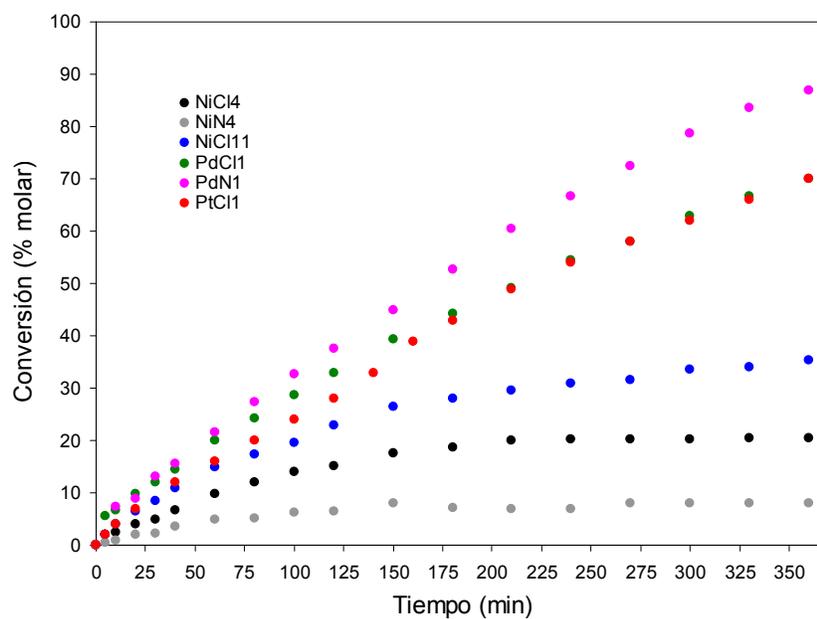


Figura 5.29. Conversión total de estireno en función del tiempo para los catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina en la experiencia con veneno.

De los resultados presentados en la Figura 5.28. se puede observar que los catalizadores que poseen mayor velocidad de reacción son los de Pd y Pt, los que fueron preparados con baja carga metálica de Pd o Pt (1 % másico). Para el caso del níquel se necesitaron concentraciones de metal muy superiores a las utilizadas en los otros metales (11 % másico de Ni) para alcanzar valores similares de velocidades de reacción del estireno. Comparando las muestras de igual contenido metálico de Ni, se puede observar que el catalizador NiCl<sub>4</sub> (preparado a partir de precursor cloruro) es más activo que el NiN<sub>4</sub> (obtenido a partir de precursor nitrato). Mientras que el catalizador de paladio preparado con precursor nitrato presenta mayor velocidad de reacción de estireno. El orden de las velocidades de reacción obtenidas en las condiciones libre de veneno fueron: PdN<sub>1</sub>>PtCl<sub>1</sub> ≥ PdCl<sub>1</sub> ≥ NiCl<sub>11</sub> ≥ NiCl<sub>4</sub> ≥ NiN<sub>4</sub>.

En la Figura 5.29. se puede apreciar que todos los catalizadores presentaron menores velocidades de reacción en las evaluaciones catalíticas con tiofeno. Los catalizadores de Pd y Pt son lo que mantuvieron mayores niveles de conversión en función del tiempo ante la presencia de tiofeno, mientras que los de níquel con baja concentración metálica fueron los menos activos. El orden de las velocidades de reacción obtenidas en las condiciones de presencia de tiofeno fueron: PdN<sub>1</sub>> PdCl<sub>1</sub> ≥ PtCl<sub>1</sub> > NiCl<sub>11</sub> > NiCl<sub>4</sub> > NiN<sub>4</sub>.

A partir de las curvas presentadas en las Figuras 5.28. y 5.29. se estimaron las velocidades iniciales de reacción del estireno,  $r_{ES}^0$ . En la Tabla 5.6. se presentan los valores de la velocidad inicial de hidrogenación de estireno  $r_{ES}^0$  asumiendo una cinética de primer orden respecto del estireno, en las condiciones de reacción libre de veneno ( $r_{sv}^0$ ) y en presencia de tiofeno ( $r_{cv}^0$ ). 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 poder comparar la sulforresistencia entre los catalizadores se determinó la fracción de sitios envenenados ( $\alpha$ ):

$$\alpha = 1 - r_{cv}^0 / r_{sv}^0$$

estos valores también se presenta en la Tabla 5.6.

**Tabla 5.6.** Velocidades iniciales de reacción en ausencia ( $r_{sv}^0$ ) y presencia de tiofeno ( $r_{cv}^0$ ), y fracción de sitios envenenados ( $\alpha$ )

Catalizador	Experiencias sin veneno		Experiencias con veneno		$\alpha$
	$r_{sv}^0$ [mol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	$r_{cv}^0$ [mol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	R <sup>2</sup>	
<b>PdCl1</b>	0,234	0,99	0,114	0,98	0,51
<b>PdN1</b>	0,548	0,98	0,127	0,99	0,76
<b>PtCl1</b>	0,234	0,99	0,104	0,99	0,55
<b>NiCl11</b>	0,214	0,98	0,073	0,98	0,66
<b>NiCl4</b>	0,104	0,99	0,048	0,98	0,53
<b>NiN4</b>	0,083	0,98	0,025	0,98	0,69

Para todos los catalizadores estudiados se observa una disminución de la velocidad inicial de reacción en las experiencias con veneno con respecto a las sin veneno, esto confirma la naturaleza envenenante del tiofeno sobre los metales utilizados para la hidrogenación de estireno. En base a los valores de  $r_{sv}^0$ ,  $r_{cv}^0$  y  $\alpha$  presentados en la Tabla 5.6. se observa que el catalizador PdN1 fue el que presentó mayor velocidad de reacción en las condiciones sin y con presencia de veneno, pero se puede ver que es el catalizador que mayor cantidad de sitios envenenados presentó. Se puede también observar que el más sulforresistente es el catalizador de Pd preparado a partir de precursor cloruro, seguido por el catalizador NiCl4 y PtCl1.

#### 5.4.2.2. Catalizadores Monometálicos soportados sobre Composites

Los catalizadores de Pd elaborados con los soportes Composite BTAL y UTAL, al 0,3 % másico de paladio (0,3Pd/BTAL y 0,3Pd/UTAL respectivamente), fueron evaluados catalíticamente sobre la reacción de hidrogenación de estireno. Se estudió para ambos

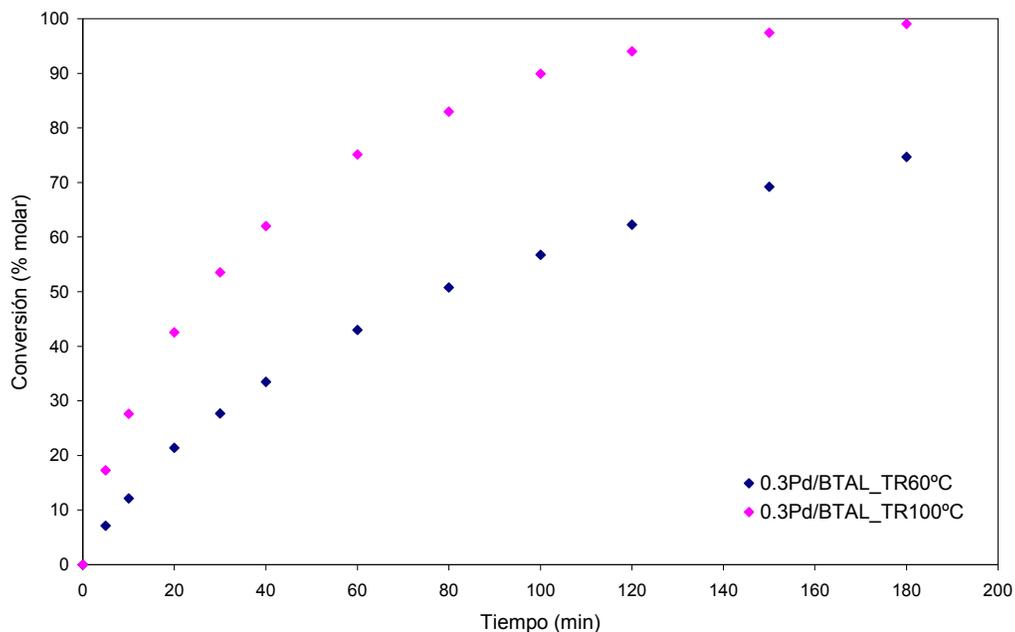
catalizadores el efecto de la temperatura de reacción, como así también el de la temperatura de pretratamiento con hidrógeno.

Luego en las condiciones más favorables se realizó una comparación de la performance de los catalizadores de Pd elaborados para la tesis (catalizadores de Pd soportados sobre alúmina CK300 y soportes Composite BTAL y UTAL) y catalizadores comerciales (Catalizadores Axens LD265 0,3 % Pd y ENGELHARD 0,5% Pd).

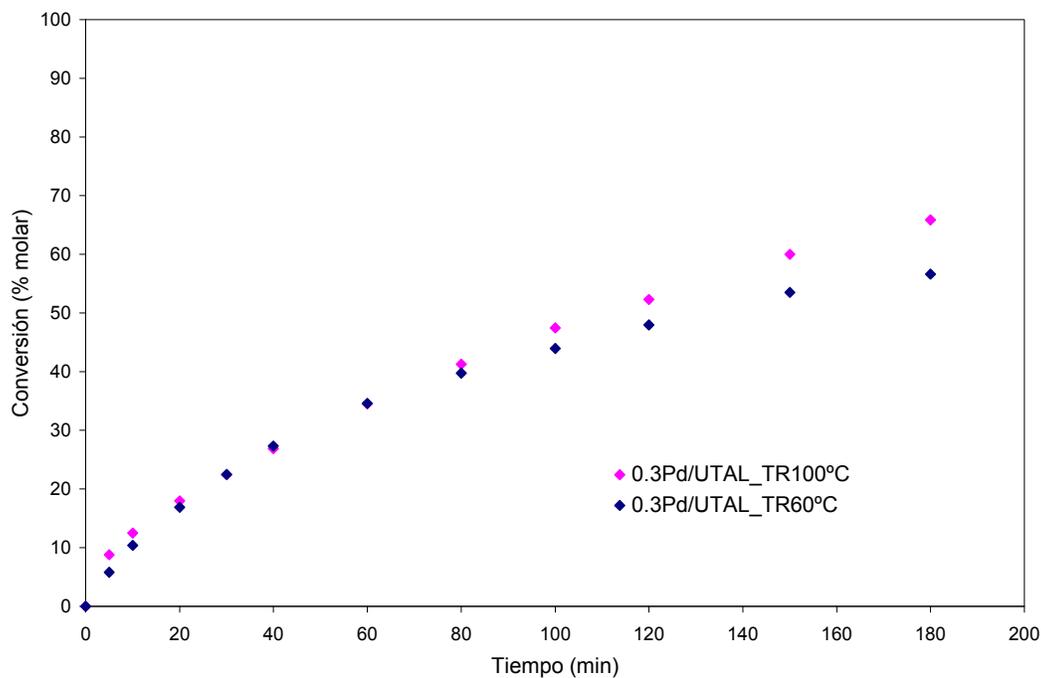
También se investigó la posibilidad de reutilización de los catalizadores Composite, siendo los resultados comparados con los obtenidos con los catalizadores comerciales.

#### 5.4.2.2.1 Efecto de la Temperatura de Reacción

Se estudió el efecto de variar la temperatura de reacción, sobre la conversión total para los catalizadores monometálicos de paladio soportados sobre Composites (0,3Pd/BTAL y 0,3Pd/UTAL) cuyas sales precursoras fueron cloruro de paladio. Las temperaturas de reacción evaluadas fueron 60 y 100 °C; los resultados catalíticos se presentan en las Figuras 5.30. y 5.31. para los soportes BTAL y UTAL, respectivamente. En las Figuras se puede observar que el catalizador 0.3Pd/BTAL es mucho más sensible a la temperatura de reacción que el 0.3Pd/UTAL.



**Figura 5.30.** Efecto de la temperatura de reacción. Conversión total de estireno en función del tiempo para el catalizador monometálico de Pd soportado sobre BTAL.

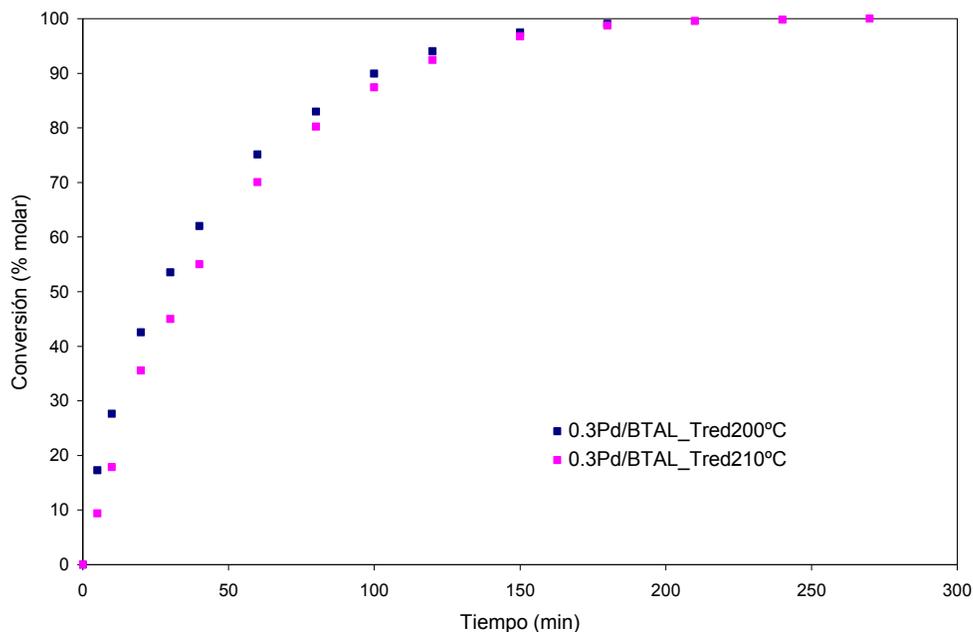


**Figura 5.31.** Efecto de la temperatura de reacción. Conversión total de estireno en función del tiempo para el catalizador monometálico de Pd soportado sobre UTAL.

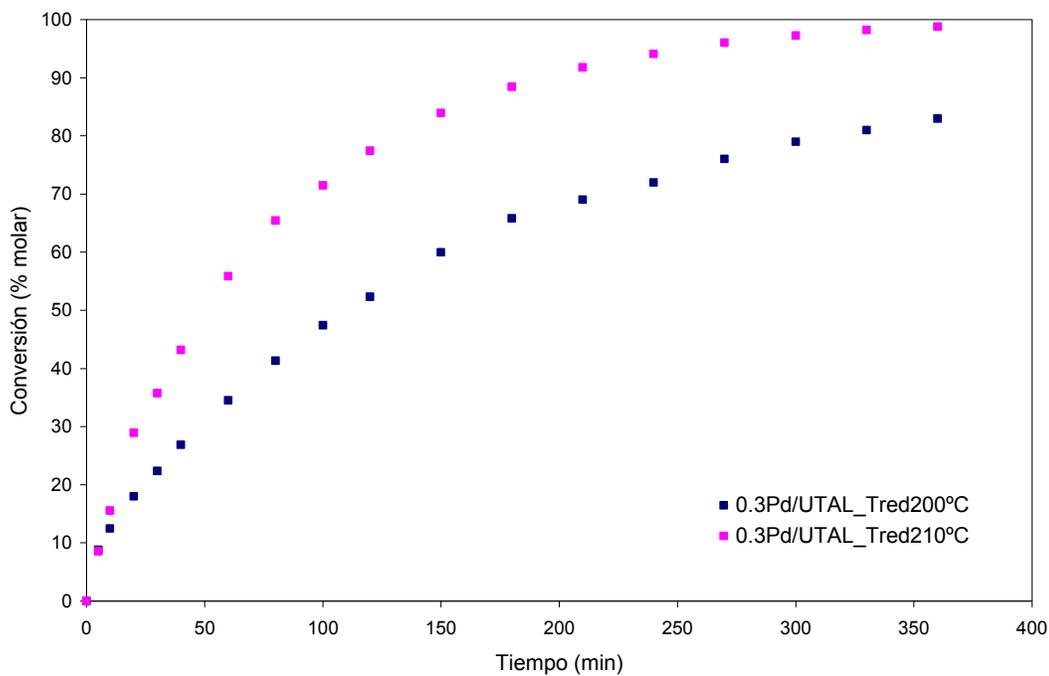
La reacción de hidrogenación de estireno es exotérmica, por lo tanto desde el punto de vista termodinámico el aumento de la temperatura de reacción no favorecería el proceso. Dado que se observa para ambos sistemas catalíticos que el aumento de la temperatura de reacción, aumenta la velocidad de reacción del reactivo, podemos concluir que a nivel experimental conviene realizar la hidrogenación del estireno a altas temperaturas, en especial para 0.3Pd/BTAL.

#### 5.4.2.2.2. Efecto de las Temperatura de Pretratamiento

Se estudió el efecto de la temperatura de pretratamiento con hidrógeno, sobre la conversión total para los catalizadores monometálicos de paladio soportados sobre Composites (0,3Pd/BTAL y 0,3Pd/UTAL). Las temperaturas de reducción seleccionadas fueron 200 y 210 ° C, mientras que la temperatura de reacción adoptada fue 100 °C. En las Figuras 5.32. y 5.33. se observa que el aumento de la temperatura de reducción también tiene un efecto favorable sobre la actividad catalítica, en especial para el catalizador 0,3Pd/UTAL.



**Figura 5.32.** Efecto de la temperatura de reducción. Conversión total de estireno en función del tiempo para el catalizador monometálico de Pd soportado sobre BTAL.



**Figura 5.33.** Efecto de la temperatura de reducción. Conversión total de estireno en función del tiempo para el catalizador monometálico de Pd soportado sobre UTAL.

Por los resultados experimentales obtenidos se seleccionó como temperatura de pretratamiento con hidrógeno 210 °C para la reducción de los catalizadores monometálicos preparados usando los soportes Composites y 100 °C como temperatura de reacción.

5.4.2.2.3. Comparación de los catalizadores de Pd utilizando distintos soportes con una muestra comercial

En los procesos industriales que se emplean metales soportados como catalizadores, por cuestiones de facilidad de operación y escala, predominan generalmente 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 de Pd en forma de pellets elaborados en el presente trabajo con los comerciales, se realizaron evaluaciones catalíticas empleando las condiciones operativas óptimas de temperatura de reacción y de reducción estudiadas en las secciones anteriores. A continuación se muestran en detalle las condiciones experimentales empleadas:

Presión de H<sub>2</sub> = 20 bar

Temperatura de reacción = 100 °C

Velocidad de agitación = 1200 rpm

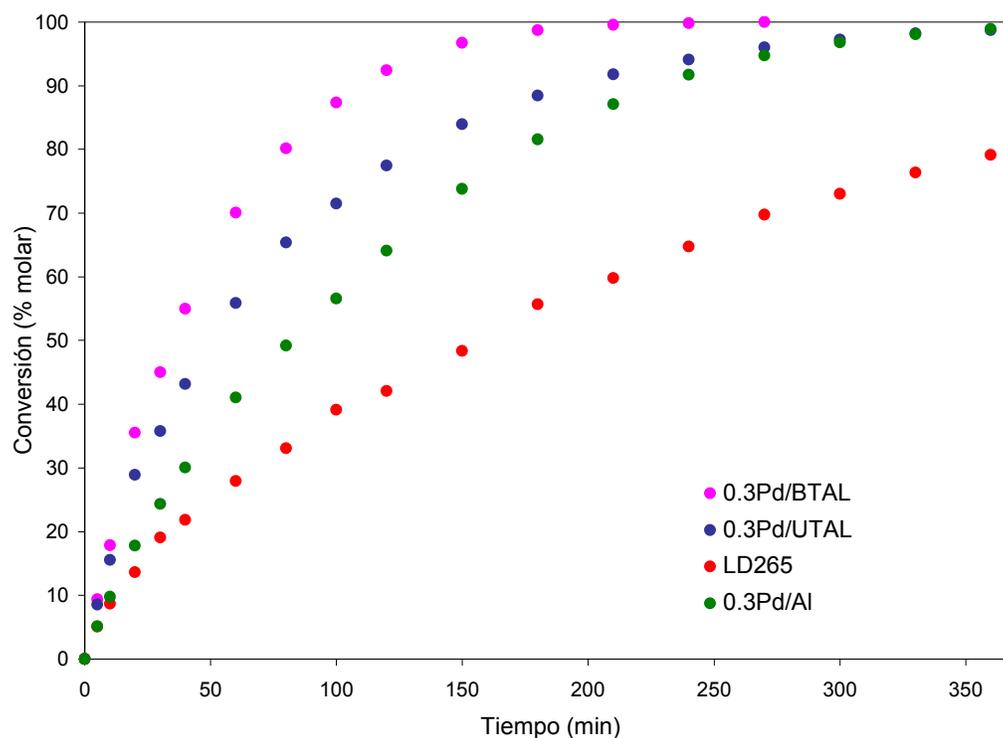
Masa de catalizador = 500 mg

Volumen de estireno (reactivo) = 10 mL

Volumen de n-decano (estándar interno) = 4 mL

Volumen de tolueno (solvente) = 186 mL

Se usó como referencia el catalizador comercial LD265 que tiene un contenido de Pd 0,3 % másico. En la Figura 5.34. se presentan los resultados de conversión en función del tiempo de las experiencias realizadas.



**Figura 5.34.** Evaluaciones catalíticas de hidrogenación de estireno a TR= 100 °C con catalizadores en forma de pellets con 0,3% Pd soportados sobre: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UTAL, BTAL y el catalizador comercial LD265.

En la gráfica se puede apreciar que los catalizadores elaborados sobre los soportes Composite son los que alcanzan mayores conversiones a igualdad de tiempo para sus óptimas condiciones de reacción (TR=100 °C y Tred=210 °C). Con los datos experimentales que se presentan en Figura 5.34. se calcularon las velocidades iniciales de reacción del estireno asumiendo una cinética de primer orden respecto del estireno,  $r_{ES}^0$ , para los distintos sistemas catalíticos, los mismos se encuentran tabulados en la Tabla 5.7., junto con el parámetro de ajuste R<sup>2</sup>. Comparando los resultados de las velocidades de reacción del

estireno presentados en la Tabla, los catalizadores Composite en pellets son los que poseen los mayores valores de  $r_{ES}^0$ , siguiendo en orden decreciente el preparado usando como soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y luego el catalizador comercial LD265.

**Tabla 5.7.** Velocidades iniciales de reacción  $r_{ES100^\circ\text{C}}^0$  y parámetros de ajuste obtenidos para los catalizadores en pellets con 0.3% Pd soportados sobre:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , UTAL, BTAL y el comercial LD265.

<i>Catalizador</i>	$r_{ES100^\circ\text{C}}^0$ ( $\text{mol gr}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$R^2$
<b>0,3Pd/BTAL</b>	0,32	0,99
<b>0,3Pd/UTAL</b>	0,28	0,99
<b>0,3Pd/Al</b>	0,17	0,99
<b>LD265</b>	0,16	0,99

En los catalizadores se obtuvo el siguiente orden para la velocidad de reacción inicial del estireno: 0,3Pd/BTAL > 0,3Pd/UTAL >> 0,3Pd/Al > LD265.

Las mismas experiencias de comparación con los Composites se realizaron a una menor temperatura de reacción, 60 °C, para verificar la mejor performance de los catalizadores Composites a elevadas temperaturas, donde serían más marcados los problemas difusivos. En la Figura 5.35. se muestran los resultados de conversión en función del tiempo de las experiencias realizadas a menor temperatura (TR=60 °C) y las siguientes condiciones de operación:

Presión de  $\text{H}_2$  = 20 bar

Temperatura de reacción = 60 °C

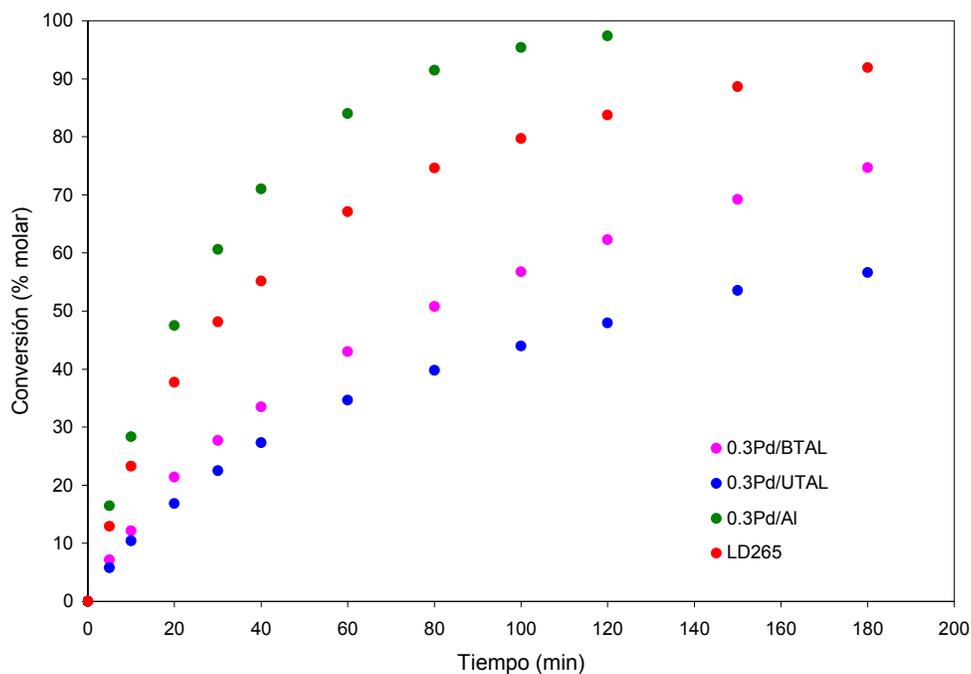
Velocidad de agitación = 1200 rpm

Masa de catalizador = 1500 mg

Volumen de estireno (reactivo) = 10 mL

Volumen de n-decano (estándar interno) = 4 mL

Volumen de tolueno (solvente) = 186 mL



**Figura 5.35.** Evaluaciones catalíticas de hidrogenación de estireno a  $TR=60\text{ }^{\circ}\text{C}$  con catalizadores en forma de pellets con 0,3% Pd soportados sobre:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , UTAL, BTAL y el catalizador comercial LD265.

En la Figura 5.35. se puede apreciar que en estas condiciones los catalizadores elaborados sobre los soportes Composite son los que alcanzan menores conversiones totales de estireno a igualdad de tiempo. En la Tabla 5.8., se presentan los valores de  $r_{ES60^{\circ}\text{C}}^0$  de todos los catalizadores obtenidos a partir de las curvas representadas en la Figura 5.35., el parámetro de ajuste  $R^2$  y la relación entre las velocidades de reacción iniciales obtenidas a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y a  $60^{\circ}\text{C}$  ( $r_{ES100}^0/r_{ES60}^0$ ).

**Tabla 5.8.** Velocidades de reacción inicial a 60 °C ( $r^o_{ES60^{\circ}C}$ ), parámetros de ajuste y relación  $r^o_{ES100^{\circ}C}/r^o_{ES60^{\circ}C}$  obtenidos para los catalizadores en pellets con 0,3% Pd soportado sobre:  $Al_2O_3$ , UTAL, BTAL y el comercial LD265.

Catalizador	$r^o_{ES60^{\circ}C}$ ( $mol\ gr^{-1}\ min^{-1}$ )	$R^2$	$r^o_{ES100^{\circ}C}/r^o_{ES60^{\circ}C}$
<b>0,3Pd/BTAL</b>	0,065	0,99	4,92
<b>0,3Pd/UTAL</b>	0,046	0,99	6,08
<b>0,3Pd/Al</b>	0,16	0,99	1,06
<b>LD265</b>	0,13	0,99	1,23

En los catalizadores se obtuvo el siguiente orden para las velocidades iniciales de reacción a 60 °C,  $r^o_{ES60^{\circ}C}$ : 0,3Pd/Al > LD265 >> 0,3Pd/BTAL > 0,3Pd/UTAL. En general las etapas relacionadas con fenómenos de difusión son más importantes a altas temperaturas, puesto que en estas condiciones es más probable que puedan llegar a ser las controlantes. Esto explica que la relación  $r^o_{ES100^{\circ}C}/r^o_{ES60^{\circ}C}$  sea mayor para los catalizadores Composites de naturaleza egg-shell bien marcada, los cuales son menos afectados por los problemas difusivos.

#### 5.4.2.2.4. Experiencias de reutilización

Otra serie de experiencias a menor temperatura de reacción se realizaron 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 descripta en detalle en la Sección Experimental (Capítulo 3) 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.

Las condiciones a las cuales se realizaron las evaluaciones catalíticas fueron:

Presión de H<sub>2</sub> = 20 Bar

Temperatura de reacción = 60 °C

Velocidad de agitación = 1200 rpm

Masa de catalizador = 1500 mg

Volumen de estireno (reactivo) = 10 mL

Volumen de n-decano (estándar interno) = 4 mL

Volumen de tolueno (solvente) = 186 mL

Los resultados de las tres experiencias para evaluar el reuso de cada catalizador se presentan en las Figura 5.36. (Catalizador Composite 0,3Pd/BTAL), Figura 5.37. (Catalizador Composite 0,3Pd/UTAL), Figura 5.38. (Catalizador 0,3Pd/Al), Figura 5.39. (Catalizador 0,3Pd/ $\alpha$ -Al), Figura 5.40. (Catalizador comercial LD265) y Figura 5.41. (Catalizador comercial ENGELHARD 0,5 %Pd).

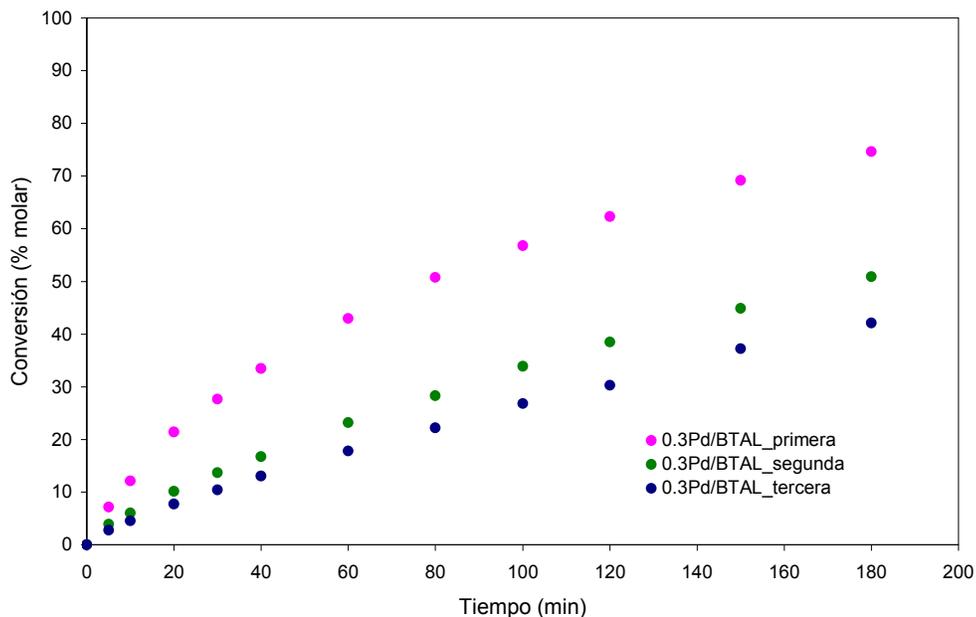


Figura 5.36. Experiencias de reutilización para el catalizador 0,3Pd/BTAL.

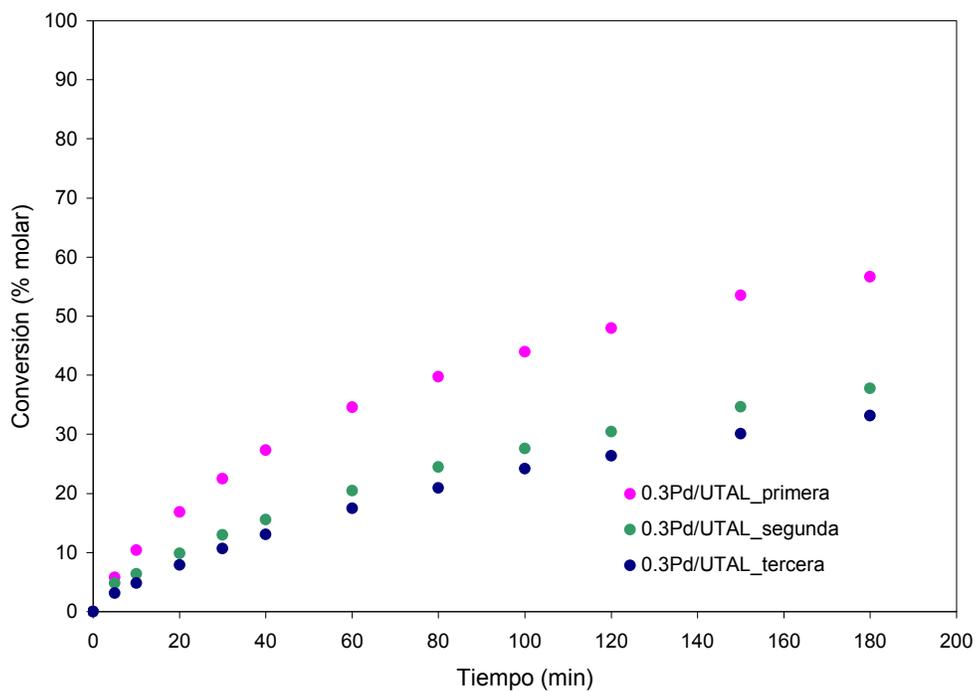


Figura 5.37. Experiencias de reutilización para el catalizador 0,3Pd/UTAL.

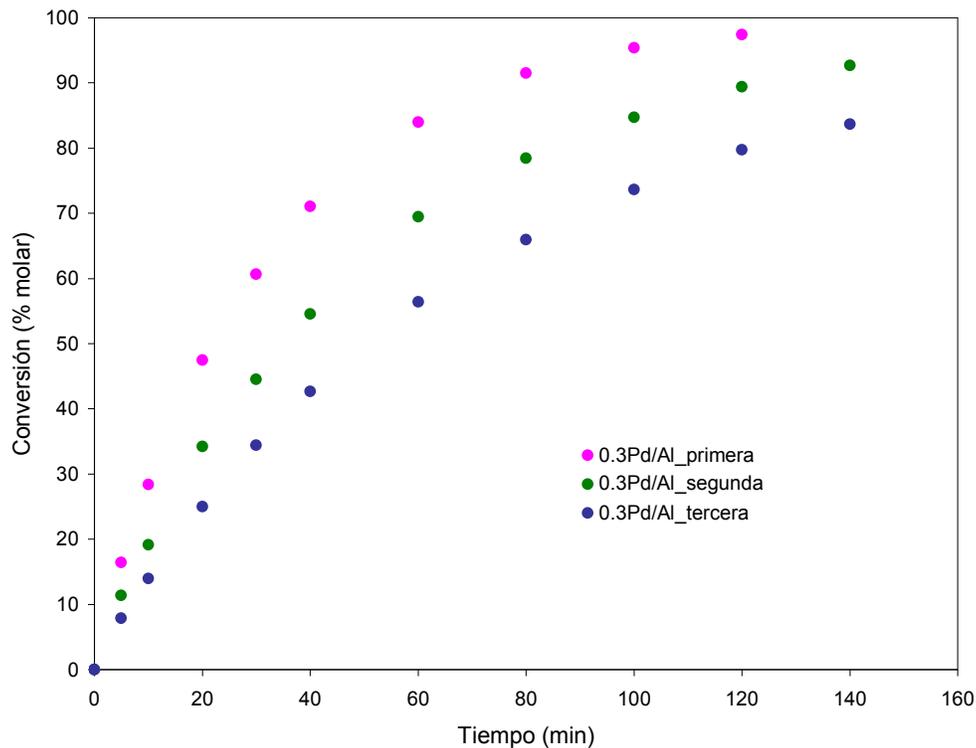


Figura 5.38. Experiencias de reutilización para el catalizador 0,3Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

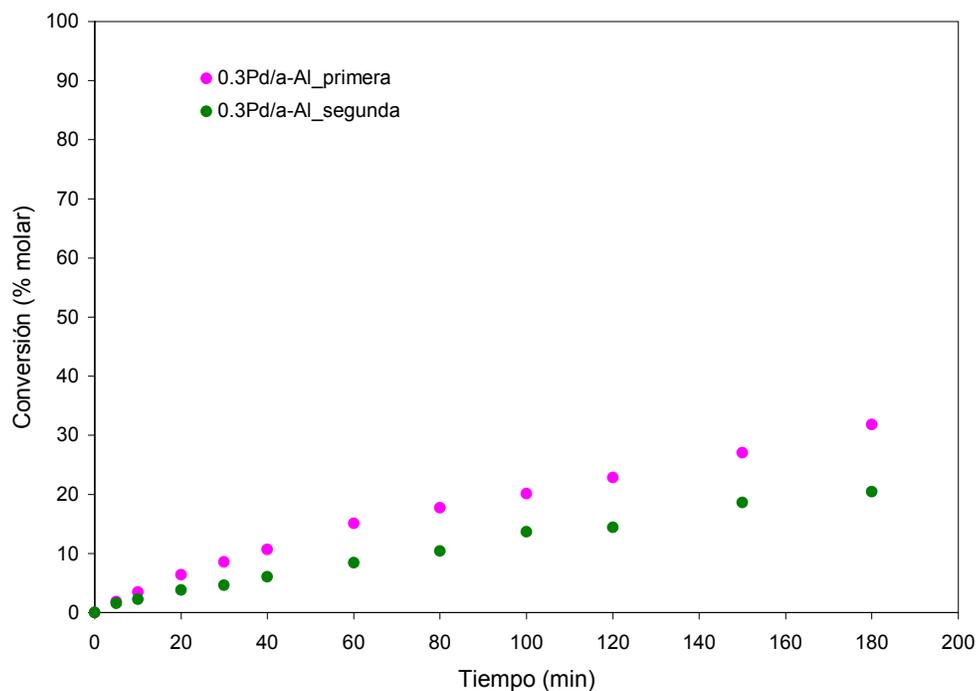


Figura 5.39. Experiencias de reutilización para el catalizador 0,3Pd/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

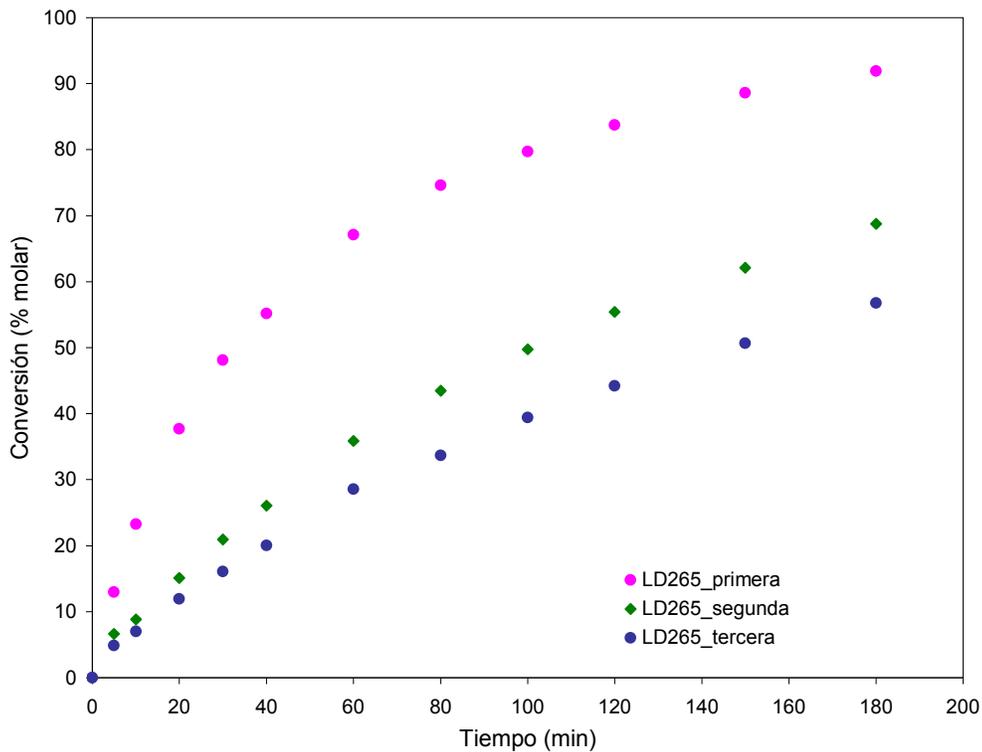


Figura 5.40. Experiencias de reutilización para el catalizador comercial LD265.

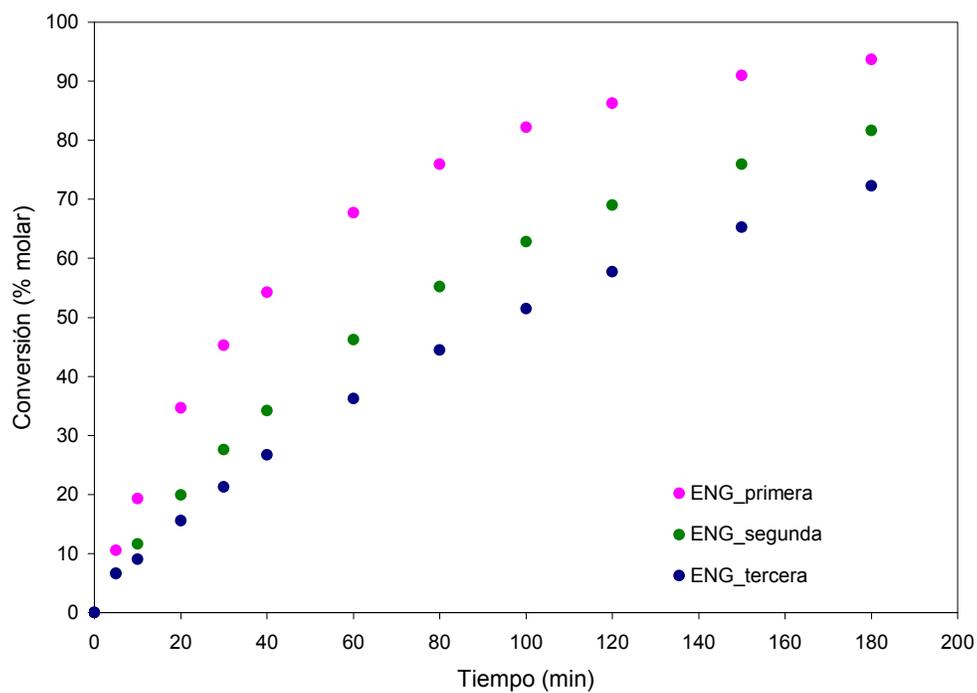
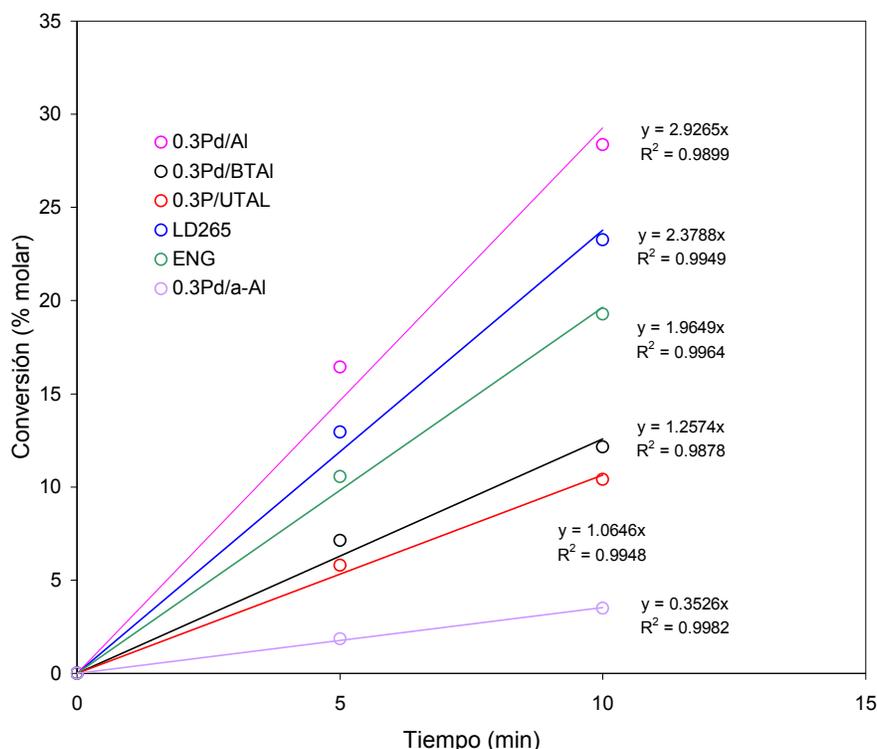


Figura 5.41. Experiencias de reutilización para el catalizador comercial Engelhard 0.5%Pd.

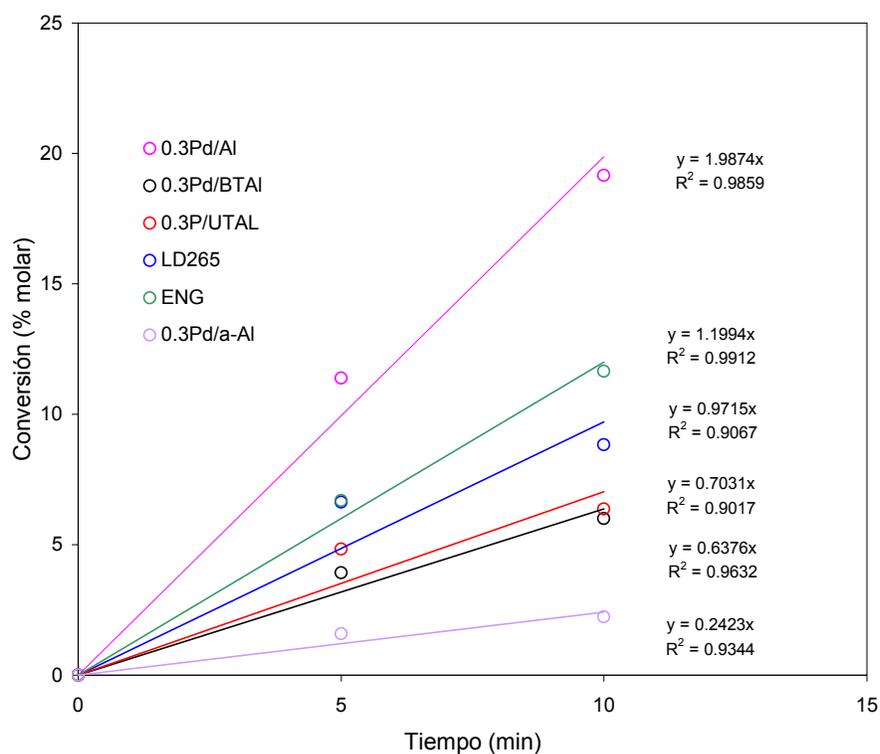
Comparando los resultados de desactivación, se puede observar que todos los catalizadores se van desactivando de alguna manera en las sucesivas experiencias, apreciándose una mayor caída en los valores de conversión de la primera experiencia con respecto a la segunda, y de la segunda con respecto a la tercera en todos los catalizadores.



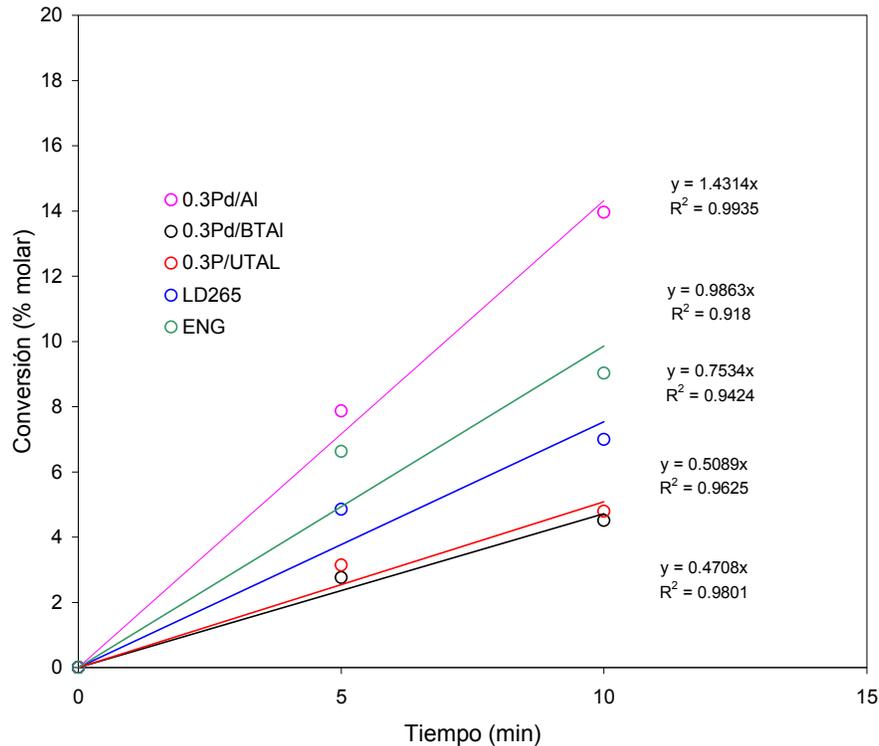
**Figura 5.42.** Pendiente inicial de la primera experiencia obtenida para los catalizadores: 0,3Pd/BTAL, 0,3Pd/UTAL, 0,3Pd/Al, 0,3Pd/ $\alpha$ -Al, LD265, ENG.

En la Figura 5.42. se muestran las pendientes al origen de las primeras experiencias para todos los catalizadores estudiados, junto con el parámetro de ajuste  $R^2$ , calculados con los datos de conversión en función del tiempo. En esta figura podemos observar que el catalizador preparado 0,3Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los catalizadores comerciales presentan mayores conversiones de estireno a igualdad de tiempo que los catalizadores soportados sobre

Composite, estando en último lugar el  $0,3\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En la Figura 5.43. y Figura 5.44. se muestran las pendientes al origen de la segunda y tercera experiencia, respectivamente.



**Figura 5.43.** Pendiente inicial de la segunda experiencia obtenida para los catalizadores: 0,3Pd/BTAL, 0,3Pd/UTAL, 0,3Pd/Al, 0,3Pd/ $\alpha$ -Al, LD265, ENG.



**Figura 5.44.** Pendiente inicial de la tercera experiencia obtenida para los catalizadores: 0,3Pd/BTAL, 0,3Pd/UTAL, 0,3Pd/Al, LD265, ENG.

Para el caso del catalizador 0,3Pd/ $\alpha$ -Al no se realizó la tercer experiencia por presentar valores muy bajos de conversión ya en la primera utilización. Este catalizador de Pd soportado sobre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta bajos valores de conversión, por tener poca área superficial, también posee elevada resistencia mecánica pero menor a la de los soportes Composites. Para poder apreciar los efectos de desactivación en cada catalizador, comparando los resultados de las Figuras 5.42. y 5.44., se calcula el cociente de pendientes de las reacciones iniciales de la tercera con la primera experiencia, dichos valores se presentan en la Tabla 5.9.

**Tabla 5.9.** Relación de las velocidades iniciales de reacción entre la 3<sup>er</sup> y 1<sup>er</sup> experiencia.

<i>Catalizador</i>	<i>relación pendiente 3<sup>er</sup> exp./1<sup>er</sup> exp.</i>
<b>0,3Pd/BTAL</b>	0,27
<b>0,3Pd/UTAL</b>	0,44
<b>LD265</b>	0,20
<b>ENG</b>	0,50
<b>0,3Pd/Al</b>	0,49

La Tabla 5.9. muestra que el catalizador comercial ENG (Engelhard 0,5% Pd), el preparado 0.3Pd/Al y el catalizador 0.3Pd/UTAL son los que menos se desactivan durante las sucesivas experiencias catalíticas. Luego le sigue el catalizador 0.3Pd/BTAL y en el último lugar se encuentra el catalizador comercial LD265.

Una de las posibles causas de desactivación que se puede estar dando en nuestras experiencias puede deberse a la formación 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≡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 (Whitman W. G., 1923; Lewis W. K. y Whitman W. G., 1924; Brunner E., 1985).

## **5.5. Conclusiones**

### *5.5.1. Catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina*

Durante la hidrogenación selectiva de estireno al usar gama alúmina como soporte, catalizadores de Pd, Pt y Ni mostraron elevados valores de selectividad hacia el producto deseado (98%). En las experiencias catalíticas en ausencia de veneno se observó el siguiente

orden de actividad: NiN4 < NiCl4 < NiCl11 < PdCl1  $\cong$  PtCl1 < PdN1. Esto podría explicarse debido a que durante las reacciones de hidrogenación la ruptura del enlace de hidrógeno es más fácilmente realizada sobre los metales con mayor cantidad de electrones del orbital *d* externo del metal (Shriver y col., 1998). Los resultados de caracterización indicaron la presencia de Pd<sup>0</sup> en el catalizador PdN1 y especies electrodeficientes Pd <sup>$\delta$ +</sup>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (0 <  $\delta$  < 2) sobre el catalizador PdCl1; esta diferencia de cantidad de electrones en el orbital *4d* del Pd podría explicar la mayor actividad del catalizador PdN1 frente al PdCl1, dado que la mayor cantidad de electrones en este nivel favorecerían la ruptura del enlace de la molécula H<sub>2</sub> (*4d*<sup>10</sup> vs. *4d*<sup>10- $\delta$</sup> ). En lo que respecta al catalizador PtCl1 la caracterización por XPS indicó la presencia de especies de Pt<sup>0</sup> (54%) y de especies complejas de Pt <sup>$\delta$ +</sup> (46%, con 0 <  $\delta$  < 2) posiblemente Pt <sup>$\delta$ +</sup>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, por lo que en este catalizador habría una alta disponibilidad de electrones en el nivel *5d* que favorecerían la adsorción disociativa del hidrógeno (*5d*<sup>9</sup> y *5d*<sup>9- $\delta$</sup> ). Por otro lado la caracterización del catalizador monometálico de níquel, indicó la presencia de Ni<sup>2+</sup>, sugiriendo disponibilidad electrónica (*3d*<sup>8</sup>). Los resultados de velocidad de reacción encontrados en ausencia de veneno indican un orden creciente de la misma siguiendo un orden creciente de electrones disponibles en el nivel *nd* del metal.

La inspección de los resultados de las experiencias catalíticas en presencia de veneno mostraron el siguiente orden de actividad: NiN4 < NiCl4 < NiCl11 < PtCl1 < PdCl1 < PdN1. El mecanismo de envenenamiento de los catalizadores de Ni, Pt y Pd con compuestos sulfurados se debe al efecto de la donación de electrones desde los metales del grupo VIII a los átomos de azufre, como está establecido en la literatura científica (Arcoya A. y col., 2003; L'Argentiere P. C. y col., 1995). Este mecanismo podría explicar los diferentes resultados obtenidos con los catalizadores de Pd. La diferencia en la actividad y sulforresistencia mostrada por los catalizadores podría ser atribuida a diferencias en la densidad electrónica en el orbital *d* externo del metal. En este sentido, aunque las especies oxiclорadas de Pd y Pt

posean una ocupación similar de electrones en el nivel *d*, ellos pueden tener diferentes orbitales moleculares fronteras: HOMO y LUMO, ocupados y desocupados, responsables de la adsorción disociativa del H<sub>2</sub>, adsorción del estireno y de la formación del enlace estireno-hidrógeno, y esas diferencias de energía podrían trasladarse en diferentes propiedades catalíticas.

Como se pudo ver la tolerancia al veneno es fuertemente afectada por el tipo de sal precursora en la preparación de los catalizadores. En el caso de las experiencias con envenenamiento el metal actúa como un centro donante de electrones hacia el átomo de azufre, en particular el tiofeno interactúa con los electrones de metal en forma planar a través de los electrones  $\pi$  del núcleo aromático (enlace débil). Por otro lado, también es posible que las especies complejas de cloro presentes en la superficie puedan dificultar la adsorción de venenos vía un impedimento estérico (ligando de cloro de gran tamaño) o por factores electrónicos (mayor electronegatividad).

#### 5.5.2. Catalizadores monometálicos soportados sobre Composites

Nuevos materiales de naturaleza mixta orgánica-inorgánica fueron obtenidos y usados para la preparación de catalizadores soportados de metal noble. Los soportes fueron sintetizados por la mezcla de uno o más monómeros orgánicos con partículas inorgánicas y un iniciador de polimerización. Los monómeros usados (BGMA, UDMA y TEG) fueron de funcionalidad tipo 4, que tienen enlaces vinílicos que polimerizan por un mecanismo de radicales libres. Para comenzar la polimerización se utilizó BPO como activador y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como material inorgánico. Los materiales fueron mezclados y extrudados en forma de pellets y polimerizados para formar dos variedades de soportes Composites.

Los espesores determinados por Microscopía Óptica fueron: 54,69  $\mu\text{m}$  y 122,82  $\mu\text{m}$  para los catalizadores Composites 0.3Pd/UTAL y 0.3Pd/BTAL, respectivamente, y 268,33  $\mu\text{m}$  y 260,34  $\mu\text{m}$  para los catalizadores comerciales LD265 y ENGELHARD, respectivamente.

En las imágenes obtenidas por la técnica SEM para los catalizadores comerciales ENG y LD265, y para el catalizador preparado 0.3Pd/Al, resulta imposible distinguir el contraste entre el metal activo y la alúmina. Mientras que en las imágenes obtenidas por SEM con el mayor aumento para ambos catalizadores Composites, se pueden distinguir las tres fases: paladio (depositado en el nivel externo), alúmina y polímero. En estas imágenes se puede observar que la fase polimérica tiene una función aglutinante, rodeando a la fase inorgánica confiriéndole dureza a la estructura del soporte. El espesor promedio de la zona egg-shell para estos catalizadores Composites determinado por EPMA fue: 90 y 60  $\mu\text{m}$  para 0.3Pd/BTAL y 0.3Pd/UTAL respectivamente.

Debido a ello podemos concluir que los catalizadores preparados por el método de impregnación por humedad incipiente tienen una distribución metálica egg-shell con una muy fina capa externa. La capa metálica tiene un pequeño espesor comparado con el que se encuentra en los catalizadores de Pd soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y con los catalizadores comerciales de Pd.

Los catalizadores 0,3Pd/BTAL y 0,3Pd/UTAL tienen distinta distribución metálica dentro del pellet, según lo que se pudo observar por MO y SEM: 0,3Pd/BTAL tiene una distribución aproximada egg-white, mientras que 0,3Pd/UTAL presenta una distribución egg-shell. Esas diferencias son atribuidas a la diferente naturaleza química de los monómeros orgánicos. BGMA (usado en el Composite BTAL) tiene grupos fenilo e hidroxilo mientras que UDMA (usado en el Composite UTAL) solo tiene grupos uretanos.

Los tests TGA muestra que el soporte Composite puede ser usado en reacciones realizadas a 250 °C o menores. Esta es la temperatura a la cual el polímero empieza a descomponer en atmósfera oxidante.

Con respecto a las propiedades mecánicas, los soportes Composite tienen mayores valores de resistencia axial y radial que otros soportes comerciales. En particular ellos son más resistentes que  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un soporte comercial con estructura muy dura y resistente.

Se estudió el efecto de la temperatura de de pretratamiento con hidrógeno (reducción) y de la temperatura de reacción sobre la conversión total durante la hidrogenación selectiva de estireno para los catalizadores monometálicos de paladio soportados sobre Composites (0.3Pd/BTAL y 0.3Pd/UTAL).

Las temperaturas de reacción evaluadas fueron 60 y 100 °C; los resultados catalíticos mostraron que a mayor temperatura de reacción, mayor es la conversión de estireno; el catalizador 0.3Pd/BTAL mostró ser mucho más sensible a la temperatura de reacción que el 0.3Pd/UTAL. La reacción de hidrogenación de estireno es exotérmica, por lo tanto desde el punto de vista termodinámico el aumento de la temperatura de reacción no favorecería el proceso. Dado que se observa para ambos sistemas catalíticos que el aumento de la temperatura de reacción, aumenta la velocidad de reacción del reactivo, podemos concluir que en nuestras condiciones de trabajo el efecto cinético predomina sobre el termodinámico.

Las temperaturas de reducción seleccionadas fueron 200 y 210 ° C, mientras que la temperatura de reacción adoptada fue 100 °C. Las evaluaciones catalíticas mostraron que el aumento de la temperatura de reducción tiene un efecto favorable sobre la actividad catalítica, en especial para el catalizador 0.3Pd/UTAL.

Por los resultados experimentales obtenidos se seleccionó como temperatura de pretratamiento con hidrógeno 210 °C para la reducción de los catalizadores monometálicos preparados usando los soportes Composites y 100 °C como temperatura de reacción. Bajo

estas condiciones, los catalizadores Composites alcanzaron mayores conversiones de estireno para igualdad de tiempo que el preparado usando como soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y luego el catalizador comercial LD265. A 100 °C de temperatura de reacción se obtuvo el siguiente orden para la velocidad de reacción inicial del estireno:  $0,3\text{Pd}/\text{BTAL} > 0,3\text{Pd}/\text{UTAL} > > 0,3\text{Pd}/\text{Al} > \text{LD265}$ .

Cuando las evaluaciones catalíticas se hicieron a 60 °C se obtuvo el siguiente orden para las velocidades iniciales de reacción,  $r^{\circ}_{\text{ES}60^{\circ}\text{C}}$ :  $0,3\text{Pd}/\text{Al} > \text{LD265} \gg 0,3\text{Pd}/\text{BTAL} > 0,3\text{Pd}/\text{UTAL}$ . En general las etapas relacionadas con fenómenos de difusión son más importantes a altas temperaturas, puesto que en estas condiciones es más probable que puedan llegar a ser las controlantes. Esto explica que la relación  $r^{\circ}_{\text{ES}100^{\circ}\text{C}}/r^{\circ}_{\text{ES}60^{\circ}\text{C}}$  sea mayor para los catalizadores Composites de naturaleza egg-shell bien marcada, los cuales son menos afectados por los problemas difusivos.

Se hicieron experiencias de reutilización de los catalizadores comerciales LD265 y ENG, de los preparado  $0,3\text{Pd}/\text{Al}$  y  $0,3\text{Pd}/\alpha\text{-Al}$ , y de los Composites. Si bien las mismas se realizaron a una temperatura de reacción de 60 °C, las evaluaciones catalíticas mostraron que el catalizador  $0,3\text{Pd}/\text{UTAL}$  tiene una capacidad de reuso similar a la del comercial ENG (Engelhard 0,5% Pd) y al preparado  $0,3\text{Pd}/\text{Al}$ , luego sigue el catalizador  $0,3\text{Pd}/\text{BTAL}$  y en el último lugar se encuentra el catalizador comercial LD265. Una de las posibles causas de desactivación que se puede estar dando en nuestras experiencias puede deberse a la formación de depósitos carbonosos o gomas sobre las superficies metálicas 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  $\text{C}=\text{C}$  y  $\text{C}\equiv\text{C}$ , 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.

## CAPÍTULO 6: CATALIZADORES BIMETÁLICOS

Muchos metales soportados y no soportados son ampliamente usados como catalizadores en reacciones de hidrogenación selectiva, siendo el envenenamiento con compuestos sulfurados la principal limitación en la vida útil de estos. En el Capítulo 5 de la presente tesis se mostró un estudio de los catalizadores de metal soportados más usados para la reacción bajo estudio. Con el fin de mejorar el comportamiento catalítico y la sulforresistencia, algunos autores han propuesto el uso de catalizadores bimetálicos (Parvulescu y col., 1993, L'Argentiere y Fígoli, 1997). Es conocido que el uso de catalizadores bimetálicos aumenta la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores en varias reacciones de hidrogenación descritas en la literatura (Sinfelt, 1983; Rochefort y col., 1990; Canahan y col., 1955).

En este capítulo se estudiará el comportamiento de una serie de catalizadores bimetálicos formados por un metal noble; Pd o Pt, seleccionados estos por ser los más activos en la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno, como se vio en el Capítulo anterior al evaluar los catalizadores monometálicos, y en el caso del Pd, por ser además el más usado industrialmente; y un metal de transición como Ni y W, ambos mucho más económicos. Los sistemas bimetálicos preparados fueron estudiados por otros autores y demostraron dar buenos resultados de actividad para otras reacciones de hidrogenación, como la hidrogenación de *m*-dinitrobenceno (Telkar y col., 2005), de benceno (Abu Bakar y col., 2010), derivados de fureno (Nakagawa y Tomishige, 2010), 1,3-butadieno (Lonergan y col., 2011), acetona (Qi y col., 2011). En particular no han sido evaluados para la reacción en estudio, como tampoco se ha estudiado la resistencia a compuestos sulfurados.

La adición de un metal de transición a un metal activo no solo incrementa la actividad catalítica sino que, en algunos casos, cambia su selectividad. En general la incorporación de

dos metales en un sistema puede formar aleaciones o nanopartículas bimetálicas no aleadas. Las partículas aleadas pueden adoptar una disposición aleatoria o formar una estructura intermetálica, mientras partículas no aleadas pueden resultar como clusters o estructuras cáscara de huevo (Toshima N. y Yonezawa T., 1998). La formación de esas estructuras es drásticamente influenciada por las condiciones en que fueron sintetizadas. Por lo tanto, el entendimiento detallado de factores tales como la elección del metal, el estabilizador o soporte empleado tanto como el método de preparación son esenciales para diseñar nanopartículas bimetálicas adecuadas para ciertas reacciones catalíticas. Como ejemplo, algunos trabajos muestran que la simultánea reducción de iones metálicos, tales como el Pd y Pt sobre PVP, pueden generar nanopartículas bimetálicas tipo cáscara de huevo (Toshima N. y col., 1991), mientras otros autores demostraron que las técnicas de impregnación por humedad incipiente favorecen la formación de aleaciones con distribución aleatoria (Shen W. y col., 2008). Esto muestra la importancia del método de preparación empleado.

### **6.1. Catalizadores Bimetálicos Pd-Ni**

En función de que los catalizadores de Pd fueron de los más activos en la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno se decidió estudiar el sistema bimetálico Pd-Ni.

Los catalizadores basados en paladio son muy activos y selectivos para varias reacciones comerciales importantes. El mayor problema con el paladio es su alta sensibilidad a los compuestos sulfurados usualmente presentes en las corrientes de alimentación a ser hidrogenadas (Boitiaux y col., 1987). En los 80 se estableció que la adición de un segundo metal puede ser muy útil para incrementar la actividad y resistencia al azufre del paladio para esas reacciones (Hegedus y col., 1981; Mallat y col., 1985).

### 6.1.1. Experimental Bimetálicos Pd-Ni

Se estudió el efecto de la secuencia de impregnación y de la naturaleza de la sal precursora de Ni en catalizadores bimetálicos Pd-Ni sobre la conversión total de estireno y la sulforresistencia a tiofeno durante la hidrogenación de estireno.

#### *6.1.1.1. Preparación de Catalizadores Bimetálicos Pd-Ni*

Los catalizadores bimetálicos Pd-Ni también fueron preparados por impregnaciones sucesivas y por coimpregnación utilizando  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ketjen CK 300 previamente calcinada como soporte ( $S_{\text{BET}}$ : 224 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Para la incorporación de los metales al soporte se utilizó la técnica de impregnación por humedad incipiente. La carga de Pd y Ni se mantuvieron constantes: 1 y 2,4 % m/m respectivamente para todos los catalizadores preparados. Para lo cual se usaron soluciones acuosas acidificadas (con HCl a pH = 1) de PdCl<sub>2</sub> y NiCl<sub>2</sub> de concentración necesaria, para obtener los catalizadores monometálicos Pd y NiCl. Por otro lado una solución ácida (con HNO<sub>3</sub> a pH=1) de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se usó para obtener el catalizador monometálico NiN. Todos los catalizadores monometálicos se secaron 24 h en estufa a 100 °C, luego se calcinaron en aire seco por 3 h a 550 °C y por último fueron reducidos 1 h a 400 °C con un flujo de H<sub>2</sub> de 110 mL min<sup>-1</sup>. Luego se realizó la impregnación del segundo precursor metálico: el monometálico de Pd se impregnó con soluciones ácidas de NiCl<sub>2</sub> y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para obtener los catalizadores bimetálicos PdNiCl y PdNiN, respectivamente, mientras que los catalizadores monometálicos de Ni se impregnaron con solución ácida de PdCl<sub>2</sub> obteniendo los bimetálicos NiClPd y NiNPd. Los catalizadores bimetálicos resultantes fueron secados 24 h en estufa a 100 °C, calcinados 3 h a 550 °C y reducidos 1 h a 400 °C. El bimetálico obtenido por coimpregnación fue preparado en un paso a partir de una solución acuosa ácida (con HCl a pH = 1) de PdCl<sub>2</sub> y NiCl<sub>2</sub> en las concentraciones requeridas, posteriormente este catalizador fue secado 24 h en estufa a 100 °C, una fracción de la

preparación fue calcinada 3 h a 550 °C (C) y la otra no (SC), y luego ambas fracciones fueron reducidas previo a la reacción 1 h a 400 °C con flujo de H<sub>2</sub>. Mayores detalles de la preparación se encuentran descriptos en el Capítulo 3 Sección 3.2.2. Se verificó que la superficie específica del soporte no se modificó considerablemente con el agregado de los distintos precursores y su posterior tratamiento térmico. En la Tabla 6.1.1. se detalla la nomenclatura de los catalizadores Pd-Ni estudiados.

**Tabla 6.1.1.** Nomenclatura Catalizadores Pd-Ni

<i>Catalizador</i>	<i>Precursor Primera Impregnación</i>	<i>Precursor Segunda Impregnación</i>
<b>PdCl1</b>	PdCl <sub>2</sub>	-
<b>NiClPd</b>	NiCl <sub>2</sub>	PdCl <sub>2</sub>
<b>NiNPd</b>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	PdCl <sub>2</sub>
<b>PdNiCl</b>	PdCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>
<b>PdNiN</b>	PdCl <sub>2</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
<b>PdNi_Co_SC</b>	Coimpregnación: PdCl <sub>2</sub> +NiCl <sub>2</sub>	
<b>PdNi_Co_C</b>	Coimpregnación: PdCl <sub>2</sub> +NiCl <sub>2</sub>	

#### 6.1.1.2. Caracterización de Catalizadores Bimetálicos Pd-Ni

La composición química de Pd y Ni de los catalizadores fue determinada por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-AES) usando un equipo Perkin Elmer 2100, previa digestión de las muestras en solución de ácido sulfúrico diluido.

El estado electrónico de las especies superficiales de paladio y níquel como así también las relaciones atómicas de los distintos elementos se determinaron por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica UniSpecs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al modelo XR50 y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 200

W. La presión durante las medidas fue menor a  $2 \cdot 10^{-8}$  mBar. Previamente las muestras se redujeron *ex situ* 1h a 400 °C y se sometieron a tratamiento *in situ* en flujo de H<sub>2</sub>/Ar a 400 °C durante 10 min en la cámara de reacción del instrumento. La energía de enlace utilizada como referencia fue la señal del C 1s 284,6 eV.

Mayores detalles de las técnicas y equipos utilizados para la caracterización de catalizadores se encuentran en el Capítulo 3.

#### *6.1.1.3. Evaluación Catalítica Catalizadores Bimetálicos Pd-Ni*

Las condiciones empleadas para las reacciones fueron 60 °C, 20 bar de presión de H<sub>2</sub>, 1200 rpm, 0,3 gr de catalizador y 200 mL de una solución de 5 % (v/v) de estireno en tolueno, usando n-decano como estándar interno. Para el caso de las experiencias con envenenamiento, previo a la reacción se incorporaron 600 ppm de tiofeno a la mezcla reaccionante. Reactivos y productos fueron analizados en un Cromatógrafo Gaseoso con detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar de 30 m J&W INNOWax 19091N-213.

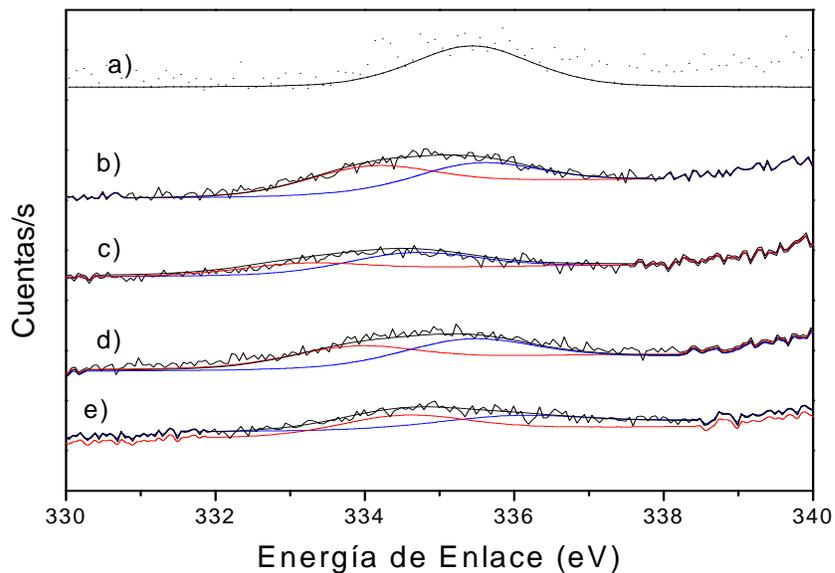
#### *6.1.2. Resultados y Discusión Bimetálicos Pd-Ni*

##### *6.1.2.1. Resultados y Discusión Caracterización Bimetálicos Pd-Ni*

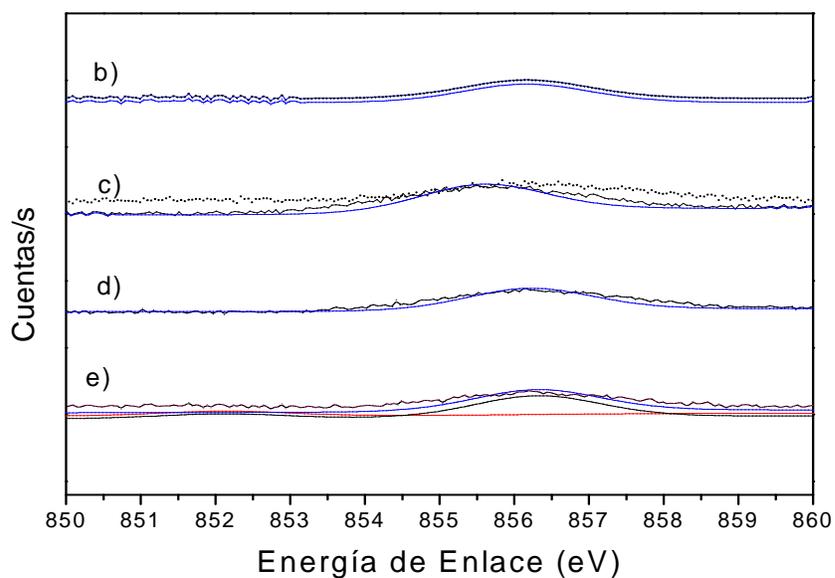
Las concentraciones másicas determinadas por la técnica de ICP fueron 1 % Pd y 2,4 % Ni, con relación atómica Ni/Pd de 4,35 en los distintos catalizadores preparados.

En las Figuras 6.1.1. y 6.1.2. se encuentran representados los espectros del Pd 3d<sub>5/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub> obtenidos con la técnica de XPS para todos los catalizadores. Las energías de enlaces (BE) se determinaron por deconvolución de las curvas y las relaciones atómicas Pd/Al, Ni/Al y Cl/Pd por el cálculo de los cocientes de las áreas correspondientes, estos datos se

detallan en la Tabla 6.1.2. Los espectros XPS de todos los catalizadores mostraron además un pico próximo a 198,5 que corresponde a Cl  $2p_{3/2}$ , y puede ser asociado a especies cloruros (Hwang y col., 1999) que no fueron eliminados durante las etapas de pretratamiento térmico.



**Figura 6.1.1.** Espectros XPS de Pd 4d<sub>5/2</sub> (a) PdCl<sub>2</sub>; (b) NiClPd; (c) PdNiN; (d) NiNPd y (e) PdNiCl.



**Figura 6.1.2.** Espectros XPS de Ni 2p<sub>3/2</sub> (b) NiClPd; (c) PdNiN; (d) NiNPd y (e) PdNiCl.

**Tabla 6.1.2.** Relaciones atómicas obtenidas por XPS.

	D (%)	Cl/Pd (at at <sup>-1</sup> )	Pd/Al (at at <sup>-1</sup> )	Ni/Al (at at <sup>-1</sup> )	Ni/Pd
<b>PdCl1</b>	45,1	n.d.	0,0071	-	
<b>PdNiCl</b>	12,4	6,77	0,0016	0,0150	9,38
<b>NiClPd</b>	15,7	5,22	0,0021	0,0124	5,90
<b>PdNiN</b>		4,75	0,0021	0,0209	9,96
<b>NiNPd</b>		4,54	0,0025	0,0172	6,88
<b>PdNi_Co_SC</b>		5,99	0,0357	0,0260	0,72
<b>PdNi_Co_C</b>		1,50	0,0069	0,0270	3,91

**Tabla 6.1.3.** Energías de Enlace obtenidas por XPS.

Catalizadores	BE (eV)									
	Pd 3d <sub>5/2</sub>					Ni 2p <sub>3/2</sub>				
	Pd <sup>δ-</sup>	F	Pd <sup>0</sup>	F	Pd <sup>δ+</sup>	F	Ni <sup>0</sup>	F	NiO	F
<b>PdCl1</b>					335,6	1,9				
<b>PdNiCl</b>			334,5 (73%)	2	336,0 (27%)	2	852,1 (19%)	2	856,3 (82%)	2
<b>NiClPd</b>			334,1 (58%)	2	335,5 (42%)	1,8			856,1	2
<b>PdNiN</b>	333,2 (40%)		334,6 (60%)	2					855,6	2
<b>NiNPd</b>	333,8 (47%)	2			335,4 (53%)	2			856,2	2
<b>PdNi_Co_SC</b>					336,0	2	853,0 (49.9%)	2	856,0 (50.1%)	2,9
<b>PdNi_Co_C</b>			334,9 (65%)	2	336,3 (35%)	2	852,6 (31%)	2,2	856,3 (59%)	3,1

F: *fwhm*

En la Figura 6.1.1. se observa que el catalizador monometálico de Pd presenta un solo pico a 335,6 eV que podría ser asignado a una especie de paladio electrodeiciente (Pd<sup>δ+</sup>) posiblemente bajo la forma de especies oxiclорadas de paladio formadas durante la etapa de calcinación (Gaspar y Dieguez, 2000) o debido a la presencia de especies de Pd no reducidas y estabilizadas por átomos vecinos de cloruros (Gaspar y col., 2008; Bozon-Verduraz y col., 1987; Fígoli y col., 1995). En la Figura 6.1.1. se puede observar que todos los catalizadores bimetálicos muestran señales ligeramente desplazadas hacia menores valores de energía de

enlace, lo que indicaría que la presencia del níquel favorecería la reducción del paladio. La deconvolución de las curvas correspondientes a la señal del Pd  $3d_{5/2}$  para los bimetálicos dio como resultado dos curvas (con  $\text{FWHM} \leq 2$ ) cuyos máximos y porcentajes se informan en la Tabla 6.1.3. Las especies presentes en cada catalizador fueron asignadas según el máximo de energía de enlace en tres tipos de especies: a) para BE  $334,5 \pm 0,4$  eV a  $\text{Pd}^0$  (NIST, 2007), b) entre 335,1 y 336,3 eV podrían ser asignadas a especies oxiclорadas de paladio,  $\text{Pd}_x^{\delta+}\text{O}_y\text{Cl}_z$  (Gaspar y col., 2008; Bozon-Verduraz y col., 1987; Fígoli y col., 1995), y c) para BE menores a 334 eV a especies de paladio ricas en electrones ( $\text{Pd}^{\delta-}$ ). La presencia de especies ricas en electrones podría deberse a la formación de enlaces metálicos o aleaciones que ocurrirían a bajas temperaturas.

En lo referente al análisis de la región de BE correspondiente al espectro  $2p_{3/2}$  del níquel, en la Figura 6.1.2. se puede observar que los catalizadores bimetálicos presentan un pico próximo a  $856,0 \pm 0,4$  eV asignado a la presencia de especies electro-deficientes de  $\text{Ni}^{2+}$  interactuando fuertemente con la alúmina (Hwang y col., 1999; Lieske y col., 1983; Volter J., 1986) sugiriendo algunos autores la presencia de especies del tipo  $\text{NiO} \cdot x(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , con  $0 \leq x \leq 1$  (Reyes y col., 1997) formadas durante los pretratamientos térmicos, aunque no se podría descartar una fuerte interacción entre las especies electro-deficientes de  $\text{Ni}^{2+}$  con especies de Pd ricas en electrones ( $\text{Pd}^{\delta-}$ ). El bimetálico PdNiCl y los obtenidos por coimpregnación, presentan además un pico a  $852,6 \pm 0,5$  eV que puede ser asignado a  $\text{Ni}^0$  (Hwang y col., 1999), esto podría explicarse por la forma de preparación de estos bimetálicos ya que en estos catalizadores el níquel presentaría una menor interacción con el soporte. En lo referente a las relaciones atómicas obtenidas por XPS, presentadas en la Tabla 6.1.2., se puede ver la similitud de la relación Pd/Al en todos los catalizadores bimetálicos obtenidos por impregnaciones sucesivas, y que esta es menor que la relación atómica a nivel superficial del monometálico. Por otro lado se puede observar en la Tabla 6.1.2. que el bimetálico

preparado por coimpregnación y que no fue calcinado es el que mayor contenido superficial de Pd tiene, hasta 17 veces más que el resto de los bimetalicos. Los bimetalicos de precursor nitrato tienen menor relación atómica Cl/Pd que los preparados con precursor clorado. El catalizador coimpregnado calcinado es el que presenta menor valor de relación Cl/Al. Ambos catalizadores coimpregnados son los que tienen menor relación Ni/Pd.

#### 6.1.2.2 Resultados y Discusión Evaluación Catalítica Bimetalicos Pd-Ni

La selectividad para todos los catalizadores durante las diferentes evaluaciones fue superior al 98%, no detectándose productos de hidrogenólisis provenientes del veneno.

La Figura 6.1.3. muestra los resultados de conversión total de estireno en función del tiempo de los catalizadores mono y bimetalicos durante la reacción de hidrogenación de estireno en condiciones libres de veneno. Se puede observar que el catalizador PdNi\_Co\_C es el más activo. El orden observado de actividad hidrogenante es:

$\text{PdNi\_Co\_C} > \text{PdNiN} > \text{NiNPd} > \text{PdNiCl} > \text{PdCl1} > \text{NiClPd}$ .

“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”

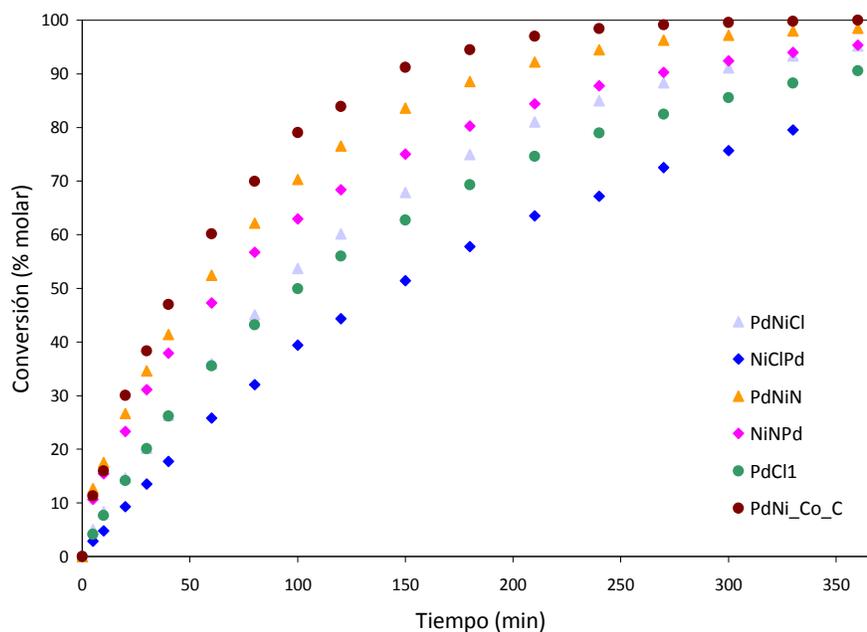


Figura 6.1.3. Conversión total de estireno en función del tiempo para los catalizadores bimetalicos Pd-Ni en la experiencia sin veneno.

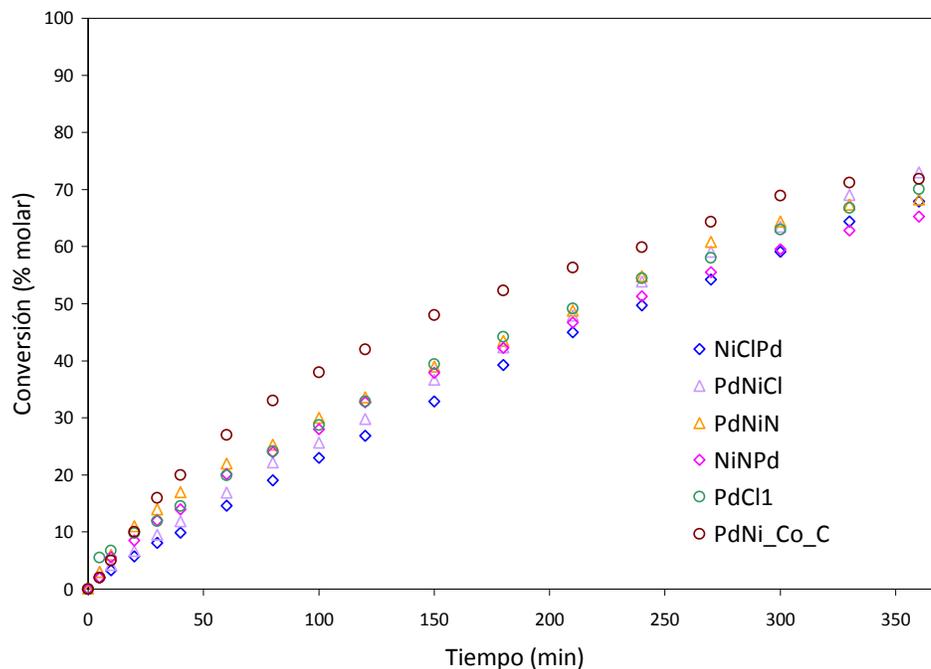
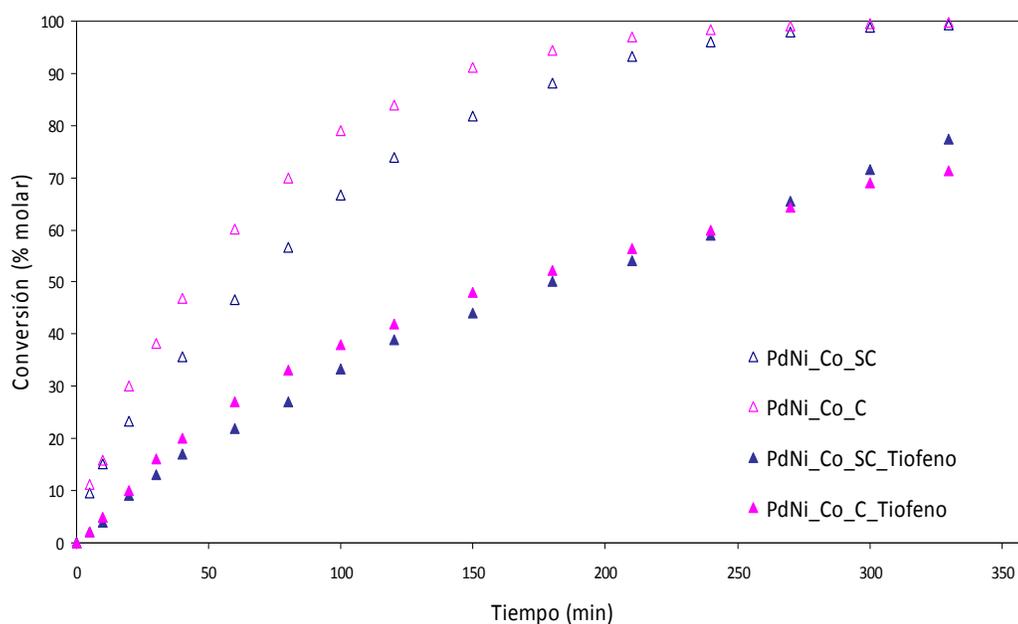


Figura 6.1.4. Conversión total de estireno en función del tiempo para los catalizadores bimetalicos Pd-Ni en la experiencia con veneno.

La Figura 6.1.4., presenta los resultados de conversión total de estireno en función del tiempo de los catalizadores preparados en la reacción de hidrogenación de estireno en presencia de tiofeno. En la experiencia catalítica con veneno respecto de la libre de veneno se puede observar una disminución de la conversión total de estireno en todos los catalizadores debido a la pérdida de sitios activos. En la Figura 6.1.4. se puede observar que el catalizador bimetalico PdNi\_Co\_C es el que en presencia de veneno presenta mayor conversión total de estireno, el catalizador NiClPd es el que presenta menor velocidad de conversión del estireno, mientras que el resto presentan conversiones totales de estireno similares. El orden observado de actividad hidrogenante en presencia de veneno es:

$\text{PdNi\_Co\_C} > \text{PdCl1} \approx \text{PdNiN} \approx \text{PdNiCl} > \text{NiNPd} \approx \text{NiClPd}$ .

El la Figura 6.1.5. se observan los resultados de las experiencias sin veneno y con veneno (tiofeno) para el catalizador bimetalico obtenido por coimpregnación sin realizar el tratamiento térmico de calcinación (SC) y con la realización del mismo (C), observándose poca variación de la conversión de estireno con el tratamiento de calcinación empleado.



**Figura 6.1.5.** Conversión total de estireno en función del tiempo para el catalizador bimetalíco obtenido por coimpregnación sin calcinar (SC) y calcinado (C) en las experiencias con y sin veneno.

Para poder comparar la sulfurresistencia de los catalizadores se determinaron las velocidades iniciales de reacción para las experiencias sin veneno ( $r_{sv}^0$ ) y con veneno ( $r_{cv}^0$ ) suponiendo una cinética tipo ley de potencia de orden cero con respecto al estireno, lo cual es válido para los perfiles de conversión obtenidos. En la Tabla 6.1.4. se presentan los valores de las velocidades de reacción iniciales obtenidas por ajuste de cuadrados mínimos ( $R^2$ ) usando el programa Scientist. Los valores de  $R^2$  indican que el ajuste logrado es muy bueno.

**Tabla 6.1.4.** Velocidades iniciales de reacción bimetálicos Pd-Ni

Catalizador	<i>Experiencias sin veneno</i>		<i>Experiencias con veneno</i>		$\alpha$
	$r_{sv}^0$ (mol mL <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$r_{cv}^0$ (mol mL <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	
PdCl1	0,234	0,991	0,114	0,981	0,51
PdNiCl	0,240	0,992	0,102	0,993	0,57
NiClPd	0,163	0,997	0,089	0,997	0,45
PdNiN	0,458	0,970	0,125	0,973	0,72
NiNPd	0,413	0,977	0,117	0,986	0,71
PdNi_coimp_SC	0,393	0,964	0,136	0,993	0,65
PdNi_coimp_C	0,508	0,985	0,156	0,985	0,69

En base a ambas constantes cinéticas obtenidas se determinó la fracción de sitios envenenados ( $\alpha$ ):

$$\alpha = 1 - r_{cv}^0 / r_{sv}^0$$

De los catalizadores preparados por impregnación sucesiva, como se puede ver en las Figuras 6.1.3. y 6.1.4. y en la Tabla 6.1.4., el catalizador NiClPd resultó ser el más sulforresistente de todos los bimetálicos estudiados. Los catalizadores bimetálicos preparados por impregnaciones sucesivas en los que el níquel proviene de precursor cloruro (PdNiCl, NiClPd) resultaron más sulforresistentes que los homólogos preparados por impregnaciones sucesivas pero con níquel de precursor nitrato (PdNiN, NiNPd) lo que podría estar asociado a la mayor relación Cl/Pd observada por XPS a nivel superficial.

Como se puede ver en la Figuras y en la Tabla si comparamos los catalizadores bimetálicos de precursor cloruro de níquel preparados por el método de impregnaciones sucesivas de un metal y luego el otro (PdNiCl y NiClPd) resultaron ser menos activos que el preparado por coimpregnación, esto podría deberse a la formación de partículas bimetálicas con diferentes microestructuras (Yuya Mukainakano y col., 2008), aunque estos resultaron ser más sulforresistentes.

En la Tabla 6.1.4. se puede ver que entre los bimetálicos preparados por impregnaciones sucesivas, los catalizadores bimetálicos NiNPd y PdNiN, en los que el Ni proviene de

precursor nitrato, resultaron ser los menos sulforresistentes, para estos catalizadores se observó por XPS que son los que presentan a nivel superficial especies Pd<sup>δ-</sup> junto con mayor relación atómica Ni/Pd y menor relación Cl/Pd.

Los resultados de XPS indican que todos los catalizadores presentan diferentes especies de Pd<sup>0</sup> y/o especies ricas en electrones Pd<sup>δ-</sup> y Pd<sub>x</sub><sup>δ+</sup>O<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub>, siendo las especies de paladio presentes sobre los bimetalicos menos electrodeficientes que las del monometálico (presentan especies de Pd con menores BE) por lo cual tendrían mayor disponibilidad de electrones. Durante la reacción de hidrogenación la ruptura del enlace H<sub>2</sub> se ve favorecida por la interacción de los orbitales metálicos *d* ricos en electrones con los orbitales moleculares de antienlace del H<sub>2</sub> (Humbert y col., 2010), debido a que los bimetalicos tienen mayor cantidad de electrones disponibles en el orbital *3d* del Pd, ésta ruptura se vería favorecida y podrían explicar la mayor actividad de éstos frente al monometálico.

Por otro lado está bien establecido en la bibliografía que el mecanismo de envenenamiento de metales del Grupo VIII por compuestos sulfurados se debe a un efecto de donación de electrones del metal al átomo de azufre, y en particular el tiofeno interactúa con la superficie del metal de forma planar a través de los electrones  $\pi$  del núcleo aromático (enlace  $\eta_5$  débil) (Lederhos y col., 2006; Kiskinova, 1982; Shriver y Atkins, 1994). Durante las evaluaciones con tiofeno algunos de los electrones del orbital *d* son compartidos con el átomo de S, por lo que el metal tendrá menor cantidad de electrones disponibles para promover la ruptura del enlace H<sub>2</sub> disminuyendo la actividad catalítica para todos los catalizadores, por lo que en parte las diferencias de actividad y sulforresistencia podría atribuirse a efectos electrónicos. Por otro lado los catalizadores bimetalicos preparados por impregnaciones sucesivas NiClPd y PdNiCl presentaron a nivel superficial elevadas relaciones atómicas Cl/Pd (datos de XPS en Tabla 6.1.2.), y resultaron ser los más sulforresistentes, por lo que podría ser que las especies oxiclорadas de paladio impedirían la

adsorción del tiofeno vía un factor estérico (gran tamaño de estas especies) y/o uno electrónico (alta electronegatividad del Cl). Los bimetálicos preparados con precursor de  $\text{NiNO}_3$ ,  $\text{PdNiN}$  y  $\text{NiNPd}$ , resultaron ser los menos sulfurresistente posiblemente por contener menor relación atómica Cl/Pd y especies de  $\text{Pd}^{\delta-}$  que serían más lábiles a actuar como bases de Lewis con el átomo de S del tiofeno (ácido de Lewis), sugiriendo efectos estérico y electrónico.

Si se comparan los catalizadores bimetálicos de precursor cloruro de níquel, los preparados por el método de impregnaciones sucesivas de un metal y luego el otro ( $\text{PdNiCl}$  y  $\text{NiClPd}$ ) presentaron menor velocidad de reacción que el preparado por coimpregnación pero resultaron ser mucho más sulfurresistentes. La mayor velocidad de reacción del bimetálico preparado por coimpregnación puede deberse a la elevada cantidad de  $\text{Pd}^0$  y  $\text{Ni}^0$  observada por XPS a nivel superficial, lo que aseguraría mayor cantidad de sitios superficiales activos. La diferencia en la sulfurresistencia entre estos bimetálicos preparados por diferentes técnicas podría deberse a la formación de partículas bimetálicas con diferentes microestructuras. Se puede observar que los catalizadores bimetálicos que mayor desactivación sufren son  $\text{PdNiN}$  y  $\text{NiNPd}$ , en los que se observa la presencia de especies de paladio ricas en electrones  $\text{Pd}^{\delta-}$ , las que tendrían mayor disponibilidad de electrones actuando como centros básicos de Lewis y donando fácilmente electrones a los S del tiofeno, centros ácidos de Lewis.

### 6.1.3. Conclusiones Bimetálicos Pd-Ni

Se evaluó el efecto de la secuencia de impregnación de las sales de Pd y Ni, como así también el efecto de la sal precursora de níquel durante la preparación de catalizadores bimetálicos paladio-níquel, sobre la actividad catalítica y sulfurresistencia a tiofeno durante la hidrogenación selectiva de estireno.

Resultados de XPS indican la presencia de diferentes especies de Pd<sup>0</sup>, Pd<sub>x</sub>δO<sub>y</sub>Cl<sub>z</sub> y especies ricas en electrones Pd<sup>δ</sup>, sugiriendo que un efecto electrónico sería en parte responsable de la mayor actividad de éstos en ausencia o presencia de tiofeno. El orden observado de actividad hidrogenante es: PdNi\_Co\_C > PdNiN > NiNPd > PdNi\_Co\_SC > > PdNiCl > PdCl1 > NiClPd. Luego del envenenamiento con 600 ppm de tiofeno el orden de actividad fue: PdNi\_Co\_C > PdNi\_Co\_SC ≈ PdNiN ≈ NiNPd ≈ PdCl1 ≈ PdNiCl ≈ NiClPd. Por otro lado al comparar las velocidades iniciales de reacción, los catalizadores bimetalicos preparados por impregnaciones sucesivas que presentaron a nivel superficial mayor contenido de Cl (PdNiCl y NiClPd) resultaron ser los más sulforresistentes, indicando que la menor adsorción del tiofeno sobre sitios activos estaría favorecida por efectos estéricos y/o electrónicos de las especies oxiclорadas de paladio que impedirían la adsorción del tiofeno.

El mayor envenenamiento de los bimetalico PdNiN y NiNPd, estaría originado posiblemente por contener menor relación atómica Cl/Pd (efectos estérico y electrónico) que se opongan a la adsorción del compuesto sulfurado y por otro lado a la presencia de especies Pd<sup>δ</sup>, especies con mayor disponibilidad de electrones, ambos factores harían comparativamente más fácil la adsorción del átomo de S del tiofeno sobre gran parte de los sitios activos.

La mayor velocidad de reacción del bimetalico preparado con precursor de NiCl<sub>2</sub> por coimpregnación frente a los preparados por impregnaciones sucesivas estaría relacionada principalmente a la mayor cantidad de Pd<sup>0</sup> y Ni<sup>0</sup> a nivel superficial, lo que asegura mayor cantidad de sitios activos disponibles a nivel superficial.

Los bimetalicos PdNiN y NiNPd con especies de paladio ricas en electrones Pd<sup>δ</sup>, son los que resultaron más envenenados debido a que tendrían mayor disponibilidad de electrones (bases de Lewis) para donar electrones a los átomos de S del tiofeno (ácidos de Lewis).

### **Catalizadores Bimetálicos Pt-Me; Me:Ni, W**

Los catalizadores de platino han demostrado ser catalizadores activos en diversas reacciones de hidrogenación selectiva. El incremento en la demanda de Pt en varias industrias como las tecnologías de las pilas de combustible y el refinado del petróleo condujo a un drástico aumento en el precio del platino en las últimas décadas. Esto indirectamente creó un aumento en el interés hacia los sistemas que contienen nanopartículas bimetálicas. Los catalizadores bimetálicos basados en Pt se utilizan habitualmente en diferentes reacciones, tanto de reformado de petróleo como en procesos de hidrogenación y deshidrogenación. Algunos autores suponen que el Pt forma uniones con otros metales formando aleaciones con mejores propiedades catalíticas que el Pt solo (Carvalho y col., 2004; Pieck y col., 1995). También se sostiene que el aumento de la actividad y selectividad de sistemas bimetálicos es producto de la alta dispersión del platino, que se consigue a través del efecto diluyente del segundo metal (Agustine y Sachtler, 1989). Una familia de catalizadores basados en platino que recibe considerable atención es la modificada por metales de transición *3d* (Michael y col., 2010), como el Ni.

Esta sección del capítulo de tesis se centró en el estudio de las interacciones del soporte utilizado, que fue  $\gamma$ -alúmina en este caso, con las fases activas compuestas por Pt y un segundo metal, W o Ni, que actúan como promotores, así como las modificaciones que implican la presencia de un promotor. En cuanto a las fases activas soportadas, se eligió el Pt ya que es uno de los metales nobles que mejores resultados da en muchas reacciones catalíticas, tales como las de hidrogenación selectiva. Asimismo la adición de un promotor de menor costo económico que el platino y que a la vez mejore las propiedades catalíticas del Pt introduciendo un nuevo sistema catalítico que resulta mucho más interesante desde el punto de vista científico e industrial.

Por otro lado, se seleccionaron como metales promotores Ni y W por mostrar un efecto sinérgico junto al Pt en otras reacciones de hidrogenación. La selección del Ni se basó en el hecho de que es muy usado industrialmente al igual que el Pd, como catalizador comercial para hidrogenación de la gasolina pirolítica, por el hecho de ser un metal económico y tener una alta actividad catalítica para este tipo de reacciones, pero la principal desventaja que presenta son las bajas selectividades hacia los productos deseados y que resultan severamente envenenados por compuestos sulfurados. Por otro lado la selección del W se basó en el hecho de que es bastante sulforresistente.

A continuación se mostrarán todos los resultados obtenidos a partir de las distintas técnicas de caracterización empleadas como así también los de las experiencias catalíticas de hidrogenación de estireno a etilbenceno y su comportamiento frente a la presencia de compuestos sulfurados.

Para un mejor entendimiento se presentarán todos los resultados de cada una de las series de catalizadores bimetálicos (Pt-W y Pt-Ni) por separado y comparadas ambas con el catalizador monometálico de Pt.

## **6.2. Catalizadores Bimetálicos Pt-W**

Estos catalizadores bimetálicos fueron preparados y estudiados por ser los catalizadores de Pt uno de los más activos para la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno y también porque varios autores encontraron un efecto favorable por la adición de W en los catalizadores de Pt sobre reacciones de hidrogenación (Regalbutto J. R. y col., 1987; Contreras J. L. y Fuentes G. A., 1996).

### 6.2.1. Experimental

Se estudió el efecto del orden de agregado de tungsteno al catalizador monometálico de Pt sobre la actividad catalítica y la sulforresistencia a tiofeno durante la hidrogenación de estireno. Los catalizadores fueron caracterizados por varias técnicas.

#### *6.2.1.1. Preparación de Catalizadores Bimetálicos Pt-W*

Los catalizadores fueron preparados utilizando como soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ketjen CK 300 (calcinada previamente a 550 °C durante 3h, S<sub>BET</sub>: 224 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Para la incorporación del metal al soporte se utilizó la técnica de impregnación por humedad incipiente. Una solución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Strem Chemicals, Cat N°: 78-0200 pureza > 99.9%) acidificada a pH=1 con HCl fue usada para obtener el catalizador monometálico de Pt. El catalizador fue secado 24 h en estufa a 100 °C y calcinado 3 h con flujo de aire seco a 550 °C y luego reducido 1 h a 400 °C con un flujo de H<sub>2</sub> de 110 mL min<sup>-1</sup>. A partir del catalizador monometálico de Pt siguiendo la técnica de impregnaciones sucesivas se prepararon los catalizadores bimetalicos Pt-W con una solución acuosa de ácido fosfotúngstico (Fluka, Cat. No 79690) de concentración adecuada para obtener catalizadores con relaciones atómicas W/Pt = 3, 6 o 12. Para la preparación del bimetalico W-Pt se impregnó el soporte con una solución acuosa de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.12WO<sub>3</sub> y luego de secarlo, calcinarlo y reducirlo, se impregnó con una solución ácida de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> en una concentración adecuada para obtener una relación atómica W/Pt = 3 sobre el bimetalico preparado. Los catalizadores bimetalicos fueron entonces secados 24 h en estufa a 100 °C y luego calcinados en flujo de aire por 7 h a 550 °C y reducidos 1 h a 400 °C en flujo de H<sub>2</sub> de 110 mL min<sup>-1</sup>. La temperatura de calcinación usada aseguró la total eliminación del fósforo del catalizador (L'Argentière y Fígoli, 1997).

En la Tabla 6.2.1. se detalla la nomenclatura usada para identificar los diferentes catalizadores estudiados. El orden de escritura de los símbolos químicos coincide con el

orden de impregnación de los metales y el número arábigo indica la relación atómica entre ambos metales W/Pt, por ejemplo el catalizador PtW3 fue impregnado primero con Pt y luego con W, con relación atómica W/Pt=3.

**Tabla 6.2.1.** Nomenclatura utilizada para identificar los catalizadores

<i>Catalizador</i>	<i>% wt Pt</i>	<i>Relación atómica W/Pt</i>
<b>PtCl1</b>	1	-
<b>PtW3</b>	1	3
<b>PtW6</b>	1	6
<b>PtW12</b>	1	12
<b>WPt3</b>	1	3

#### 6.2.1.2. Caracterización de Catalizadores Bimetálicos Pt-W

El estado electrónico de las especies superficiales de platino y tungsteno como así también las relaciones atómicas, fueron determinados por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Se utilizó un equipo VG-Microtech Multilab, con una radiación de MgK $\alpha$  (hv: 1253,6 eV), un flujo de energía de 50 eV y una presión en la cámara de análisis de  $5.10^{-7}$  Pa. Las muestras fueron tratadas in situ en presencia de H<sub>2</sub> en iguales condiciones de pretratamiento realizadas para cada catalizador previo a la reacción. Se realizó una cuidadosa deconvolución de los espectros obtenidos. La energía de enlace utilizada como referencia fue la señal del C 1s a 284,6 eV. Como para el Pt existe interferencia de la línea del Al 2p, se siguió la posición del pico 4d<sub>5/2</sub> en lugar de la más común 4f<sub>7/2</sub> de este elemento.

La determinación de las especies reducibles fue realizada por Reducción a Temperatura Programada (RTP) en un equipo Micromeritics modelo AutoChem II 2920 que cuenta con un detector de conductividad térmica. Las muestras fueron pretratadas por 30 min en corriente de aire a alta temperatura, luego se enfriaron hasta temperatura ambiente y se realizó el procedimiento de reducción hasta los 900 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C.min<sup>-1</sup>

usando una mezcla 5 % (v/v) de H<sub>2</sub>/Ar con una velocidad de flujo de 40 mL min<sup>-1</sup>. Mayores detalles de las técnicas y equipos utilizados para la caracterización de catalizadores se encuentran en el Capítulo 3.

#### *6.2.1.3. Evaluación Catalítica Catalizadores Bimetálicos Pt-W*

Las condiciones empleadas para las reacciones fueron 80 °C, 20 bar de presión de H<sub>2</sub>, 1200 rpm, 0,3 gr de catalizador y 200 mL de una solución de 5 % (v/v) de estireno en tolueno usando n-decano como estándar interno. Para el caso de las experiencias con envenenamiento, previo a la reacción se incorporaron 300 ppm de tiofeno a la mezcla reaccionante. Las paredes del reactor se encuentran completamente recubiertas con PTFE para evitar posible contaminación con los iones provenientes del material del reactor (Hu y Chen, 1998). Reactivos y productos fueron analizados en un Cromatógrafo Gaseoso con detector de ionización de llama (FID) y una columna capilar de 30 m J&W INNOWax 19091N-213.

#### *6.2.2. Resultados y Discusión Bimetálicos Pt-W*

##### *6.2.2.1. Resultados y Discusión de Caracterización Bimetálicos Pt-W*

Solo se caracterizaron los bimetálicos Pt-W con relación atómica W/Pt=3 por ser los más activos de la serie. En la Tabla 6.2.2. se encuentran detallados los valores de energías de enlace (BE) correspondientes a Pt 4d<sub>5/2</sub> y W 4f<sub>7/2</sub> y las relaciones atómicas Pt/Al, Pt/W y W/Al de los catalizadores Pt, WPt3 y PtW3. Los resultados de XPS indicaron la presencia del pico 2p<sub>3/2</sub> del cloro aproximadamente a 198,2 eV, correspondiente a especies superficiales cloruros (NIST, 2007), la presencia de Cl<sup>-</sup> en el catalizador indicarían que luego de los

pretratamientos aplicados el cloro no se eliminó completamente de los catalizadores preparados.

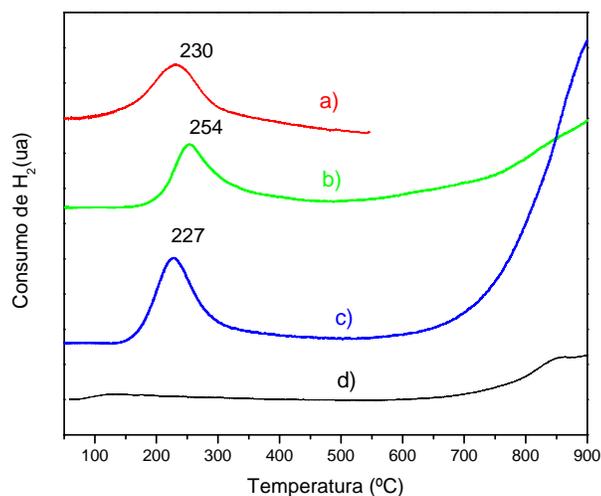
**Tabla 6.2.2.** Valores de BE (eV) y relaciones atómicas obtenidas por XPS

<i>Catalizador</i>	<i>Pt 4d<sub>5/2</sub> (eV)</i>	<i>W 4f<sub>7/2</sub> (eV)</i>	<i>Pt/Al</i>	<i>Pt/W</i>	<i>W/Al</i>
<b>PtCl1</b>	313,5 (54%) 316,7 (46%)	-	0,0035	-	-
<b>PtW3</b>	316,7	35,9	0,0173	1,5415	0,0112
<b>WPt3</b>	316,8	36,0	0,0198	1,3445	0,0147

Según la bibliografía existente, los valores de BE del catalizador monometálico de 313,5 eV y de 316,7 eV indicarían la presencia de Pt<sup>0</sup> (54%) y de especies deficientes de electrones con un estado de oxidación  $\delta^+$  próximo a 2 (46%) (NIST, 2007), sugiriendo algunos autores la formación de especies Pt<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>O<sub>z</sub> (Volter J., 1986). El orden de electrodeficiencia del platino en los diferentes catalizadores bimetalicos Pt-W sería similar: tanto el PtW3 como el WPt3, presentan en su totalidad especies electrodeficientes Pt <sup>$\delta^+$</sup> , posiblemente bajo la forma de oxocloruros de platino. La posición del pico 4f<sub>7/2</sub> del W en ambos bimetalicos, indicaría que el W se encuentra electrodeficiente, dado que de acuerdo con la bibliografía la BE del pico 4f<sub>7/2</sub> del W<sup>0</sup> es 34,0 eV (NIST, 2007), por lo que estaría asociada a la presencia de especies WO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (con W<sup>6+</sup>) a nivel superficial (Benitez y col., 1999).

Al comparar los valores de relaciones atómicas Pt/Al informadas en la Tabla para los catalizadores de PtCl1, WPt3 y PtW3 se puede deducir que a nivel superficial los bimetalicos tienen mayor concentración de Pt que el monometálico, presentando el catalizador WPt3 la mayor concentración de Pt a nivel superficial por átomo de Al.

En la Figura 6.2.1. se presentan los perfiles de RTP de los bimetalicos Pt-W con relación atómica W/Pt = 3, variando el orden de impregnación.



**Figura 6.2.1.** Perfiles de RTP (a) PtCl1; (b) PtW3; (c) WPT3 y (d) W.

En esta Figura se puede observar que el espectro correspondiente al catalizador monometálico de Pt presenta un pico ancho entre 140 y 427°C que correspondería según la bibliografía a diferentes especies de Pt. Lieske y col. (Lieske y col., 1983) reportaron que catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de precursores clorados presentaron dos picos en el perfil RTP debido a especies complejas que contienen cloruros: a 260 °C atribuido a [Pt<sup>IV</sup>(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>] y otro a 290 °C atribuido a [Pt<sup>IV</sup>O<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>]. La formación de estas especies depende fundamentalmente de la temperatura de calcinación del catalizador (Völter J., 1986). Reyes y col. (Reyes y col., 1997) han atribuido el pico a 147–187 °C a la reducción de PtO<sub>2</sub> y otro cercano a 327 °C a la reducción de PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>. Por último Navarro y col. (Navarro y col., 2000) publicaron que catalizadores de platino, preparados a partir de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, soportados sobre sílica-alúmina mostraron un pico ancho de reducción entre 27 - 427 °C sugiriendo la presencia de diferentes especies oxiclорadas como por ejemplo Pt(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>, PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> y PtO<sub>2</sub>. De acuerdo con la bibliografía consultada y la temperatura de calcinación empleada (550 °C)

el pico ancho de la Figura 6.2.1. (a), (b) y (c) entre 150 y 427 °C de los catalizadores Pt, PtW3 y WPt3 podría relacionarse a la reducción de especies oxiclорadas  $Pt^{\delta+}O_xCl_y$ .

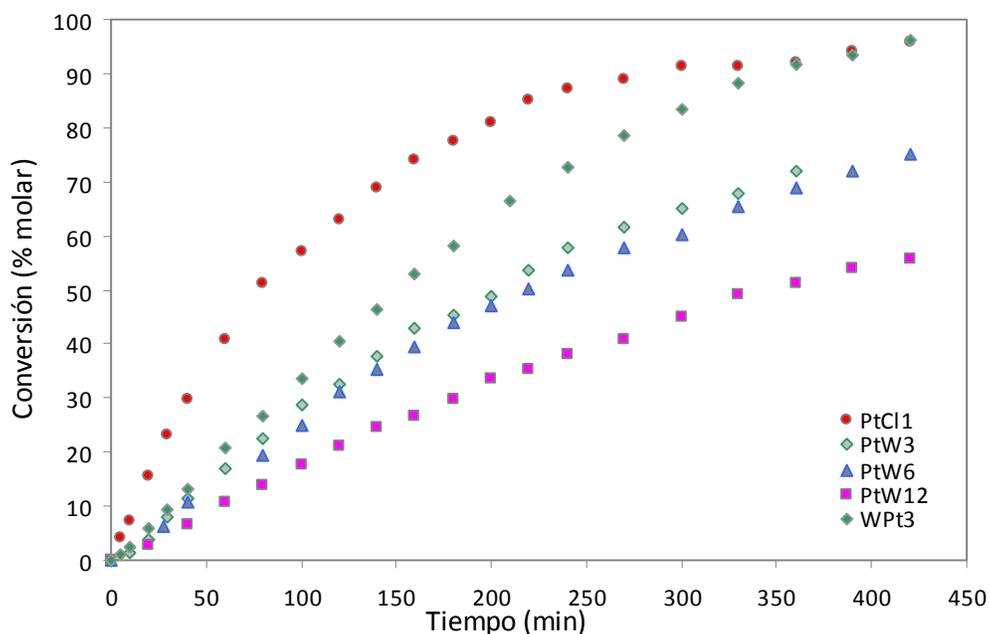
Para el bimetálico PtW3 el pico se desplaza a temperaturas mayores, sugiriendo la presencia de especies de platino de mayor dificultad de reducción, lo cual puede ser indicio de un cierto efecto decorativo del  $WO_x$  sobre el Pt.

En la Figura 6.2.1.(d) se observa que el perfil de reducción del catalizador monometálico de W presenta un pico principal que comienza a 620 °C con un hombro a 870 °C. El máximo consumo de  $H_2$  ocurre a temperaturas mayores de 950 °C. Estos resultados coinciden con lo reportado por Contreras y col. (Contreras y col., 2009) quienes informaron que trazas de especies  $WO_x/Al_2O_3$  con picos de reducción a temperaturas altas entre 677 y 1027 °C que podría atribuirse a la reducción de especies muy dispersas de  $WO_x$  unidas a la alumina con enlaces muy fuertes. En el mismo sentido Cruz y col. (Cruz y col., 2002) informaron un pico principal de reducción de W a 1050 °C para catalizadores  $WO_3-Al_2O_3$  atribuido a la reducción de  $WO_x$  a W. Logie y col. (Logie y col., 1999) reportaron que picos a 800 °C pueden atribuirse a la reducción al estado metálico de especies amorfas a tungsteno soportadas sobre alumina y de especies oxidadas de tungsteno con estequiometría  $WO_{3-x}$  ( $0 < x < 1$ ). Por lo tanto de acuerdo a la bibliografía consultada para estos catalizadores con cargas de tungsteno por debajo de la submonocapa (como lo son nuestros catalizadores), el pico de reducción por arriba de 727 °C puede ser atribuido a la reducción de especies amorfas  $WO_x$  ( $W^{\delta+}$  a  $W^0$ ) (Li y col., 2007). Este segundo pico es más intenso para el bimetálico WPt3 sugiriendo una mayor interacción de las especies amorfas  $WO_x$  con la alumina, posiblemente originadas a causa del doble tratamiento térmico de calcinación sufrido por el W durante la preparación de este catalizador.

### 6.2.2.2. Resultados y Discusión de Evaluación Catalítica Bimetálicos Pt-W

La selectividad para todos los catalizadores durante las diferentes evaluaciones fue superior al 98%, no detectándose productos de hidrogenólisis provenientes del veneno.

En la Figura 6.2.2. se presentan los resultados de conversión total de estireno en función del tiempo para los catalizadores bimetálicos Pt-W comparados con los del monometálico de Pt en ausencia de veneno.

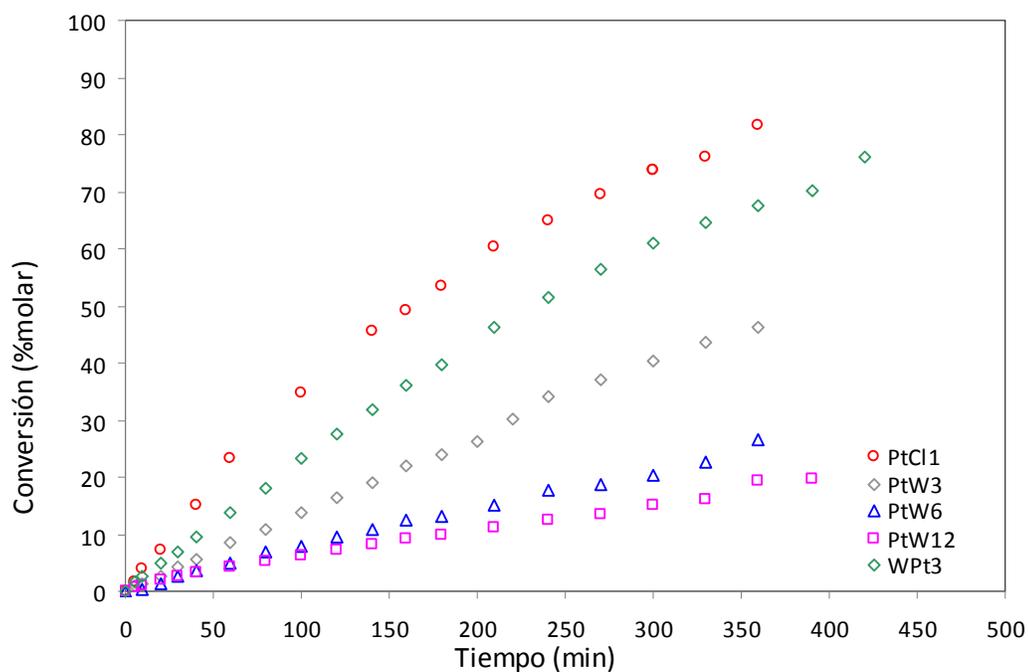


**Figura 6.2.2.** Conversión total de estireno en función del tiempo para los catalizadores Pt-W en la experiencia sin veneno.

En la Figura 6.2.2. se puede observar que el catalizador monometálico de Pt es el que presenta mayor conversión de estireno. El orden de conversión total de estireno observado fue: Pt > WPt3 > PtW3 > PtW6 >> PtW12. El catalizador WPt3 presenta a

bajos tiempos de reacción menor conversión total que el catalizador monometálico, pero a partir de los 320 min tiene conversiones totales similares a éste.

La Figura 6.2.3. presenta los resultados catalíticos del monometálico de Pt y los bimetalicos Pt-W obtenidos durante las experiencias en presencia de tiofeno como veneno. En esta Figura se puede observar una disminución de la conversión total de estireno para todos los catalizadores respecto de las evaluaciones sin veneno, posiblemente debido a la pérdida de sitios activos. Además se puede observar que la serie de bimetalicos PtW es la que sufrió mayor envenenamiento.



**Figura 6.2.3.** Conversión total de estireno en función del tiempo para los catalizadores Pt-W en la experiencia con 300 ppm de tiofeno.

La mayor conversión total de estireno durante las evaluaciones en ausencia y presencia de tiofeno del catalizador monometálico de Pt estaría originada por la presencia de Pt<sup>0</sup> encontrado a nivel superficial por XPS. La mayor disponibilidad de electrones en el orbital *4d* favorecería la adsorción disociativa de moléculas de hidrógeno, sugiriendo que efectos electrónicos serían en parte responsables de la mayor actividad del catalizador monometálico. Por otro lado las menores conversiones de estireno de los catalizadores PtW se debería en gran parte a efectos geométricos originados por especies WO<sub>x</sub> depositadas sobre los sitios activos de platino (efecto decorativo).

Para poder comparar la sulfurresistencia de los catalizadores se determinaron las velocidades iniciales de reacción para las experiencias sin veneno ( $r_{sv}^0$ ) y con veneno ( $r_{cv}^0$ ) suponiendo una cinética tipo ley de potencia de orden cero con respecto al estireno, lo cual es válido para los perfiles de conversión obtenidos. A partir de estos valores y considerando un modelo simple de desactivación lineal (orden de desactivación igual a cero) (Froment y Bischoff, 1990), se puede determinar la fracción de sitios envenenados ( $\alpha$ ), donde  $\alpha = (1 - r_{cv}^0/r_{sv}^0)$ . En la Tabla 6.2.3. se presentan los valores de las velocidades de reacción iniciales obtenidas por ajuste de cuadrados mínimos ( $R^2$ ) usando el programa Scientist. Los valores de  $R^2$  indican que el ajuste logrado para las velocidades iniciales ( $r_{cv}^0$  o  $r_{sv}^0$ ) es muy bueno.

**Tabla 6.2.3.** Velocidades iniciales de reacción y fracción de sitios envenenados ( $\alpha$ )

Catalizador	Experiencias sin veneno		Experiencias con veneno		$\alpha$
	$r_{sv}^0$ [mol Lt <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$R^2$	$r_{cv}^0$ [mol Lt <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ]	$R^2$	
<b>PtCl1</b>	0.6771	0.9952	0.3428	0.9970	0.49
<b>PtW3</b>	0.2727	0.9987	0.1359	0.9997	0.50
<b>PtW6</b>	0.2481	0.9993	0.0797	0.9986	0.67
<b>PtW12</b>	0.1698	0.9989	0.0611	0.9900	0.64
<b>WPt3</b>	0.3307	0.9995	0.2260	0.9996	0.32

Los resultados presentados en la Tabla muestran que los catalizadores bimetálicos PtW6 y PtW12 sufrieron mayor envenenamiento que el monometálico. El catalizador WPt3 presentó menor fracción de sitios envenenados que el monometálico, mientras que el bimetálico con orden de impregnación inverso, PtW3 presentó similar cantidad de sitios envenenados que el PtCl1. La mayor sulforresistencia de WPt3 estaría asociada a la presencia a nivel superficial de especies electrodeficientes de Pt<sup>δ+</sup> interactuando con diferente tipos de fuerzas con especies WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 6.2.3. Conclusiones Bimetálicos Pt-W

Para los catalizadores bimetálicos PtW preparados a partir del monometálico de Pt, se observó que a mayor cantidad de tungsteno agregado, menor es la velocidad de hidrogenación del estireno, en las condiciones en ausencia y en presencia de tiofeno, sugiriendo un efecto decorativo del Pt por parte de especies WO<sub>x</sub>.

En lo referente al orden de impregnación, se observó que el bimetálico WPt3 presenta mayor velocidad de hidrogenación del estireno que el bimetálico PtW3 tanto en ausencia como en presencia de veneno. Si bien a nivel superficial ambos catalizadores presentarían similitud de especies electrodeficientes de Pt y W (según surge de resultados XPS), la diferencia de actividad y sulforresistencia estaría asociada a efectos decorativos del Pt<sup>δ+</sup> por especies WO<sub>x</sub> sobre el catalizador PtW3.

La mayor velocidad de hidrogenación de estireno obtenida con el catalizador monometálico podría estar relacionada a la presencia de especies Pt<sup>0</sup> encontradas por XPS; por otro lado, éstas especies de platino metálico podrían actuar como sitios básicos de Lewis favoreciendo el envenenamiento con tiofeno (ácido de Lewis). La mayor sulforresistencia de WPt3 estaría asociada a la presencia a nivel superficial de especies electrodeficientes de Pt<sup>δ+</sup> interactuando con diferente tipos de fuerzas con especies WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **6.3. Catalizadores Bimetálicos Pt-Ni**

#### *6.3.1. Experimental Bimetálicos Pt-Ni*

Se estudió el efecto de la secuencia de impregnación y de la naturaleza de la sal precursora de Ni en catalizadores bimetálicos Pt-Ni sobre la actividad catalítica y la sulforresistencia a tiofeno durante la hidrogenación de estireno. Los catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de ICP, RTP y XPS.

##### *6.3.1.1. Preparación de Catalizadores Bimetálicos Pt-Ni*

Los catalizadores bimetálicos Pt-Ni fueron preparados por impregnaciones sucesivas utilizando  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ketjen CK 300 previamente calcinada como soporte ( $S_{\text{BET}}$ : 224 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Para la incorporación de los metales al soporte se utilizó la técnica de impregnación por humedad incipiente. La carga de Pt y Ni se mantuvieron constantes: 1 y 2,1 % m/m respectivamente para todos los catalizadores preparados. El punto de humedad incipiente del soporte seco fue de 0,7 mL g<sup>-1</sup>. Soluciones ácidas (pH = 1 con HCl) de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y NiCl<sub>2</sub>, fueron impregnadas sobre la alúmina para obtener los catalizadores monometálicos Pt y NiCl. Una solución ácida (pH=1 con HNO<sub>3</sub>) de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O se usó para obtener el catalizador monometálico NiN. Todos los catalizadores monometálicos se secaron 24 h en estufa a 100 °C, luego se calcinaron en aire seco por 3 h a 550 °C y por último fueron reducidos 1 h a 400 °C con un flujo de H<sub>2</sub> de 110 mL min<sup>-1</sup>. Luego se realizó la impregnación del segundo precursor metálico: a) H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> sobre los monometálicos de níquel de precursor nitrato y cloruro para obtener NiNPt y NiClPt respectivamente; y b) NiCl<sub>2</sub> y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sobre Pt para obtener PtNiCl y PtNiN respectivamente. Los catalizadores bimetálicos resultantes fueron nuevamente secados, calcinados y reducidos en iguales condiciones que los monometálicos.

### 6.3.1.2. Caracterización de Catalizadores Bimetálicos Pt-Ni

La composición química de Pt y Ni de los catalizadores fue determinada por Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-AES) usando un equipo Perkin Elmer 2100, luego de una digestión de las muestras en solución de ácido sulfúrico diluido.

El estado electrónico de las especies superficiales de platino y níquel como así también las relaciones atómicas de los distintos elementos se determinaron por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Los análisis de XPS se realizaron en un equipo Multitécnica UniSpecs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al modelo XR50 y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 200 W. La presión durante las medidas fue menor a  $2 \cdot 10^{-8}$  mBar. Previamente las muestras se redujeron *ex situ* 1 h y se sometieron *in situ* a tratamiento en flujo de H<sub>2</sub>/Ar a 400 °C durante 10 min en la cámara de reacción del instrumento. La energía de enlace utilizada como referencia fue la señal del C 1s 284,6 eV. Como existe interferencia entre las energías de enlace 2p del Al y 4f<sub>7/2</sub> del Pt, se siguió la posición del pico 4d<sub>5/2</sub> del platino.

La determinación de las especies reducibles fue realizada por Reducción a Temperatura Programada (RTP) en un equipo Ohkura TP2002 con detector de conductividad térmica. Las muestras fueron pretratadas *in situ* por 30 min en corriente de aire a alta temperatura, luego se enfriaron hasta temperatura ambiente y se realizó el procedimiento de reducción con una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta los 900 °C usando una mezcla 5 % (v/v) de H<sub>2</sub>/Ar.

La cantidad y fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores fueron medidas por medio de la desorción a temperatura programada de piridina. Muestras de 200 mg de catalizador previamente reducido se impregnaron con exceso de piridina a temperatura ambiente y el

exceso de piridina fue evaporado bajo campana a temperatura ambiente hasta obtener un polvo seco. Luego las muestras se colocaron en un reactor con flujo de nitrógeno constante durante todo el experimento de 40 mL min<sup>-1</sup>. Una primera etapa de desorción de la piridina débilmente adsorbida y estabilización se realizó por calentamiento de las muestras a 110 °C durante 1 h. Luego la temperatura se incrementó de 110 a 550 °C a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup>. La salida del reactor fue directamente analizada por Cromatografía Gaseosa con detector de ionización de llama (FID).

Difractogramas de rayos X se obtuvieron a partir de analizar las muestras en polvo, usando un equipo Shimadzu XD-D1 con una radiación CuK<sub>α</sub> ( $\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$ ) en un rango de  $15 < 2\theta < 85^\circ$  y con una velocidad de barrido de 1° min<sup>-1</sup>. Las muestras fueron pulverizadas y reducidas ex situ bajo flujo de hidrógeno, se enfriaron a temperatura ambiente y luego se depositaron en la cámara del equipo para realizar la adquisición de datos.

Mayores detalles de las técnicas y equipos utilizados para la caracterización de catalizadores se encuentran en el Capítulo 3.

#### *6.3.1.3. Evaluación Catalítica Catalizadores Bimetálicos Pt-Ni*

La reacción test empleada y las condiciones fueron las mismas que para la serie de catalizadores bimetálicos Pt-W ya explicada en el punto 6.2.1.3. Para el caso de las experiencias con envenenamiento, previo a la reacción se incorporaron 300 ppm de tiofeno a la mezcla reaccionante.

### 6.3.2. Resultados y Discusión

#### 6.3.2.1 Resultados y Discusión Caracterización Bimetálicos Pt-Ni

En la Tabla 6.3.1. se detalla la nomenclatura usada para identificar los catalizadores

bimetálicos Pt-Ni estudiados. Las concentraciones másicas determinadas por la técnica de ICP fueron 1 % Pt y 2,1 % Ni, con una relación atómica Ni/Pt = 7.

En las Figuras 6.3.1. y 6.3.2. se encuentran representados los espectros del platino y níquel obtenidos con la técnica de XPS para todos los catalizadores. Las energías de enlaces (BE) se determinaron por ajuste de las curvas y las relaciones atómicas Pt/Al y Cl/Pt por el cálculo de los cocientes de las áreas correspondientes, estos datos se detallan en las Tablas 6.3.1. y 6.3.2.

Como se muestra en la Figura 6.3.1. todos los catalizadores presentan un pico de Pt  $4d_{5/2}$  a bajas BE, en un rango entre 312,3 a 313,5 eV, que podrían atribuirse según la bibliografía a Pt<sup>0</sup> (NIST, 2007; Serrano-Ruiz y col., 2006). Al comparar estas BE de los catalizadores bimetálicos respecto del monometálico, se observa un corrimiento entre 0,8 y 1,2 eV hacia menores valores de BE, indicando la presencia de especies Pt<sup>δ-</sup> con mayor disponibilidad de electrones que Pt<sup>0</sup>, lo que podría deberse a la formación de enlaces metálicos o aleaciones que ocurren a bajas temperaturas (Park y col., 2003; Abu Bakar y col., 2009). Por otro lado un segundo pico con BE entre 314,8 y 316,7 eV podría ser atribuido a especies complejas electrodeficientes de platino Pt<sup>δ+</sup>, con  $0 < \delta < 2$ , estabilizadas por la presencia de cloruros remanentes (NIST, 2007). Mientras que un tercer pico con BE entre  $317,6 \pm 0,4$  eV indicaría la presencia de otra especie compleja electrodeficiente de platino Pt<sup>ρ+</sup>, Pt<sup>ρ+</sup>Cl<sub>x</sub>O<sub>y</sub> con  $2 < \rho < 4$  (NIST, 2007) formada durante el proceso de calcinación y posterior reducción (Serrano-Ruiz y col., 2006). En la Tabla 6.3.2. se puede observar que el catalizador PtNiCl es el que presenta especies de Pt con menor valor de energía de enlace y mayor contenido de Ni<sup>0</sup>.

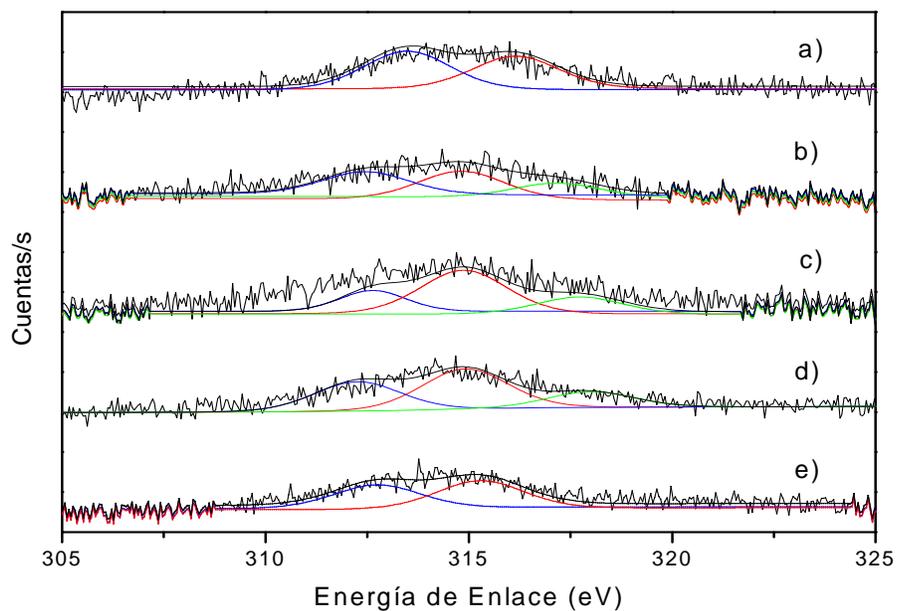


Figura 6.3.1. Espectros XPS de Pt 4d<sub>5/2</sub> (a) Pt; (b) NiClPt; (c) NiNPt; (d) PtNiCl y (e) PtNiN.

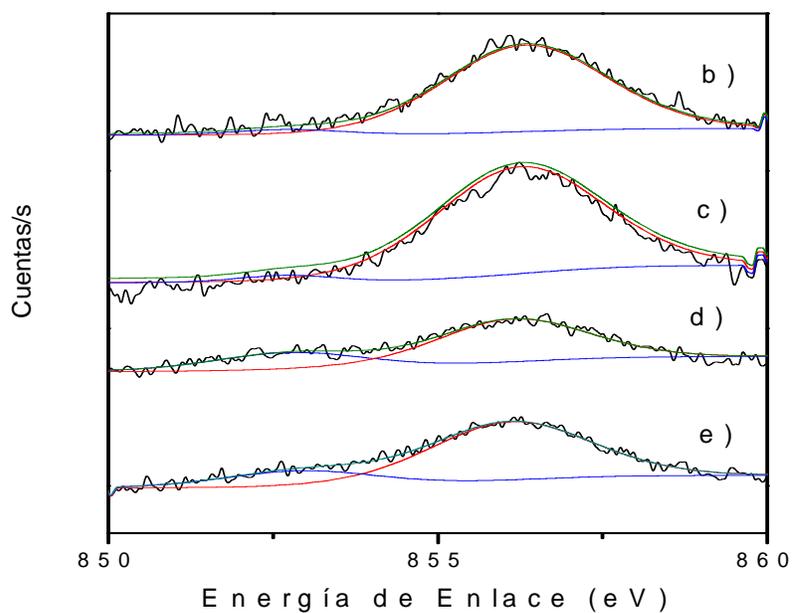


Figura 6.3.2. Espectros XPS de Ni 2p<sub>3/2</sub> (b) NiClPt; (c) NiNPt; (d) PtNiCl y (e) PtNiN.

**Tabla 6.3.1.** Nomenclatura usada y relaciones atómicas obtenidas por XPS.

Catalizador	1° imp.	2° imp.	Pt/Al (at at <sup>-1</sup> )	Cl/Pt (at at <sup>-1</sup> )
<b>Pt</b>	Pt	-	0,0035	0,96
<b>NiClPt</b>	Ni	Pt	0,0038	2,49
<b>NiNPt</b>	Ni	Pt	0,0035	2,07
<b>PtNiCl</b>	Pt	Ni	0,0036	1,33
<b>PtNiN</b>	Pt	Ni	0,0039	1,13

NiN: Precursor Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – NiCl: Precursor NiCl<sub>2</sub>**Tabla 6.3.2.** Valores de BE obtenidas por XPS para Ni 2p<sub>3/2</sub> y Pt 4d<sub>5/2</sub>

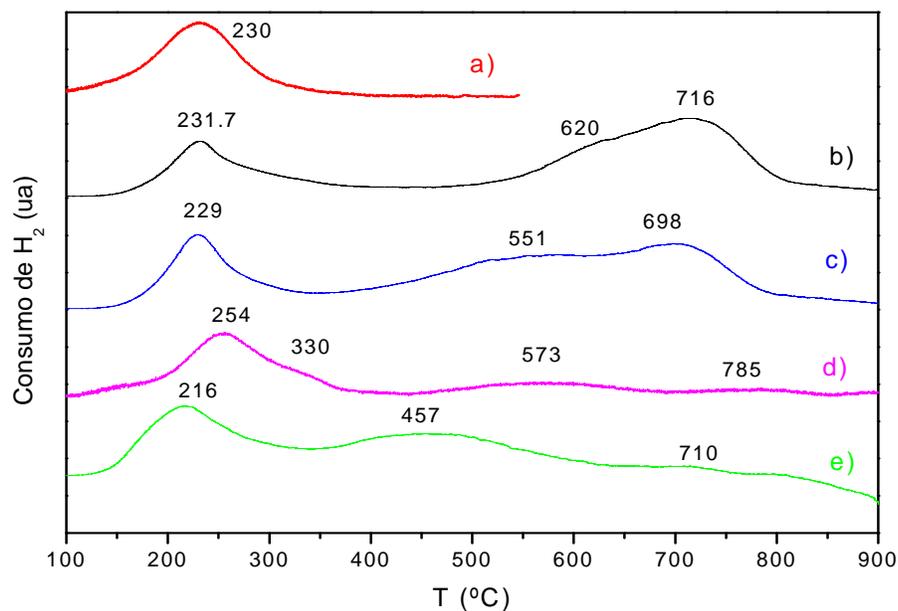
Catalizador	Ni 2p <sub>3/2</sub> BE (eV)		Pt 4d <sub>5/2</sub> BE (eV)		
<b>Pt</b>			313,5 (54%)		316,7 (46%)
<b>NiClPt</b>	852,5 (3%)	856,2 (97%)	312,6 (21%)	314,9 (57%)	317,7 (22%)
<b>NiNPt</b>	852,7 (4%)	856,3 (96%)	312,4 (35%)	314,8 (43%)	317,2 (22%)
<b>PtNiCl</b>	852,7 (28%)	856,1 (72%)	312,3 (35%)	314,9 (47%)	318,0 (18%)
<b>PtNiN</b>	852,9 (20%)	856,1 (80%)	312,7 (47%)	315,3 (53%)	

En lo referente al análisis de la región de BE correspondiente al espectro 2p<sub>3/2</sub> del níquel, en la Figura 6.3.2. se puede observar que los catalizadores bimetalicos presentan dos picos, el primero con máximos alrededor de 852,7 ± 0,2 eV que pueden ser asignados a Ni<sup>0</sup> (NIST, 2007) y otro próximo a 856,2 ± 0,1 eV asignado a la presencia de especies electro-deficientes de Ni<sup>2+</sup> asociado, según la bibliografía disponible, a especies de níquel interactuando fuertemente con la alúmina (NIST, 2007; Wagner y col., 1978; Castaño y col., 2007), sugiriendo algunos autores la presencia de especies del tipo NiO • x(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), con 0 ≤ x ≤ 1 (Salagre y col., 1996) formadas durante los pretratamientos térmicos. Para el caso de los bimetalicos NiNPt y NiClPt la señal asignada a Ni<sup>0</sup> es más pequeña comparada con los bimetalicos de orden inverso de impregnación, PtNiCl y PtNiN, que tienen respectivamente 28 y 20% de níquel completamente reducido; esto podría deberse a la forma de preparación de estos catalizadores ya que los bimetalicos impregnados en primer lugar con níquel presentarían una interacción más fuerte con el soporte debido al doble tratamiento de

calcinación y de reducción durante la preparación, dificultándose así la reducción de las especies de níquel. Los bimetálicos tienen ligeramente mayores BE de los picos de Ni  $2p_{3/2}$  que el monometálico de níquel (852,3 eV) (Wagner y col., 1978), posiblemente debido a que el platino estaría unido al níquel posiblemente a través de un enlace metálico o aleación, al ser el Pt más electronegativo dispondría de mayor densidad electrónica ( $Pt^{\delta-}$ ) y el níquel dispondría de menor densidad electrónica (especies más electro-deficientes).

Los espectros XPS de los catalizadores mostraron un pico próximo a 198,5 que corresponde a Cl  $2p_{3/2}$ , y puede ser asociado a especies cloruros (NIST, 2007) que no fueron eliminados durante las etapas de pretratamiento térmico. En lo referente a las relaciones atómicas obtenidas por XPS, presentadas en la Tabla 6.3.1., se puede ver la similitud de la relación Pt/Al en todos los catalizadores. Los catalizadores que presentan elevadas relaciones Cl/Pt son los bimetálicos donde se impregnó último el Pt.

En la Figura 6.3.3. se presentan los perfiles de RTP de los catalizadores mono y bimetálicos calcinados; en la misma se superpusieron los espectros con el fin de comparar posiciones de los picos.



**Figura 6.3.3.** Perfiles de RTP (a) PtClI; (b) NiClPt; (c) NiNPt; (d) PtNiCl y (e) PtNiN.

Lieske y col. (Lieske y col., 1983) reportaron que catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de precursores clorados presentaron dos picos en el perfil RTP debido a especies complejas que contienen cloruros: a 260 °C atribuido a [Pt<sup>IV</sup>(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>] y otro a 290 °C atribuido a [Pt<sup>IV</sup>O<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>]. La formación de estas especies depende fundamentalmente de la temperatura de calcinación del catalizador (Völter J., 1986). Reyes y col. (Reyes y col., 1997) han atribuido el pico entre 147–187 °C a la reducción de PtO<sub>2</sub> y otro cercano a 327 °C a la reducción de PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>. Por último Navarro y col. (Navarro y col., 2000) publicaron que catalizadores de platino, preparados a partir de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, soportados sobre sílica-alúmina mostraron un pico ancho de reducción entre 27 - 427 °C sugiriendo la presencia de diferentes especies oxiclорadas como por ej. Pt(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>, PtO<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub> y PtO<sub>2</sub>. Por otro lado, con respecto a los catalizadores de Ni soportados sobre alúmina algunos autores definen tres regiones diferentes en base al rango de temperatura aplicado: I) hasta 327 °C se reducen óxidos de Ni con interacciones débiles o prácticamente nulas con el soporte (NiO bulk); II) entre 327 y 727 °C ocurre la reducción de óxidos de Ni que interactúan fuertemente con el soporte; y III) la

región entre 727 y 1000 °C, se produce la reducción de aluminatos de níquel,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (Kim y col., 2006; Hoffer y col., 2000; Juan-Juan y col., 2006; Hou y col., 2003).

De acuerdo con la bibliografía consultada, el pico ancho observado entre 150 y 427 °C en las Fig. 6.3.3. (a), (b) y (c) para los catalizadores PtCl1, NiClPt y NiNPt, podría deberse a la reducción de especies oxiclорadas  $\text{Pt}^{\delta+}\text{O}_x\text{Cl}_y$ . Mientras que para los bimetalicos impregnados en primer lugar con platino y luego con níquel (Fig. 6.3.3. (d) y (e)), dado que el primer pico es mucho más ancho que el observado para el catalizador monometálico de platino, el mismo correspondería a la reducción en simultáneo de platino y de NiO bulk (Kim y col., 2006; Hoffer y col., 2000; Cardenas-Lizana y col., 2008; Li y col., 2006; Hou y col., 2003). Para el caso de PtNiN el primer pico se encuentra desplazado hacia menores temperaturas (216 °C, lo que indicaría que en dicho catalizador se encuentran presentes especies de Pt más fácilmente reducibles que en el monometálico, posiblemente por ser especies más pequeñas (Abu Bakar N. H. H. y col., 2009). Mientras que para PtNiCl la posición del primer pico está desplazado hacia mayores temperaturas (254 °C) sugiriendo partículas de Pt de mayor tamaño que las del monometálico. Para los bimetalicos también se observan picos de reducción en el rango 327-727 °C, que pueden ser atribuidos a la reducción de NiO con fuerte interacción con el soporte (Reyes y col., 1997; Li y col., 2006; Hou y col., 2003; Abelló y col., 2008), para los bimetalicos NiNPt y NiClPt la posición de los picos se encuentra ligeramente desplazada a mayores temperaturas, lo cual indicaría mayor dificultad de reducción de las especies de níquel presentes en dichos bimetalicos, debido a una mayor interacción de NiO con otras especies presentes sobre el soporte o con el soporte debido al doble tratamiento de calcinación y reducción que sufrió este metal durante la preparación por ser el primer precursor impregnado.

De acuerdo con la bibliografía consultada y a la temperatura de reducción usada (400 °C), podríamos decir que para los catalizadores preparados el pico ancho entre 150 y 427 °C

estaría relacionado a la reducción de  $\text{PtO}_2$  junto con especies oxiclорadas  $\text{Pt}^{\delta+}\text{O}_x\text{Cl}_y$  o  $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]$  para todos los catalizadores preparados, y para los bimetalicos  $\text{PtNiN}$  y  $\text{PtNiCl}$  también se debería a la reducción de níquel con débil interacción con el soporte. Los resultados obtenidos por RTP coinciden con lo encontrado por XPS ya que en todas las muestras habría especies  $\text{Pt}^0$  y oxiclорadas de  $\text{Pt}^{\delta+}$  y mayor cantidad de  $\text{Ni}^0$  a nivel superficial en los bimetalicos  $\text{PtNiN}$  y  $\text{PtNiCl}$ . Además el hecho que el bimetalico  $\text{PtNiN}$  presente el primer pico a bajas temperaturas es consistente con la mayor cantidad de platino reducido ( $\text{Pt}^{\delta-}$ ) encontrado por XPS para los bimetalicos. Por otro lado, la mayor dificultad de reducción de las especies de Ni sobre los bimetalicos  $\text{NiNPt}$  y  $\text{NiClPt}$  observada en Fig. 6.3.3. (b) y (c), es consistente con la menor cantidad de especies  $\text{Ni}^0$  encontradas por XPS.

Cuando una base se adsorbe sobre una superficie ácida, aparecen enlaces fuertes entre ambos y altas temperaturas son necesarias para desorber la base. En el caso de la piridina, las moléculas adsorbidas sobre sitios ácidos débiles son desorbidos a bajas temperaturas, mientras que las desorbidas a altas temperaturas indican fuertes enlaces entre la base con los sitios ácidos del catalizador. La cantidad de base evacuada en función de la temperatura proporciona una medida de la distribución de la fuerza ácida. Los espectros de desorción de piridina en función de la temperatura para cada catalizador fueron integrados por regiones para determinar los sitios ácidos débiles (temperaturas hasta 500 °C), los sitios ácidos intermedios (entre 500 y 600 °C), y sitios ácidos fuertes (desorben piridina a temperaturas mayores de 600 °C), dichos valores se encuentran tabulados en la Tabla 6.3.3 junto con la acidez total. En la Tabla se observa una marcada diferencia en el tipo de fuerzas ácidas que hay en los distintos catalizadores preparados, resultando la acidez total de los catalizadores bimetalicos entre 4 y 27 veces mayor que la del monometalico. Así también se puede ver un marcado efecto sobre la distribución de fuerza ácida y sobre la acidez total del catalizador bimetalico del tipo de precursor de níquel usado y del orden de impregnación de las sales

precursoras. Estos resultados concuerdan con las diferentes distribuciones de especies electro-deficientes de platino y níquel encontradas a nivel superficial por XPS, ya que ambas especies aportarían sitios ácidos de Lewis. Se puede observar que los catalizadores que resultaron con mayor acidez total tienen el Pt depositado más externamente y son los que tienen muy baja cantidad de Ni<sup>0</sup>. Los valores mostrados en la Tabla 6.3.3. sugieren el siguiente orden decreciente de acidez total de los catalizadores: NiClPt > NiNPt >> PtNiCl > PtNiN > Pt, el cual sigue idéntica tendencia decreciente con la relación atómica Cl/Pt observada por XPS. Carvalho y col. (Carvalho y col., 2004) observaron que un soporte clorado presentaba 2,9 veces más acidez que la alumina pura, presentando sitios ácidos de diferente fuerza producidos por el reemplazo de diferentes familias de grupos OH<sup>-</sup> por Cl<sup>-</sup> y por el desplazamiento del agua coordinada a átomos superficiales de Al de diferente naturaleza química.

**Tabla 6.3.3.** Cuantificación de los sitios ácidos sobre los catalizadores.

<i>Catalizador</i>	<i>Distribución de Fuerzas Ácidas (ua)</i>			<i>Acidez Total Concentración (ua)</i>
	<i>700-600 °C (fuerte)</i>	<i>600-500 °C (medio)</i>	<i>100-500 °C (débil)</i>	
<b>Pt</b>	-	2,3 10 <sup>4</sup>	8,9 10 <sup>4</sup>	1,1 10 <sup>5</sup>
<b>PtNiCl</b>	1,8 10 <sup>5</sup>	5,8 10 <sup>5</sup>	2,1 10 <sup>5</sup>	9,7 10 <sup>5</sup>
<b>PtNiN</b>	3,2 10 <sup>5</sup>	8,4 10 <sup>4</sup>	7,1 10 <sup>4</sup>	4,7 10 <sup>5</sup>
<b>NiClPt</b>	-	2,5 10 <sup>5</sup>	2,7 10 <sup>6</sup>	29,5 10 <sup>5</sup>
<b>NiNPt</b>	3,7 10 <sup>4</sup>	4,5 10 <sup>5</sup>	1,8 10 <sup>6</sup>	22,5 10 <sup>5</sup>

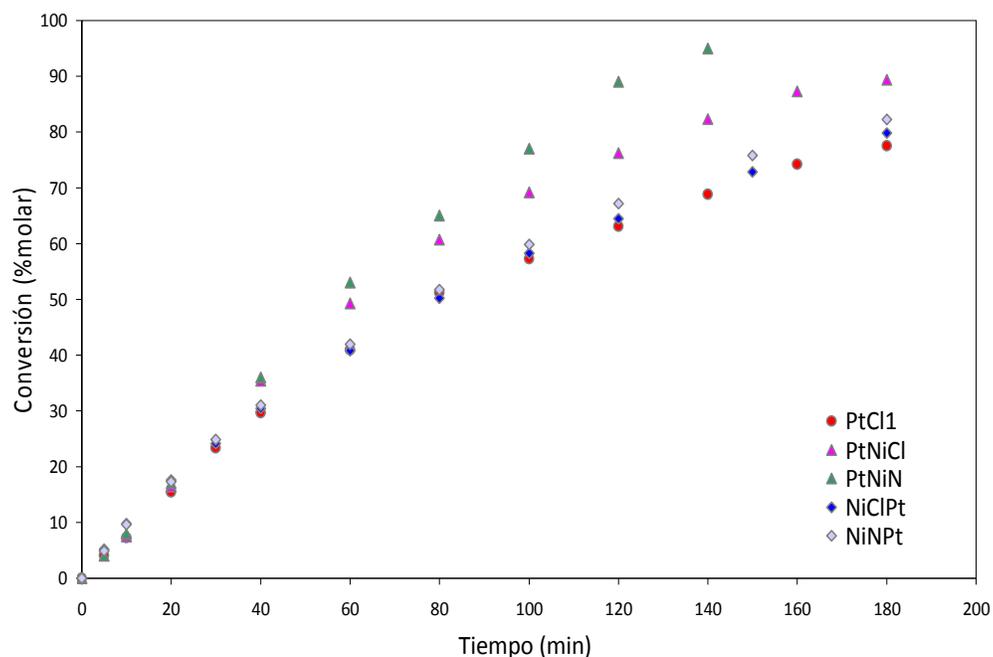
Los difractogramas de todos los catalizadores solo presentaron tres picos de máxima intensidad a  $2\theta = 37,7^\circ$ ;  $46,0^\circ$  y  $67,0^\circ$  correspondiente a la estructura de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Huang y col., 2008), no pudiéndose observar la presencia del pico a  $39,9^\circ$  asignado a la presencia de Pt<sup>0</sup> con estructura (111), ni los picos correspondientes a PtO<sub>2</sub> o a Pt<sup>0</sup> con estructura (200) (Onoe y

col., 2007; Shul y col., 1986; Huang y col., 2006), ni las correspondientes a NiO bulk posiblemente debido a tamaño de partículas por debajo del límite de sensibilidad de la técnica (Telkar y col., 2005). Heracleous y colaboradores (Heracleous y col., 2005), reportaron que en catalizadores de níquel soportados sobre alúmina para comenzar a visualizar las líneas de difracción a  $2\theta = 43,3^\circ$ ;  $63,0^\circ$ ;  $75,5^\circ$  y  $79,5^\circ$  originarias del bulk de NiO, la carga de níquel debe ser superior al 15% másico, mientras que Salagre y sus colaboradores (Salagre y col., 1996) observaron las líneas de difracción de baja intensidad del NiO en muestras de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con contenidos de Ni mayores al 26,6% másico. Es por eso que debido a la baja carga metálica de Pt y Ni, en nuestros catalizadores bimetálicos no se detecta la presencia de fases cristalinas correspondientes al Pt o al óxido de níquel.

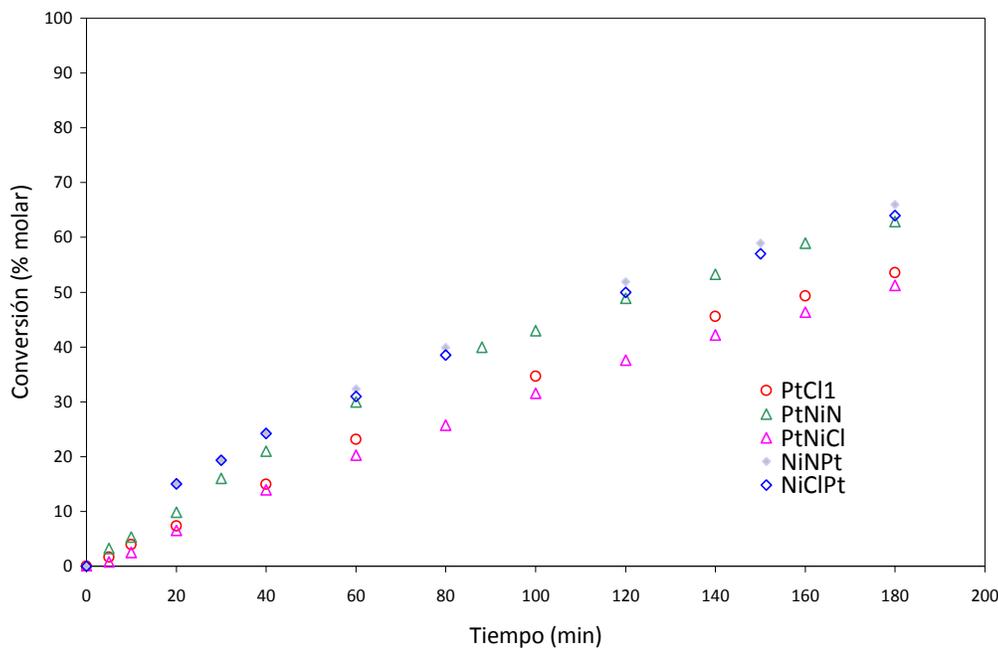
#### 6.3.2.2 Resultados y Discusión Evaluación Catalítica Bimetálicos Pt-Ni

La selectividad para todos los catalizadores durante las diferentes evaluaciones fue superior al 98%, no detectándose productos de hidrogenólisis provenientes del veneno. La Figura 6.3.4. muestra los resultados de conversión total de estireno en función del tiempo de los catalizadores mono y bimetálicos durante la reacción de hidrogenación de estireno en condiciones libres de veneno. Se puede observar que todos los catalizadores bimetálicos presentan mayor conversión total de estireno que el catalizador monometálico de Pt, siendo el más activo el catalizador PtNiN. El orden observado de conversión total de estireno es:





**Figura 6.3.4.** Conversión total de estireno en función del tiempo para los catalizadores Pt-Ni en la experiencia sin veneno.



**Figura 6.3.5.** Conversión total de estireno en función del tiempo para los catalizadores Pt-Ni en la experiencia con veneno (100 ppm tiofeno).

La Figura 6.3.5., presenta los resultados de conversión total de estireno en función del tiempo de los catalizadores preparados durante la reacción en presencia de veneno. En la experiencia catalítica con veneno respecto de la libre de veneno se puede observar una disminución de la conversión total de estireno en todos los catalizadores debido a la pérdida de sitios activos. En la Figura 6.3.5. se puede observar el siguiente orden de conversión total de estireno:



El catalizador bimetalico NiNPt es el que presenta mayor conversión total de estireno, seguido por los bimetalicos NiClPt y PtNiN que presentan muy similares perfiles de conversión, mientras que el monometalico de Pt y el bimetalico PtNiCl presentan menores conversiones totales de estireno.

Para poder comparar la sulfurresistencia de los catalizadores se determinaron las velocidades iniciales de reacción para las experiencias sin veneno ( $r_{sv}^0$ ) y con veneno ( $r_{cv}^0$ ) suponiendo una cinética tipo ley de potencia de orden cero con respecto al estireno, lo cual es válido para los perfiles de conversión obtenidos. En la Tabla 6.3.4. se presentan los valores de las velocidades de reacción iniciales obtenidas por ajuste de cuadrados mínimos ( $R^2$ ) usando el programa Scientist. Los valores de  $R^2$  indican que el ajuste logrado para todos los casos es muy bueno. En base a ambas constantes cinéticas obtenidas se determinó la fracción de sitios envenenados ( $\alpha$ ), donde  $\alpha=1 - r_{cv}^0/r_{sv}^0$ .

**Tabla 6.3.4.** Velocidades iniciales de reacción

Catalizador	Experiencias sin veneno		Experiencias con veneno		$\alpha$
	$r_{sv}^0$ (mol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$r_{cv}^0$ (mol L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$	
<b>PtCl1</b>	0,67715	0,995	0,34281	0,997	0,49
<b>NiClPt</b>	0,68170	0,988	0,45330	0,970	0,33
<b>NiNPt</b>	0,69953	0,990	0,48397	0,981	0,31
<b>PtNiCl</b>	0,79621	0,996	0,32335	0,998	0,59
<b>PtNiN</b>	0,84618	0,998	0,5552	0,983	0,44

En la Tabla 6.3.4. se puede ver que los catalizadores bimetálicos NiNPt y NiClPt, en los que el Pt se impregnó último, son los que presentan menor cantidad de sitios envenenados. Los resultados de caracterización indicaron que estos bimetálicos tienen muy baja cantidad de Ni<sup>0</sup> (XPS y TPR), mayor relación Cl/Pt y mayor cantidad de acidez total (TPD de piridina). Por otro lado el PtNiCl que tiene según los resultados obtenidos por XPS, mayor cantidad de níquel metálico y las especies de Pt más electrodeficientes, es el catalizador que resultaría con mayor cantidad de sitios envenenados.

Los resultados de XPS indican que todos los catalizadores presentan diferentes especies de Pt<sup>0</sup> y Pt<sup>δ</sup>O<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>, siendo las especies presentes sobre los bimetálicos con mayor disponibilidad de electrones (presentan menores BE). Durante la reacción de hidrogenación la ruptura del enlace H<sub>2</sub> se ve favorecida por la interacción de los orbitales metálicos *d* ricos en electrones con los orbitales moleculares de antienlace del H<sub>2</sub> (Shriver y col., 1994), debido a que los bimetálicos tienen mayor cantidad de electrones disponibles en el orbital *5d* del Pt, ésta ruptura se vería favorecida y podría explicar la mayor conversión total de estireno de todos los bimetálicos Pt-Ni preparados frente al monometálico.

Por otro lado está bien establecido en la bibliografía que el mecanismo de envenenamiento de metales del Grupo VIII por compuestos sulfurados se debe a un efecto de donación de electrones del metal al átomo de azufre, en particular el tiofeno interactúa con la superficie del metal de forma planar a través de los electrones  $\pi$  del núcleo aromático (enlace  $\eta_5$  débil) (Badano y col., 2010; Arcoya y col., 2003; L'Argentièrre y col., 1995). Durante las evaluaciones con tiofeno algunos de los electrones del orbital *d* son compartidos con el átomo de S, por lo que el metal tendrá menor cantidad de electrones disponibles para promover la ruptura del enlace H<sub>2</sub> disminuyendo de esta manera la actividad catalítica para todos los catalizadores, por lo que en parte las diferencias de actividad y sulforresistencia podría atribuirse a efectos electrónicos. Por otro lado los catalizadores bimetálicos NiNPt y

NiClPt presentaron a nivel superficial elevadas relaciones atómicas Cl/Pt (datos de XPS en Tabla 6.3.1.), y resultaron ser los más sulforresistentes, por lo que podría ser que las especies oxicloraadas de platino impedirían la adsorción del tiofeno vía un factor estérico (gran tamaño de estas especies) y/o uno electrónico (alta electronegatividad del Cl). El bimetalico PtNiCl resultó ser el menos sulforresistente posiblemente por contener mayor cantidad de Ni<sup>0</sup> expuesto y la presencia de especies de Pt muy electrodeficientes (con BE de 318,0 eV) que permitirían la mayor adsorción del tiofeno y el gran cubrimiento de sitios activos.

### 6.3.3. Conclusiones Bimetálicos Pt-Ni

Se evaluó el efecto de la secuencia de impregnación y de la sal precursora de níquel en la preparación de catalizadores bimetalicos platino-níquel, sobre la conversión total, de estireno y sulforresistencia a tiofeno durante la hidrogenación selectiva de estireno. Todos los catalizadores bimetalicos resultaron ser más activos que el monometalico de Pt.

Resultados de XPS indican la presencia de diferentes especies de Pt<sup>0</sup>, Pt<sup>δ</sup> y Pt<sup>δ</sup>O<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>, habiendo presentes sobre los bimetalicos especies menos electrodeficientes, sugiriendo que un efecto electrónico sería en parte responsable de la mayor conversión total de estireno de éstos en ausencia o presencia de tiofeno. El orden de conversión total de estireno encontrado en ausencia de veneno fue: PtCl1 ≅ NiClPt ≅ NiNPt < PtNiCl < PtNiN. Luego del envenenamiento con 300 ppm de tiofeno el orden de conversión total de estireno fue: PtNiCl < PtCl1 < <PtNiN ≅ NiClPt ≅ NiNPt. Los catalizadores bimetalicos preparados por impregnación sucesiva de níquel seguido de platino presentaron a nivel superficial mayor contenido de Cl, muy poca cantidad de Ni<sup>0</sup> y mayor cantidad de acidez total resultaron ser los más sulforresistentes, debido a efectos estéricos y electrónicos.

El mayor envenenamiento del bimetalico PtNiCl, estaría originado por la fácil adsorción del átomo de S del tiofeno sobre la alta cantidad de especies Ni<sup>0</sup> y Pt<sup>δ</sup> con alta disponibilidad

de electrones.

## CAPÍTULO 7: MODELADO CINÉTICO

### 7.1. Conceptos y Generalidades

La cinética química está relacionada con las velocidades de reacción química, esto es, con una descripción cuantitativa de cómo ocurre la reacción, y los factores que afectan estas velocidades. Se usa la cinética como herramienta para entender aspectos fundamentales de los caminos de las reacciones; una materia que continúa en constante desarrollo e investigación. Se emplean estos conocimientos para conseguir nuevas o mejores formas para realizar reacciones químicas deseadas. Esto envuelve la mejora en la producción de ciertos productos de interés o el desarrollo de mejores catalizadores. Se usa la cinética para el diseño de un reactor en una reacción química específica.

El objetivo legítimo de la cinética química es permitirnos predecir de antemano la velocidad a la cual ciertas sustancias químicas reaccionan, y poder controlarla en alguna forma prudente; alternativamente, esto nos permite manipular la reacción química de forma de producir sustancias con características químicas deseadas de manera controlable, incluyendo el catalizador apropiado.

En cinética química, el reactor químico utilizado para llevar a cabo una reacción es la herramienta para la determinación de cualquier parámetro dentro del sistema: velocidad de reacción, y la dependencia de ésta hacia varios factores, tales como la concentración de las especies  $j$  ( $C_j$ ) y la Temperatura ( $T$ ). En la ingeniería de las reacciones químicas, la información obtenida de la cinética es el medio para determinar algunas características del reactor, como son: tamaño, distribución de los productos, etc. La cinética, sin embargo, no nos provee de toda la información necesaria para este propósito, y otros procesos de velocidad se involucran volviendo mucho más difícil el problema del diseño en ingeniería química: mecánica de fluidos, transferencia de calor, transferencia de masa, etc.

En catálisis heterogénea, las limitaciones a la transferencia de masa requieren especial consideración si se pretende llevar a cabo experiencias para determinar parámetros cinéticos intrínsecos tales como órdenes de reacción de las especies reactivas y energías de activación. Por tal motivo, es necesario asegurar la inexistencia de las mismas, o lo que es lo mismo asegurar que el catalizador se encuentre en condiciones de control químico ya que de esta forma los parámetros cinéticos hallados experimentalmente serán los verdaderos.

Asegurando las condiciones de control químico en la reacción, es decir que los resultados cinéticos sean confiables, se está en condiciones de proponer posibles modelos cinéticos de reacción y utilizando un método de regresión adecuado ajustar los datos experimentales con dichos modelos.

Para la realización de las experiencias de modelado cinético de una reacción química generalmente se aplican las siguientes etapas:

- ✓ Planteo de los mecanismos de reacción que interpretan el sistema reaccionante en estudio, especificando cada etapa.
- ✓ Desarrollo de las expresiones cinéticas a las que estos modelos permiten arribar.
- ✓ Estimación de los parámetros cinéticos estadísticos de los modelos correspondientes.
- ✓ 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 los datos de trabajo en todo el rango de concentración del trabajo.

*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), donde se postula que la reacción catalítica heterogénea puede considerarse como una serie de etapas consecutivas de adsorción-reacción química-desorción postulando que una de ellas es la limitante o mucho más lenta que las otras. Este tipo de modelo se basa en postular que la etapa lenta domina el proceso catalítico y las demás etapas se consideran en equilibrio termodinámico.

## **7.2. Conceptos, magnitudes y parámetros utilizados en el modelado cinético**

Para la obtención de los modelos cinéticos de las experiencias catalíticas es necesario manejar conceptos y herramientas básicos de probabilidad y estadística, por lo que a continuación 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 tienen error), mientras que las variables dependientes (las concentraciones de las especies en la fase líquida) poseen un error aleatorio en su medida. 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 mas importantes que serán tenidos en cuenta para la discriminación de los modelos son:

NGL: Número de grados de libertad, calculado como:

$$NGL = n - p$$

Donde:

n: número de puntos experimentales a ajustar.

p: números de parámetros del modelo.

IC: Intervalo de confianza del parámetro P (es el rango numérico donde la estimación central tiene un cierto porcentaje de confianza; en nuestro trabajo se utilizó 95 %). El 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:

$$LI = P - IC$$

$$LS = P + IC$$

Si el IC es menor que P, entonces se dice que el parámetro es significativamente diferente de cero.

SCD: La suma del cuadrado de las desviaciones es la sumatoria del cuadrado de las diferencias entre las concentraciones reales experimentales y las calculadas con el modelo, lo que se expresa de la siguiente forma:

$$SCD = \sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{CALC})^2$$

Donde j es cada punto experimental.

A partir de las ecuaciones anteriores se definen:

s<sup>2</sup>: Varianza del error experimental, calculada según:

$$s^2 = \frac{SCD}{NGL} = \frac{\sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{CALC})^2}{n - p}$$

S: Desviación estándar, calculada según:

$$S = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{CALC})^2}{n - p}}$$

CD: Coeficiente de determinación, el cual se calcula de la siguiente manera:

$$CD = r^2 = \frac{\sum_j^n (C_{i,j}^{CALC} - \bar{C}_i)^2}{\sum_j^n (C_{i,j} - \bar{C}_i)^2}$$

Donde:

$\bar{C}_i$ : Valor promedio de las concentraciones de la especie i.

CSM: Criterio de selección de modelos, es un estadístico que describe el ajuste obtenido con cada modelo donde el modelo más significativo es el que dá un mayor valor del CSM.

Por arriba de un valor de 4 indica que el modelo es bueno.

$$CSM = \ln \left( \frac{\sum_j^n (C_{i,j}^{CALC} - \bar{C}_i)^2}{\sum_j^n (C_{i,j} - C_{i,j}^{CALC})^2} \right)$$

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 la SCD mediante el método de cuadrados mínimos.

### **7.3. Criterios utilizados para la discriminación de los modelos**

Una vez obtenidos los resultados del ajuste de cada modelo se tiene que proceder a discriminar cual es el mejor de todos ellos, para esto existen algunas pautas de utilización práctica. La principal pauta es que los resultados que se obtienen con el 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 lo 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 positivo.
- ✓ 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 no estar 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.

#### **7.4. Modelado Cinético de la Hidrogenación de Estireno sobre el Catalizador Composite 0.3Pd/BTAL.**

Se optó por utilizar el catalizador elaborado a partir de la sal precursora PdCl<sub>2</sub> utilizando como soporte el Composite BTAL, patentado por el grupo de trabajo. La carga metálica fue de 0.3 % w / w de Pd, que es la carga normalmente usada industrialmente y la que poseen en general los catalizadores comerciales. Dicho catalizador fue reducido en H<sub>2</sub> a 200 °C.

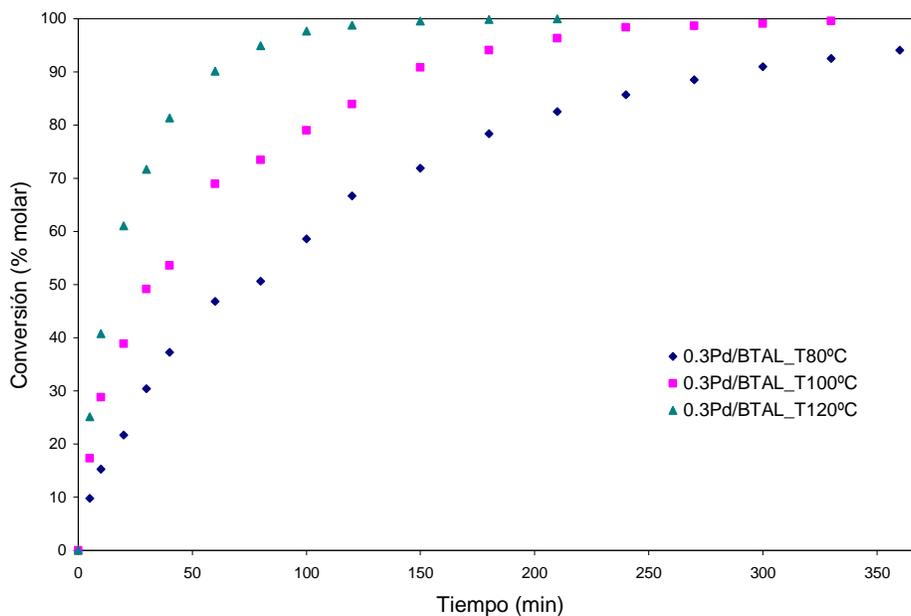
##### 7.4.1. Estudio de la influencia de las variables sobre la velocidad de hidrogenación inicial del estireno.

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de los distintos modelos cinéticos se realizaron experiencias donde se modificó la temperatura de reacción, la concentración inicial de estireno y la presión 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.

#### *7.4.1.1. Influencia de la Temperatura*

La influencia de la temperatura en la reacción de hidrogenación de estireno se estudió en un rango de temperatura de 80 a 120 °C, debido a que la mayoría de los procesos de hidrogenación en fase líquida se realizan por debajo de los 120 °C (Boitiaux J. P. y col., 1987). Se varió la temperatura de reacción manteniendo constante todas las demás variables operativas (concentración inicial de estireno, masa de catalizador y presión de H<sub>2</sub>). Los resultados se presentan en la Figura 7.1. a partir de los que se extrae la información presentada en la Tabla 7.1. En la misma se puede observar que la actividad se incrementa a medida que se incrementa la temperatura, es importante remarcar que en estas experiencias la selectividad de estireno a etilbenceno en todos los casos fue superior al 98 %.



**Figura 7.1.** Influencia de la temperatura sobre el comportamiento catalítico del catalizador

0.3Pd/BTAL (T: variable,  $P_{H_2}$ : 20 bar,  $C_{ES}^0$ : 0,43 mol. L<sup>-1</sup>, Masa cat: 100 mg).

**Tabla 7.1.** Efecto de la temperatura sobre el comportamiento catalítico del catalizador 0.3Pd/BTAL en la hidrogenación de estireno (T: variable,  $P_{H_2}$ : 20 bar,  $C_{ES}^0$ : 0,43 mol. L<sup>-1</sup>, Masa cat: 100 mg).

Temperatura (°C)	$r_{ES}^0$ (mol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )
80	0.84
100	1.58
120	3.66

Considerando que la velocidad de reacción cumple una ley tipo potencia de la forma:

$$r_{ES}^0 = k \cdot (C_{ES})^n \cdot (P_{H_2})^m$$

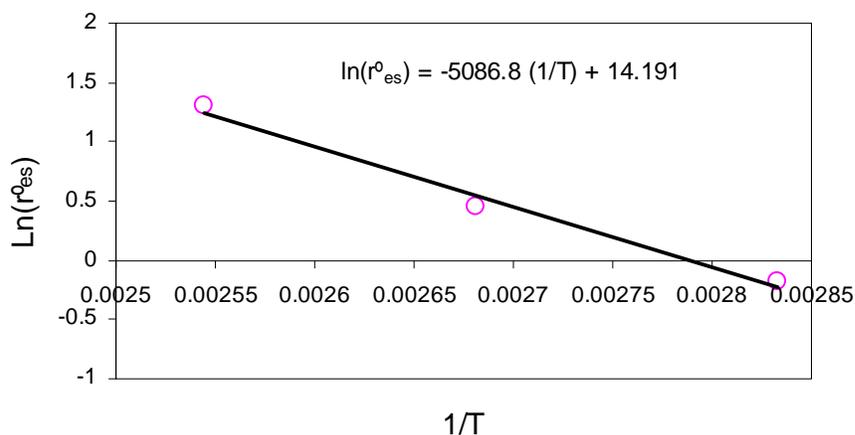
y adoptando para la constante de velocidad de reacción una expresión de tipo Arrhenius:

$$r_{ES}^0 = A \cdot e^{-\left[\frac{Ea}{RT}\right]} \cdot (C_{ES})^n \cdot (P_{H_2})^m$$

Aplicando logaritmo se llega a:

$$\ln(r_{ES}^0) = \ln\left[A \cdot (C_{ES})^n \cdot (P_{H_2})^m\right] - \left(\frac{Ea}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}$$

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 7.2. se presenta la gráfica de los puntos del  $\ln(r_{ES}^0)$  en función de la inversa de la temperatura. De los resultados obtenidos del ajuste se obtuvo una energía de activación aparente de 10 Kcal.mol<sup>-1</sup>.



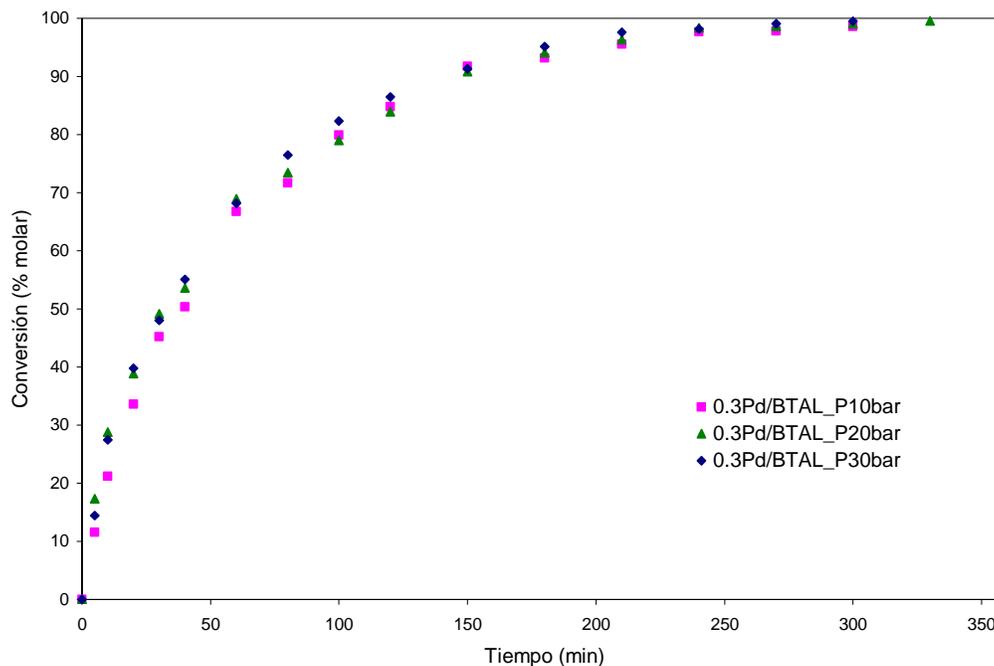
**Figura 7.2.** Determinación de la energía de activación aparente sobre 0.3Pd/BTAL en la hidrogenación de estireno (T: variable,  $P_{H_2}$ : 20 bar,  $C_{ES}^0$ : 0,43 mol. L<sup>-1</sup>, Masa cat: 100 mg).

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 Cheng y col. (Cheng Y. M. y col., 1986) reportaron 3,57 Kcal.mol<sup>-1</sup>, mientras Nijhuis y col. (Nijhuis T. A. y col., 2003) informaron 6,44 Kcal.mol<sup>-1</sup>, Wilhite y col. (Wilhite B. A. y col., 2002) documentaron 5,59

Kcal.mol<sup>-1</sup>, Jackson y Shaw (Jackson S. D. y Shaw L. A., 1996) reportaron  $9,79 \pm 1,91$  Kcal.mol<sup>-1</sup>, Chaudhari y col. (Chaudhari y col., 1986) informaron 13,13 Kcal.mol<sup>-1</sup> y por último Gaspar y col. (Gaspar y col., 2008) documentaron un valor de  $14,33 \pm 1,43$  Kcal.mol<sup>-1</sup>. Los valores de energía de activación por debajo de 7 Kcal.mol<sup>-1</sup> son valores bajos para el tipo de reacción en estudio y puede ser un indicativo de que la reacción esta ocurriendo en presencia de limitaciones de transferencia de materia. El valor de energía de activación hallado en este trabajo es un indicativo más de que la reacción fue realizada en ausencia de limitaciones difusivas es decir bajo control químico, este tipo de observación también fue realizada en los trabajos de Nijhuis (Nijhuis T. A. y col., 2003) y Gaspar (Gaspar y col., 2008).

#### *7.4.1.2. Influencia de la presión de H<sub>2</sub>*

En esta sección se reportan los resultados obtenidos de las experiencias de hidrogenación de estireno variando la presión de H<sub>2</sub> entre valores de 10 a 30 bar. La presión de hidrógeno en el sistema reaccionante se modificó manteniendo constantes las demás variables operativas (concentración inicial de estireno, masa de catalizador y temperatura de reacción). Los resultados de conversión de estireno en función del tiempo se presentan en la Figura 7.3., mientras que en la Tabla 7.2. se presentan los valores de velocidad de reacción inicial de la hidrogenación de estireno. En estas experiencias al igual que en las de variación de la temperatura la selectividad de estireno a etilbenceno fue superior al 98 %.



**Figura 7.3.** Influencia de la presión de H<sub>2</sub> sobre el comportamiento catalítico del catalizador 0.3Pd/BTAL en la hidrogenación de estireno (T: 100 °C, P<sub>H<sub>2</sub></sub>: variable, C<sup>0</sup><sub>ES</sub>: 0,43 mol. L<sup>-1</sup>, Masa cat: 100 mg).

Considerando para la cinética de reacción de hidrogenación de estireno una ecuación del tipo ley de potencia, aplicando el logaritmo y ordenando los términos que se obtienen adecuadamente, se llega a la siguiente ecuación:

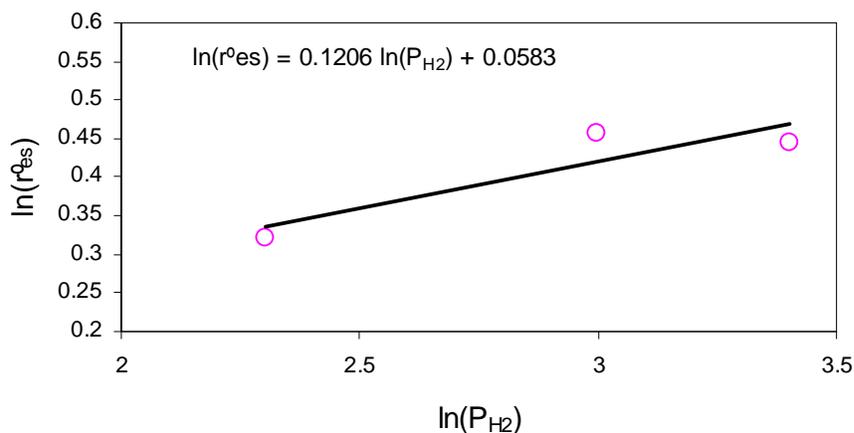
$$\ln(r_{ES}^0) = \ln(k \cdot (C_{ES})^n) + m \cdot \ln(P_{H_2})$$

**Tabla 7.2.** Efecto de la presión de H<sub>2</sub> sobre el comportamiento catalítico del catalizador 0.3Pd/BTAL en la hidrogenación de estireno (T: 100 °C, P<sub>H2</sub>: variable, C<sup>0</sup><sub>ES</sub>: 0,43 mol. L<sup>-1</sup>, Masa cat: 100 mg).

Presión de H <sub>2</sub> ( bar )	r <sup>0</sup> <sub>ES</sub> ( mol.min <sup>-1</sup> .Lt <sup>-1</sup> )
10	1.38
20	1.58
30	1.56

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. Los resultados de graficar el  $\ln(r_{ES}^0)$  en función del  $\ln(P_{H_2})$  se pueden apreciar en la Figura 7.4. Es importante hacer notar que para todos los cálculos se despreció la presión parcial del solvente, reactivo y producto, suposición no muy desviada de la realidad en las condiciones de reacción empleadas.

Del resultado del ajuste lineal se obtuvo un valor muy próximo a cero ( $m=0,1206$ ). Los resultados aquí obtenidos serán utilidad en la selección de los modelos cinéticos.

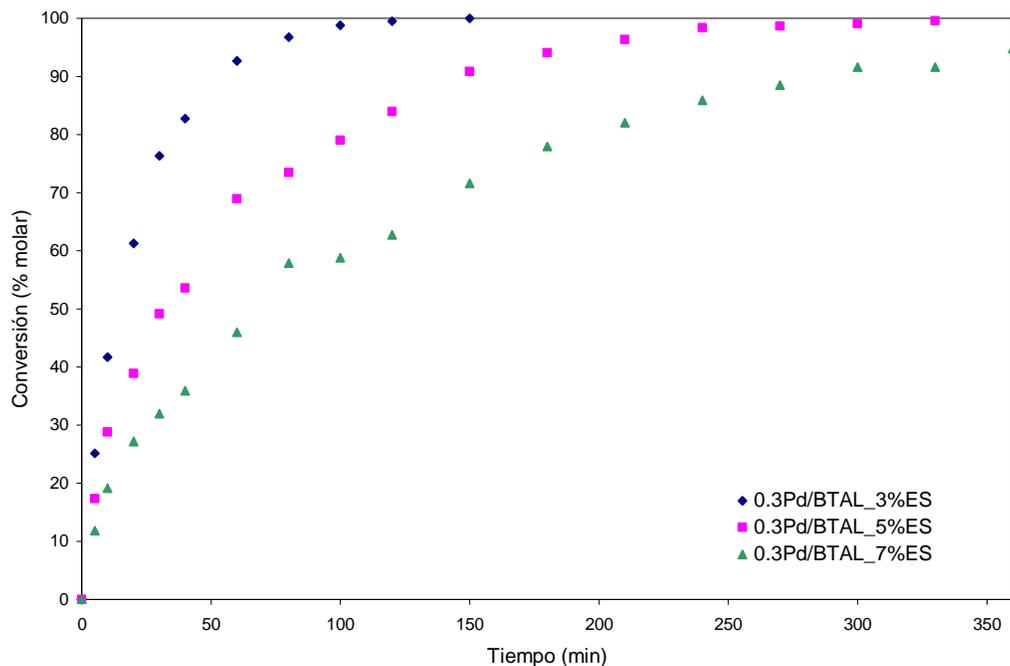


**Figura 7.4.** Determinación del orden de reacción para el H<sub>2</sub> sobre 0.3Pd/BTAL en la hidrogenación de estireno (T: 100 °C, P<sub>H2</sub>: variable bar, C<sup>0</sup><sub>ES</sub>: 0,43 mol. L<sup>-1</sup>, Masa cat: 100 mg)

#### 7.4.1.3. *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 como afecta el comportamiento catalítico de la reacción.

Para la determinación del orden de reacción correspondiente a la concentración del estireno se utilizaron tres concentraciones iniciales de estireno diferentes (0,25, 0,43 y 0,60 mol. L<sup>-1</sup>) manteniendo las demás variables constantes (T= 100 °C, P<sub>H2</sub>= 20 bar, Masa cat= 100 mg). Los resultados de conversión de estireno en función del tiempo obtenidos en estas experiencias se muestran en la Figura 7.5., mientras que en la Tabla 7.3. se presentan las velocidades iniciales de hidrogenación de estireno.



**Figura 7.5.** Influencia de la concentración inicial de estireno sobre el comportamiento catalítico del catalizador 0.3Pd/BTAL en la hidrogenación de estireno (T:100 °C, P<sub>H2</sub>: 20 bar, C<sup>0</sup><sub>ES</sub>: variable, Masa cat: 100 mg).

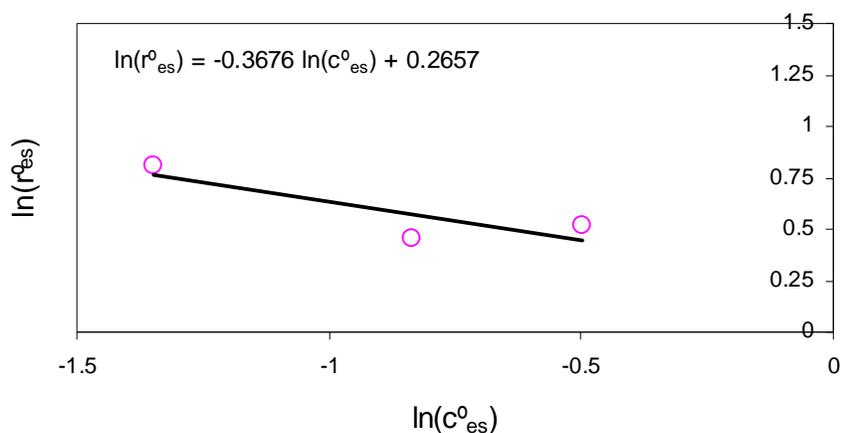
**Tabla 7.3.** Efecto de la concentración inicial de estireno sobre el comportamiento catalítico del catalizador 0.3Pd/BTAL en la hidrogenación de estireno (T: 100 °C, P<sub>H2</sub>: 20bar, C<sup>0</sup><sub>ES</sub>: variable, Masa cat: 100 mg).

C <sup>0</sup> <sub>ES</sub> ( mol.L <sup>-1</sup> )	r <sup>0</sup> <sub>ES</sub> ( mol.min <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )
0.26	2.24
0,43	1.58
0.60	1.68

Nuevamente considerando que la velocidad de reacción cumple con la forma de una ecuación tipo ley de potencia, aplicando el logaritmo y acomodando convenientemente los términos se obtiene:

$$\ln(r_{ES}^0) = \ln(k \cdot (P_{H_2})^m) + n \cdot \ln(C_{ES}^0)$$

Graficando el  $\ln(r_{ES}^0)$  en función del  $\ln(C_{ES}^0)$  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 7.6. 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 -0,36 muy cercano al orden cero.



**Figura 7.6.** Determinación del orden de reacción para el  $H_2$  sobre 0.3Pd/BTAL en la hidrogenación de estireno (T: 100 °C,  $P_{H_2}$ : 20 bar,  $C_{ES}^0$ : variable mol.  $L^{-1}$ , Masa cat: 100 mg).

## 7.5. Modelos Utilizados

### 7.5.1. Modelos heterogéneos

Por el comportamiento hallado para 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).

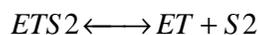
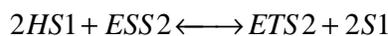
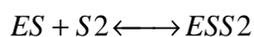
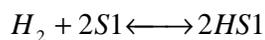
Para ajustar los parámetros de las ecuaciones cinéticas se emplearon los programas Scientist y ERA. Todos los modelos presentados en esta sección están basados en el modelo LW.

#### 7.5.1.1. Modelos LHHW utilizados

Para los modelos del tipo LHHW propuestos en la hidrogenación de estireno se consideraron las siguientes hipótesis:

- 1) La adsorción de H<sub>2</sub> y estireno puede ser competitiva (modelo de un solo tipo de sitio S<sub>1</sub>=S<sub>2</sub>=S) o no competitiva (modelos con 2 tipos de sitios S<sub>1</sub> y S<sub>2</sub>).
- 2) El estireno se adsorbe sobre el Pd a través del grupo C=C, considerándose la interacción con el anillo aromático despreciable.
- 3) La adsorción de H<sub>2</sub>, cuando existe, es siempre disociativa.
- 4) La adsorción de H<sub>2</sub> y estireno son reversibles al igual que la desorción de etilbenceno.
- 5) La reacción química superficial de hidrogenación es irreversible.
- 6) La concentración de H<sub>2</sub> en la fase líquida es constante (P<sub>H<sub>2</sub></sub>=cte).

Mecanismo de reacción general:



El sistema de ecuaciones diferenciales, el cual surge del balance de masa por especies, que debe ser resuelto en todos los modelos es el siguiente:

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = -r$$

$$\frac{dC_{ET}}{dt} = r$$

En la Tabla 7.4. se presentan los distintos modelos sugeridos, con las hipótesis adicionales a las generales ya mencionadas, utilizados para la obtención de las velocidades de reacción en la hidrogenación de estireno. Los modelos están basados en el modelo heterogéneo LHHW.

**Tabla 7.4.** Distintos modelos cinéticos heterogéneos LHHW ensayados en la hidrogenación de estireno con el catalizador 0.3Pd/BTAL-400.

<i>Modelo</i>	<i>Hipótesis del modelo</i>
1	Controla la adsorción de H <sub>2</sub> . Adsorción no competitiva de H <sub>2</sub> y estireno. Dos tipos de sitios activos. No hay cubrimiento total de ambos sitios.
2	Controla la adsorción de estireno. Adsorción no competitiva de H <sub>2</sub> y estireno. Dos tipos de sitios activos. No hay cubrimiento total de ambos sitios.
3	Controla la reacción química superficial. Adsorción no competitiva de H <sub>2</sub> y estireno. Dos tipos de sitios activos. No hay cubrimiento total de ambos sitios.
4	Controla la adsorción de H <sub>2</sub> . Adsorción competitiva de H <sub>2</sub> , etilbenceno y estireno. Un tipo de sitio activo. No hay cubrimiento total de sitios.
5	Controla la adsorción de estireno. Adsorción competitiva de H <sub>2</sub> , etilbenceno y estireno. Un tipo de sitio activo. No hay cubrimiento total de sitios.
6	Controla la reacción química superficial. Adsorción competitiva de H <sub>2</sub> , etilbenceno y estireno. Un tipo de sitio activo. No hay cubrimiento total de sitios.

7	Controla la reacción química superficial. Adsorción competitiva de etilbenceno y estireno. Sin adsorción de H <sub>2</sub> . Un tipo de sitio activo. No hay cubrimiento total de sitios.
8	Controla la reacción química superficial. Adsorción competitiva de etilbenceno y estireno. Sin adsorción de H <sub>2</sub> . Un tipo de sitio activo. Cubrimiento total de sitios activos.
9	Controla la reacción química superficial. Adsorción competitiva de etilbenceno y estireno. Sin adsorción de H <sub>2</sub> . Un tipo de sitio activo. Cubrimiento total de sitios activos. Se redujo un parámetro con respecto al modelo 8.
10	Controla la adsorción de H <sub>2</sub> . Adsorción competitiva de H <sub>2</sub> , etilbenceno y estireno. Un tipo de sitio activo. Cubrimiento total de sitios.
11	Controla la adsorción de estireno. Adsorción competitiva de H <sub>2</sub> , etilbenceno y estireno. Un tipo de sitio activo. Cubrimiento total de sitios.
12	Controla la reacción química superficial. Adsorción competitiva de etilbenceno, H <sub>2</sub> y estireno. Un tipo de sitio activo. Cubrimiento total de sitios.
13	Controla la reacción química superficial. Adsorción no competitiva de H <sub>2</sub> y estireno. La desorción de etilbenceno es reversible. Dos tipos de sitios activos. Cubrimiento total de ambos sitios.

Con los datos experimentales obtenidos para el catalizador 0.3Pd/BTAL, se ajustaron los modelos LHHW de la Tabla 7.5.

**Tabla 7.5.** Expresiones cinéticas de los distintos modelos heterogéneos LHHW presentados en la

Tabla 7.4.

<i>Modelos</i>	<i>Velocidad de reacción</i>	<i>Expresión simplificada de r</i>
1	$r = C_{S1T}^2 \cdot k_{H2} \cdot P_{H2}$	$r = P_1$
2	$r = \frac{k_{ES} \cdot C_{S2T} \cdot C_{ES}}{(1 + K_{ET} \cdot C_{ET})}$	$r = \frac{P_2 \cdot C_{ES}}{(1 + P_3 \cdot C_{ET})}$
3	$r = \frac{k_S \cdot C_{S2T} \cdot C_{S1T}^2 \cdot K_{H2} \cdot K_{ES} \cdot P_{H2} \cdot C_{ES}}{(1 + \sqrt{K_{H2} \cdot P_{H2}})^2 \cdot (1 + K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET})}$	$r = \frac{P_4 \cdot C_{ES}}{(1 + P_5 \cdot C_{ES} + P_3 \cdot C_{ET})}$
4	$r = \frac{k_{H2} \cdot C_{ST} \cdot P_{H2}}{(1 + K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET})^2}$	$r = \frac{P_6}{(1 + P_5 \cdot C_{ES} + P_3 \cdot C_{ET})^2}$
5	$r = \frac{k_{ES} \cdot C_{ST} \cdot C_{ES}}{(1 + \sqrt{K_{H2} \cdot P_{H2}} + K_{ET} \cdot C_{ET})}$	$r = \frac{P_7 \cdot C_{ES}}{(1 + P_8 + P_3 \cdot C_{ET})}$
6	$r = \frac{k_S \cdot C_{ST} \cdot K_{H2} \cdot K_{ES} \cdot P_{H2} \cdot C_{ES}}{(1 + \sqrt{K_{H2} \cdot P_{H2}} + K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET})^3}$	$r = \frac{P_9 \cdot C_{ES}}{(1 + P_8 + P_5 \cdot C_{ES} + P_3 \cdot C_{ET})^3}$
7	$r = \frac{k_S \cdot C_{ST} \cdot K_{ES} \cdot P_{H2} \cdot C_{ES}}{(1 + K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET})}$	$r = \frac{P_{10} \cdot C_{ES}}{(1 + P_5 \cdot C_{ES} + P_3 \cdot C_{ET})}$
8	$r = \frac{k_S \cdot C_{ST} \cdot K_{ES} \cdot P_{H2} \cdot C_{ES}}{(K_{ES} \cdot C_{ES} + K_{ET} \cdot C_{ET})}$	$r = \frac{P_{10} \cdot C_{ES}}{(P_5 \cdot C_{ES} + P_3 \cdot C_{ET})}$
9	$r = \frac{k_S \cdot C_{ST} \cdot P_{H2} \cdot C_{ES}}{\left( C_{ES} + \frac{K_{ET} \cdot C_{ET}}{K_{ES}} \right)}$	$r = \frac{P_{11} \cdot C_{ES}}{(C_{ES} + P_{12} \cdot C_{ET})}$
10	$r = \frac{k_{H2} \cdot C_{ST}^2 \cdot P_{H2}}{\left( K_{ES} \cdot \left( C_{ES} + \frac{K_{ET} \cdot C_{ET}}{K_{ES}} \right) \right)^2}$	$r = \frac{P_{13}}{(C_{ES} + P_{12} \cdot C_{ET})^2}$

11	$r = \frac{k_{ES} \cdot C_{ST} \cdot C_{ES}}{\sqrt{K_{H2} \cdot P_{H2}} \cdot \left( 1 + \frac{K_{ET}}{\sqrt{K_{H2} \cdot P_{H2}}} \cdot C_{ET} \right)}$	$r = \frac{P_{14} \cdot C_{ES}}{(1 + P_{15} C_{ET})}$
12	$r = \frac{k_S \cdot C_{ST}^3 \cdot K_{ES} \cdot C_{ES}}{\sqrt{K_{H2} \cdot P_{H2}} \cdot \left( 1 + \frac{K_{ES}}{\sqrt{K_{H2} \cdot P_{H2}}} \cdot C_{ES} + \frac{K_{ET}}{\sqrt{K_{H2} \cdot P_{H2}}} \cdot C_{ET} \right)^3}$	$r = \frac{P_{16} \cdot C_{ES}}{(1 + P_{17} C_{ES} + P_{15} \cdot C_{ET})^3}$
13	$r = \frac{k_S \cdot C_{S2T} \cdot C_{S1T}^2 \cdot C_{ES}}{\left( C_{ES} + \frac{K_{ET}}{K_{ES}} \cdot C_{ET} \right)}$	$r = \frac{P_{18} \cdot C_{ES}}{(C_{ES} + P_{12} \cdot C_{ET})}$

#### 7.5.1.2. Resultados obtenidos

A continuación en la Tabla 7.6. se presentan los valores de las estimaciones de los parámetros para cada modelo que pudo ser ajustado.

Tabla 7.6. Resultados obtenidos al ajustar los datos experimentales con los modelos de la Tabla 7.5.

Modelo	Ajuste	Estimación de los parámetros	SCD	CSM
2	A	$P_2 = 0.0427604140 \pm 0.0070221344$	0.001	5.90
		$P_3 = 7.23552944 \pm 2.14636937$		
3	A	$P_3 = 7.83276301 \pm 6.51770229$	2E-3	5.85
		$P_4 = 0.04544720407 \pm 0.0292860293$		
		$P_5 = 0.151075596 \pm 1.799058464$		
	B	$P_3 = 7.19221967 \pm 2.19673901$	2E-3	5,91
$P_4 = 0.0426218062 \pm 0.0071430126$				
		$P_5 = 0$		
	C	$P_4 = 0.0103345487 \pm 0.0007928795$	0.002	5.90
4	A	$P_3 = -1.74638859 \pm 0.134818593$	0.019	3.61
		$P_3 = 1.97909924 \pm 47.39544336$		
		$P_5 = -2.22955847 \pm 3.42649701$		
		$P_6 = 0.00204305499 \pm 0.0453773426$		
B	$P_3 = 71.4137706 \pm 163.0083024$	0.019	3.66	
	$P_5 = 0$			
		$P_6 = 0.061892914 \pm 2.679723286$		

## "Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo"

		$P_3 = 0$		
	C	$P_5 = -2.26372423 \pm 0.13771132$	0.009	3.67
		$P_6 = 0.000590963168 \pm 0.00007439$		
		$P_3 = 11.3385838 \pm 32.8839555$		
	A	$P_7 = 0.0671687934 \pm 0.1889421326$	0.002	5.84
		$P_8 = 0.574588512 \pm 4.46297628$		
5		$P_3 = 7.24319618 \pm 2.21383601$		
	B	$P_7 = 0.0427866780 \pm 0.0070641063$	0.002	5.90
		$P_8 = 0$		
		$P_3 = 7.27808672 \pm 2.44120542$		
	A	$P_5 = 0.0167360735 \pm 0.341334704$	0.002	5.84
		$P_{10} = 0.0429847550 \pm 0.0090699806$		
		$P_3 = 7.20217739 \pm 2.11708324$		
7	B	$P_5 = 0$	0.002	5.90
		$P_{10} = 0.0426476189 \pm 0.0069306857$		
		$P_3 = 0$		
	C	$P_5 = -1.74624808 \pm 0.130201$	0.002	5.90
		$P_{10} = 0.0103341023 \pm 0.000786169$		
		$P_3 = 0.39932566 \pm 3.10695233$		
8	A	$P_5 = 0.0967903564 \pm 0.7443801696$	0.002	5.85

## "Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo"

		$P_{10} = 0.00179177936 \pm 0.013877750$		
		$P_3 = 0$		
	B	$P_5 = 0.175243252 \pm 4251535.06$	0.53	0.34
		$P_{10} = 0.000320595205 \pm 7770.11428$		
9	A	$P_{11} = 0.0185158000 \pm 0.0031839883$	0.001	5.9
		$P_{12} = 4.12666470 \pm 0.98822378$		
10	A	$P_{12} = 36.0762572 \pm 74.4756398$	0.019	3.67
		$P_{13} = 0.147373671 \pm 0.594625694$		
11	A	$P_{14} = 0.04264100002 \pm 0.00693566$	0.002	5.90
		$P_{15} = 7.198105333 \pm 2.14954275$		
		$P_{15} = 1.70527788 \pm 7.11931544$		
	A	$P_{16} = 0.0513080722 \pm 0.2676947148$	0.002	5.55
		$P_{17} = 0.306542856 \pm 4.540081434$		
		$P_{15} = 0$		
12	B	$P_{16} = 0.00973880259 \pm 0.001100760$	0.002	5.61
		$P_{17} = -0.8013463840 \pm 0.111531257$		
		$P_{15} = 1.23724732 \pm 0.26478902$		
	C	$P_{16} = 0.0353097303 \pm 0.0043982277$	0.002	5.61
		$P_{17} = 0$		
13	A	$P_{12} = 4.13482695 \pm 0.96312228$	0.002	5.90

## "Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo"

$$P_{18} = 0.0185396510 \pm 0.0030958976$$

Resaltado en amarillo: extremo inferior del intervalo de confianza negativo

Resaltado en verde: valor del parámetro negativo

Resaltado en rojo:  $K_{ES} = 0$

De la Tabla 7.6. se puede observar que si bien en la mayoría de los modelos propuestos existe un buen ajuste de los datos experimentales dado que CSM es mayor a 4 y SCD considerablemente pequeño, muchos de ellos tienen significados físicos inconsistentes, ya que la amplitud de intervalo de confianza es mayor que el parámetro estimado ( $IC > P$ ). Los resultados del análisis de discriminación de los modelos se resumen en la Tabla 7.7.

**Tabla 7.7.** Discriminación de los modelos.

<i>Modelo</i>	<i>Opción</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Signo del parámetro</i>	<i>Discriminación</i>	<i>Viabilidad</i>
2	A	P <sub>2</sub>	(+)	IC < P	Viable
		P <sub>3</sub>	(+)	IC < P	
3	A	P <sub>3</sub>	(+)	IC < P	No Viable
		P <sub>4</sub>	(+)	IC < P	
		P <sub>5</sub>	(+)	IC > P	
	B	P <sub>3</sub>	(+)	IC < P	Viable
		P <sub>4</sub> P <sub>5</sub> =0	(+)	IC < P	
	C	P <sub>3</sub> =0	P <sub>4</sub>	(+)	IC < P
P <sub>5</sub>			(-)	IC < P	
	A	P <sub>3</sub>	(+)	IC > P	No Viable

## "Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo"

4		P <sub>5</sub>	(-)	IC > P	
		P <sub>6</sub>	(+)	IC > P	
	B	P <sub>3</sub> P <sub>5</sub> =0 P <sub>6</sub>	(+)	IC > P  IC > P	No Viable
	C	P <sub>3</sub> =0 P <sub>5</sub> P <sub>6</sub>	(-) (+)	IC < P IC < P	No Viable
5	A	P <sub>3</sub> P <sub>7</sub> P <sub>8</sub>	(+) (+) (+)	IC > P IC > P IC > P	No viable
	B	P <sub>3</sub> P <sub>7</sub> P <sub>8</sub> =0	(+) (+)	IC < P IC < P	Viable
7	A	P <sub>3</sub> P <sub>5</sub> P <sub>10</sub>	(+) (+) (+)	IC < P IC > P IC < P	No Viable
	B	P <sub>3</sub> P <sub>5</sub> =0 P <sub>10</sub>	(+)  (+)	IC < P  IC < P	Viable
	C	P <sub>3</sub> =0 P <sub>5</sub> P <sub>10</sub>	(-) (+)	IC < P IC < P	No viable
8	A	P <sub>3</sub>	(+)	IC > P	No viable

## "Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo"

		P <sub>5</sub>	(+)	IC > P	
		P <sub>10</sub>	(+)	IC > P	
	B	P <sub>3</sub> =0 P <sub>5</sub>	(+)	IC > P	No Viable
		P <sub>10</sub>	(+)	IC > P	
9	A	P <sub>11</sub>	(+)	IC < P	Viable
		P <sub>12</sub>	(+)	IC < P	
10	A	P <sub>12</sub>	(+)	IC > P	No Viable
		P <sub>13</sub>	(+)	IC > P	
11	A	P <sub>14</sub>	(+)	IC < P	Viable
		P <sub>15</sub>	(+)	IC < P	
	A	P <sub>15</sub>	(+)	IC > P	No Viable
		P <sub>16</sub>	(+)	IC > P	
		P <sub>17</sub>	(+)	IC > P	
12	B	P <sub>15</sub> =0 P <sub>16</sub>	(+)	IC < P	NoViable
		P <sub>17</sub>	(-)	IC < P	
	C	P <sub>15</sub>	(+)	IC < P	Viable
		P <sub>16</sub>	(+)	IC < P	
		P <sub>17</sub> =0			
13	A	P <sub>12</sub>	(+)	IC < P	Viable
		P <sub>18</sub>	(+)	IC < P	

IC: Intervalo de confianza. - P: valor del parámetro estimado.

Por lo anteriormente explicado quedarían como posibles modelos con factibilidad de interpretación física y estadística el 2-A, el 3-B, el 5-B, el 9-A, el 11-A, el 12-C y el 13-A. De los citados se descarta en principio el 3-B ya que el parámetro  $P_5$ , que es la  $K_{ES}$ , no puede ser cero y con el mismo criterio se descarta el modelo 12-C que supone cero el parámetro  $P_{17}$  ( $K_{ES}/(K_{H_2} \cdot P_{H_2})^{0.5}$ ). De los cinco modelos restantes se puede observar que el 2-A y el 11-A son el mismo modelo matemáticamente con la diferencia que uno supone la existencia de dos sitios (2-A) y el otro de un solo sitio activo (11-A). Lo mismo ocurre con la dupla 9-A (un sitio) y 13-A (dos sitios). Con respecto a estas duplas de modelos idénticos desde el punto de vista matemático, con la caracterización de catalizadores disponibles, no se puede predecir si en el catalizador se encuentran presentes uno o dos tipos de sitios activos.

El criterio que podemos utilizar para seleccionar entre los cinco modelos postulados como posibles, surge de la observación de los resultados hallados en el modelo pseudohomogéneo donde se obtuvo un orden cero para la  $P_{H_2}$  y un orden de -0,36 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 -0,36 está muy cercano al valor cero. Con estas consideraciones se puede decir que los modelos 13-A y el 9-A (que es el mismo matemáticamente), son los que más coinciden ya que supone orden cero con respecto a la presión de hidrógeno y a la concentración de estireno. De ambos modelos que en principio resultan factibles, haremos un análisis de las hipótesis empleadas para cada uno, las que fueron detalladas en la Tabla 7.4. El Modelo 9 considera que controla la reacción química superficial, hay adsorción competitiva de estireno y etilbenceno, sobre un solo tipo de sitio activo que se cubre totalmente y que no hay adsorción de  $H_2$ . Mientras que el Modelo 13 asume que hay control de la reacción química superficial, adsorción competitiva de  $H_2$  y estireno en dos tipos de sitios activos, con cubrimiento total de ambos tipos de sitios. Dado

que para las reacciones de hidrogenación no resulta válido la suposición de la nula adsorción de  $H_2$ , la cual es una de las suposiciones del Modelo 9, es posible descartar este Modelo por no contar con sentido real.

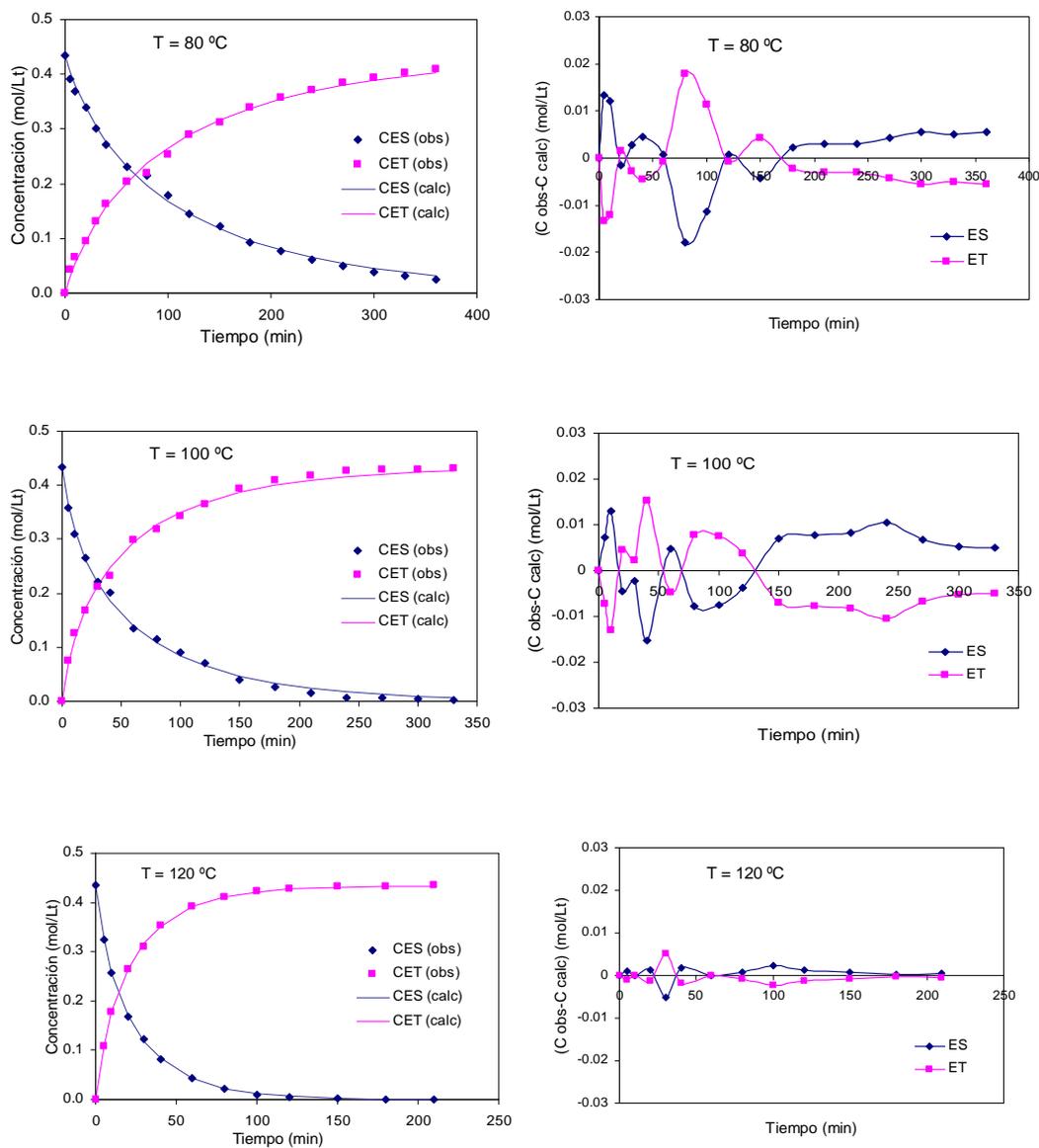
A continuación en la Tabla 7.8. se presentan los resultados obtenidos de los ajustes cinéticos empleando el modelo que mejor ajusta (13-A) y las distintas condiciones de temperatura, presión y concentración de estireno para el catalizador 0.3Pd/BTAL.

**Tabla 7.8.** Resultados obtenidos de los ajustes cinéticos empleando el modelo 13-A para el catalizador 0.3Pd/BTAL.

Efecto	Variable	$P_{12}$	$P_{18}$ (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	SCD	CSM
Temperatura	80 °C	2,54762471 ± 0,40960617	0,00635603301 ± 0,00063594327	0,001	5,73
	100 °C	4,13482695 ± 0,96312228	0,0185396510 ± 0,0030958976	0,002	5,90
	120 °C	2,15948687 ± 0,13123168	0,0285720179 ± 0,0010067648	8,29E-5	8,98
$P_{H_2}$	10 bar	1,98267814 ± 0,24187665	0,0105315064 ± 0,0007316901	0,0008	6,74
	20 bar	4,13482695 ± 0,96312228	0,0185396510 ± 0,0030958976	0,002	5,90
	30 bar	2,90996969 ± 0,45784669	0,0151245308 ± 0,0015547826	0,001	6,47
$C_{ES}^0$	0,260 mol/L	1,68704123 ± 0,15389517	0,0160042642 ± 0,0007865686	6,199E-5	8,00
	0,434 mol/L	4,13482695 ± 0,96312228	0,0185396510 ± 0,0030958976	0,002	5,90
	0,607 mol/L	3,84590098 ± 1,02334869	0,0119139850 ± 0,0022404936	0,008	4,92

En los resultados presentados en la Tabla 7.8. se puede observar que el modelo 13-A, presentó para todas las condiciones experimentales estudiadas, amplitud del intervalo de confianza menor que el parámetro ( $IC < P$ ), por lo que resultan todas estimaciones viables con sentido físico y estadístico. También en todos los casos se observaron valores de CSM por encima de 4,00 y buenos valores para SCD.

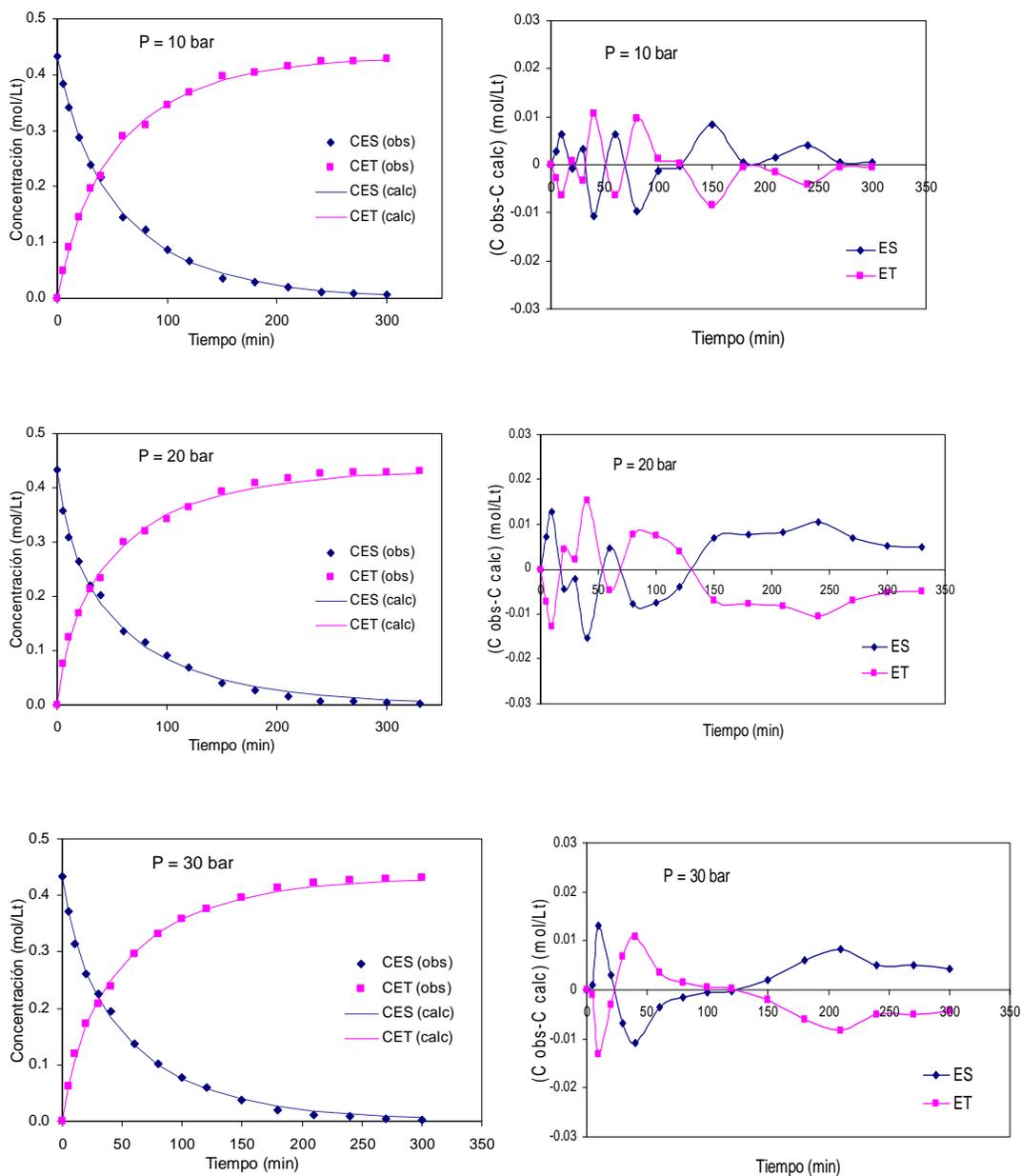
En las Figuras 7.7. a 7.9. se representan para el catalizador 0.3Pd/BTAL los valores de concentración de estireno y etilbenceno obtenidos experimentalmente (símbolos) y los valores teóricos (línea continua) estimados por el modelo 13-A, en función del tiempo. Se observa un excelente ajuste entre los mismos. Para observar la dispersión entre los datos calculados con el modelo y los datos experimentales, a la derecha de los gráficos del ajuste se presentan las gráficas de  $(C_{OBS} - C_{CALC})$ .



**Figura 7.7.** Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 13-A a diferentes temperaturas

(80, 100 y 120 °C)  $C_{ES}^0 = 0.434 \text{ mol/L}$ ,  $P_{H_2} = 20 \text{ bar}$ , velocidad de agitación= 1200 rpm, masa de catalizador= 100 mg 0.3Pd/BTAL, volumen de reacción= 200 mL.

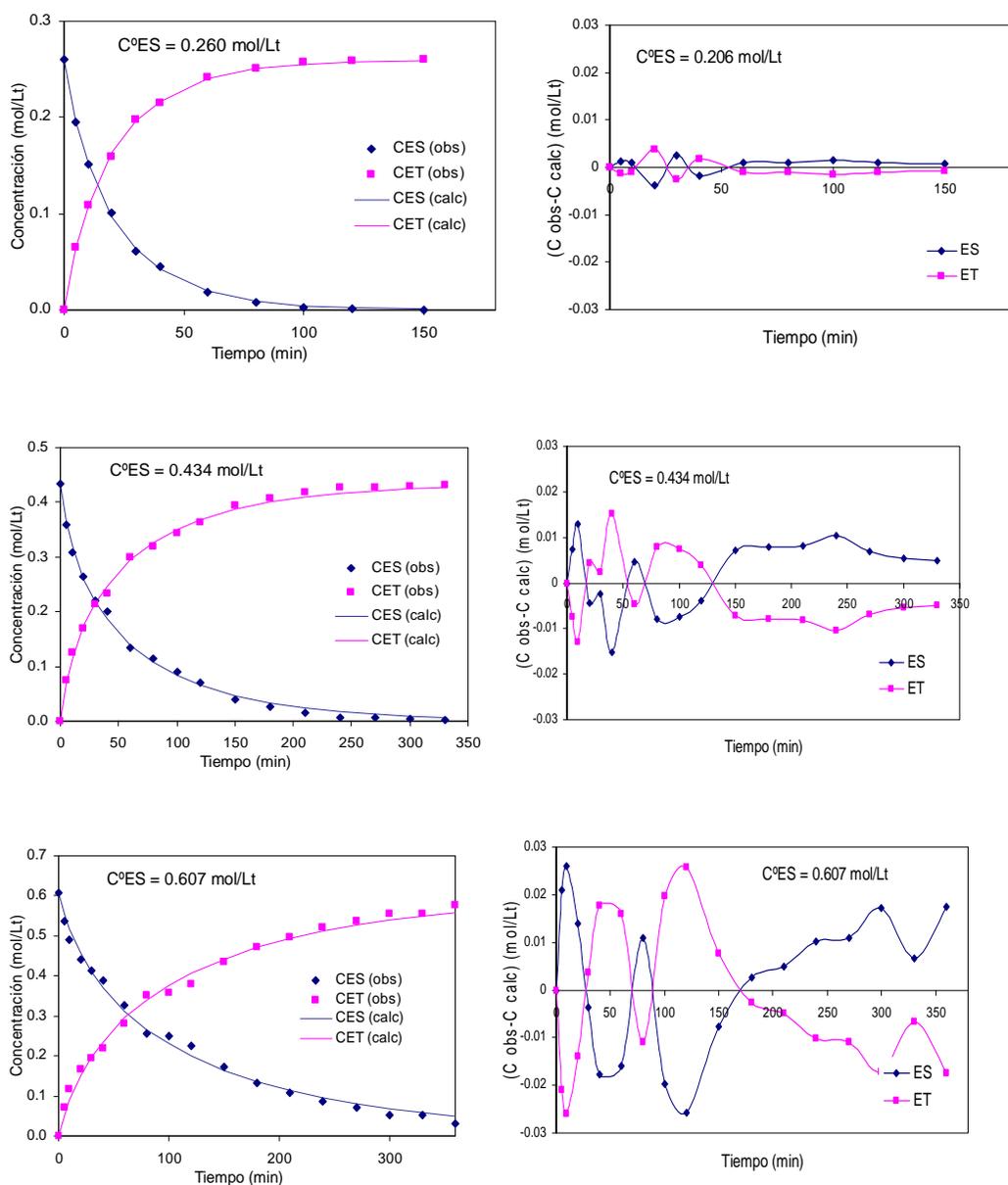
“Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo”



**Figura 7.8.** Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 13-A a diferentes presiones

(10, 20 y 30 bar)  $C_{ES}^0 = 0.434 \text{ mol/L}$ ,  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , velocidad de agitación= 1200 rpm, masa de catalizador= 100 mg 0.3Pd/BTAL, volumen de reacción= 200 mL.

## "Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo"



**Figura 7.9.** Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 13-A a diferentes concentraciones iniciales de estireno (0.206, 0.343, 0.607 mol/L)  $P_{H_2} = 20 \text{ bar}$ ,  $T = 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , velocidad de agitación= 1200 rpm, masa de catalizador= 100 mg 0.3Pd/BTAL, volumen de reacción= 200 mL.

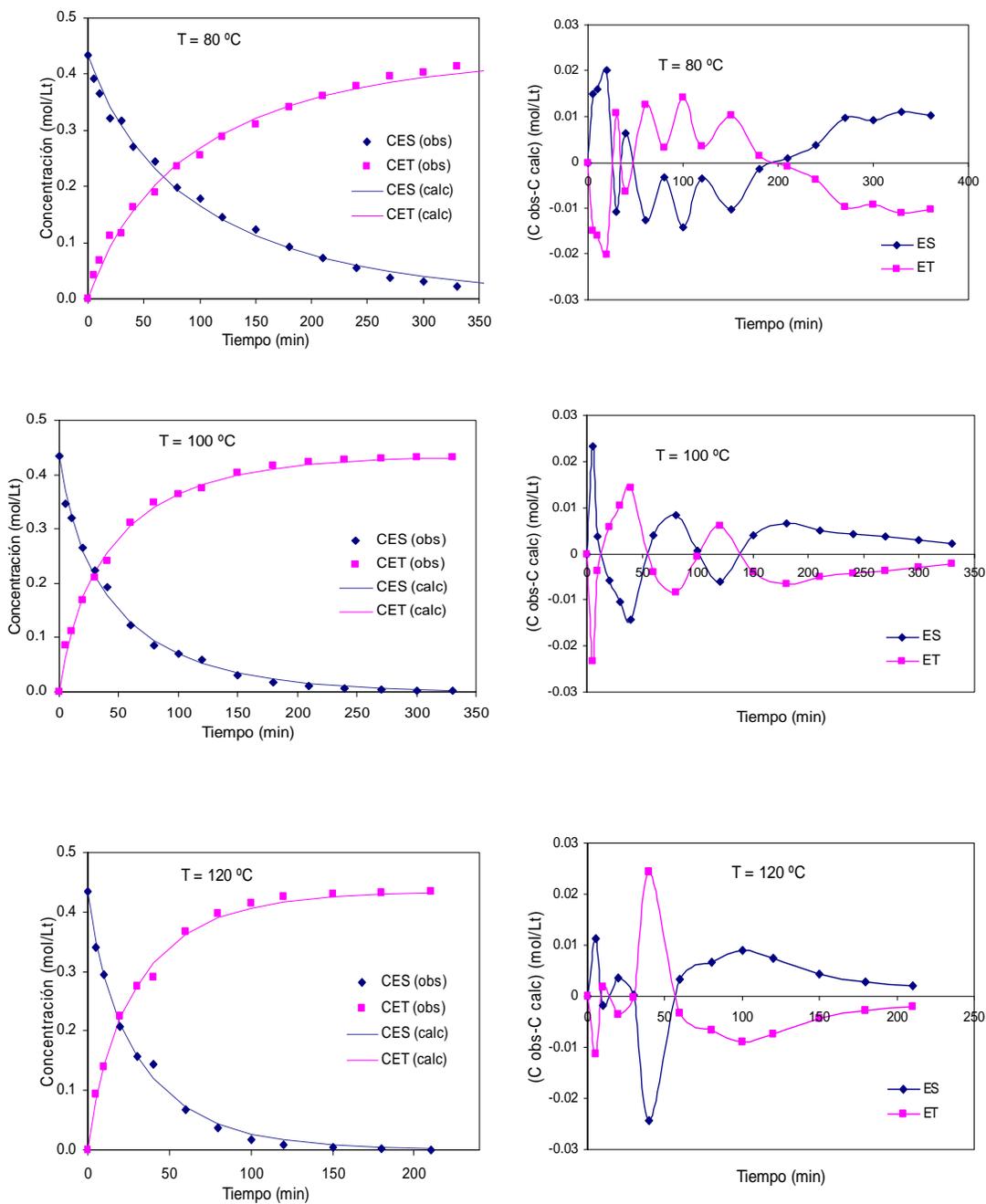
El modelo 13-A también se ajustó con datos experimentales obtenidos a distintas temperaturas sobre el catalizador 0.3Pd/UTAL y los resultados se encuentran presentados

en la Tabla 7.9. En la Figura 7.10. se representa para el catalizador 0.3Pd/UTAL los valores de concentración de estireno y etilbenceno obtenidos experimentalmente (símbolos) y los valores teóricos (línea continua) estimados por el modelo 13-A, en función del tiempo. Se observa un excelente ajuste entre los mismos.

**Tabla 7.9.** Resultados obtenidos de los ajustes cinéticos a distintas temperaturas empleando el modelo 13-A para el catalizador 0.3Pd/UTAL.

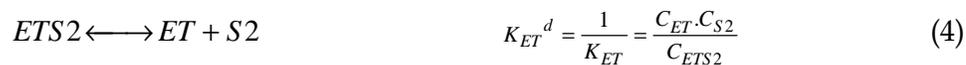
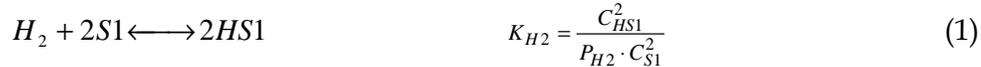
Efecto	Variable	$P_{12}$	$P_{18}$ (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	SCD	CSM
Temperatura	80 °C	2,09117802 ± 0,46037958	0,0058254363 ± 0,00074295811	0,0039	5,07
	100 °C	2,77741864 ± 0,62229528	0,0155156035 ± 0,0022400735	0,002	5,85
	120 °C	1,99510335 ± 0,49694861	0,0200029822 ± 0,0028628948	0,001	5,76

## "Hidrogenación selectiva de la cadena lateral de compuestos vinil-aromáticos de naftas de craqueo"



**Figura 7.10.** Ajuste de los datos experimentales obtenido para el modelo 13-A a diferentes temperaturas (80, 100 y 120 °C)  $C_{ES}^0 = 0.434$  mol/L,  $P_{H_2} = 20$  bar, velocidad de agitación= 1200 rpm, masa de catalizador= 100 mg 0.3Pd/UTAL, volumen de reacción= 200 mL.

A continuación se explicará el procedimiento empleado para arribar al modelo seleccionado. Las hipótesis utilizadas ya fueron establecidas con anterioridad y son las generales empleadas para los mecanismos LHHW y otras específicas para este modelo en particular. En base a las mismas se establece el siguiente esquema de reacción:



El siguiente balance de sitios, que suponía cubrimiento total, quedaría:

$$C_{S1T} = C_{HS1} \quad (5)$$

$$C_{S2T} = C_{ESS2} + C_{ETS2} \quad (6)$$

La etapa controlante como ya se mencionó es la reacción superficial por lo tanto la expresión de la velocidad de reacción sería:

$$r = k_s \cdot C_{ESS2} \cdot C_{HS1}^2 \quad (I)$$

de (1)  $C_{HS1} = \sqrt{K_{H2} \cdot P_{H2} \cdot C_{S1}}$

de (2)  $C_{ESS2} = K_{ES} \cdot C_{ES} \cdot C_{S2}$

de (4)  $C_{ETS2} = K_{ET} \cdot C_{ET} \cdot C_{S2}$

Reemplazando las tres ecuaciones anteriores en (I)

$$r = ks.K_{ES}C_{ES}.C_{S2}.\left(\sqrt{K_{H2}.P_{H2}.C_{S1}}\right)^2 \quad (II)$$

$$\text{de (5)} \quad C_{S1} = \frac{C_{S1T}}{\sqrt{K_{H2}.P_{H2}}}$$

$$\text{de (6)} \quad C_{S2} = \frac{C_{S2T}}{K_{ES}.C_{ES} + K_{ET}.C_{ET}}$$

Reemplazando las dos ecuaciones anteriores en (II) y reacomodando obtengo la expresión final para la velocidad de reacción (r).

$$r = \frac{k_s.C_{S2T}.C_{S1T}^2.C_{ES}}{\left(C_{ES} + \frac{K_{ET}.C_{ET}}{K_{ES}}\right)}$$

$$r = \frac{P_{18}.C_{ES}}{(C_{ES} + P_{12}.C_{ET})} \quad \text{siendo} \quad P_{18} = ks.C_{S2T}.C_{S1T}^2$$

$$P_{12} = \frac{K_{ET}}{K_{ES}}$$

El sistema de ecuaciones diferenciales, el cual surge del balance de masa por especies, que debe ser resuelto en el modelo es el siguiente:

$$\frac{dC_{ES}}{dt} = -r$$

$$\frac{dC_{ET}}{dt} = r$$

El valor de la *energía de activación aparente* a partir del modelo cinético seleccionado se obtuvo a partir de la linealización del parámetro que contiene la constante de Arrhenius (k) de la siguiente manera:

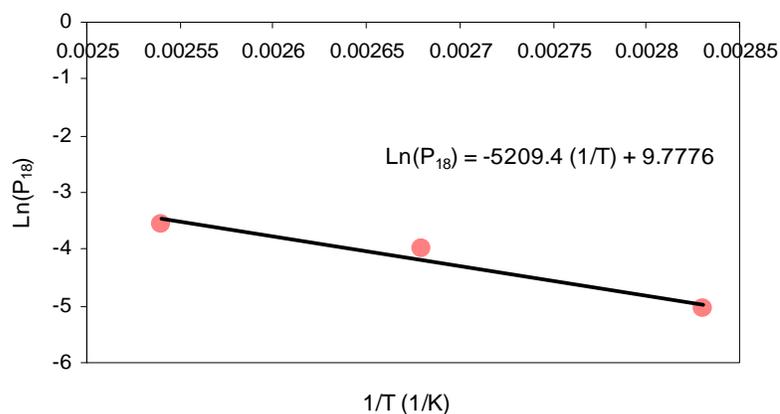
$$P_{18} = ks.C_{S2T}.C_{S1T}^2$$

$$k_s = A \cdot e^{-\left[\frac{E_a}{R \cdot T}\right]}$$

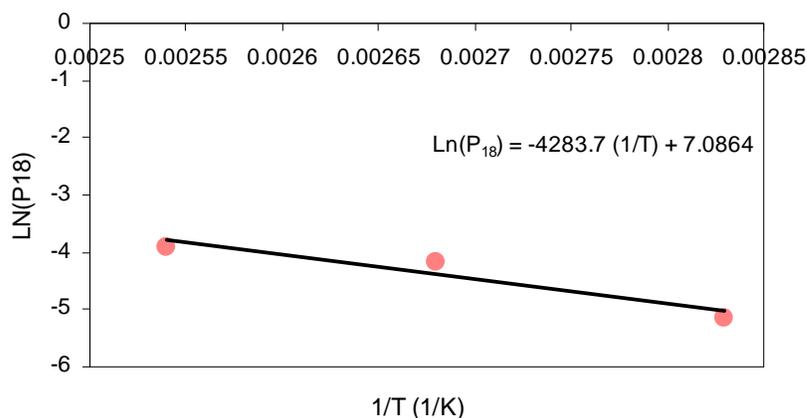
Aplicando logaritmo se llega a:

$$\ln(P_{18}) = \ln[A \cdot C_{S2T} \cdot C_{S1T}^2] - \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T}$$

Graficando  $\ln(P_{18})$  en función de  $1/T$  y ajustando los puntos con una ecuación lineal se puede obtener la energía de activación aparente ( $E_a$ ) a partir de la pendiente de la recta obtenida. En la Figura 7.11. y 7.12. se presentan las gráficas de los puntos del  $\ln(P_{18})$  en función de la inversa de la temperatura para los catalizadores 0.3Pd/BTAL y 0.3Pd/UTAL, respectivamente.



**Figura 7.11.** Determinación de la energía de activación aparente sobre 0.3Pd/BTAL.



**Figura 7.12.** Determinación de la energía de activación aparente sobre 0.3Pd/UTAL.

Las energías de activación aparente obtenidas a partir del Modelo 13 fueron 10,314 y 8,481 Kcal. mol<sup>-1</sup> para los catalizadores Composites 0.3Pd/BTAL y 0.3Pd/UTAL, respectivamente. Para cada catalizador Composite éste valor de energía de activación aparente es muy similar al que se obtuvo mediante el modelo pseudohomogéneo: 10 y 8,92 Kcal.mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

## 7.6. Conclusiones

La cinética de hidrogenación de estireno a etilbenceno sobre el catalizador 0.3Pd/BTAL puede modelarse satisfactoriamente suponiendo cinco tipos diferentes de modelos LHHW, los cuales son el 2-A, 5-B, 9-A, 11-A, y el 13-A. Los Modelos 2-A, 5-B y 11-A tienen como etapa limitante la adsorción de estireno, pero el Modelo 2-A supone adsorción no competitiva de H<sub>2</sub> y estireno, dos tipos de sitios activos y no hay cubrimiento total de ambos sitios; el Modelo 5-B tiene como suposiciones la adsorción competitiva de H<sub>2</sub>, etilbenceno y estireno, sin cubrimiento total de un único tipo de sitio activo; mientras que el Modelo 11-A asume la adsorción competitiva de H<sub>2</sub>, etilbenceno y estireno, un tipo de sitio activo con

cubrimiento total. Por otro lado los Modelos 9-A y 13-A tienen como etapa limitante la reacción química superficial, pero el Modelo 9-A asume adsorción competitiva de etilbenceno y estireno, sin adsorción de  $H_2$ , un tipo de sitio activo totalmente cubierto, y el Modelo 13-A supone la adsorción no competitiva de  $H_2$  y estireno, desorción de etilbenceno reversible, dos tipos de sitios activos totalmente cubiertos.

Debido a qué matemáticamente y estadísticamente los cinco modelos anteriormente mencionados resultan satisfactorios para ajustar los datos experimentales, el criterio que podemos utilizar para seleccionar entre ellos, surge de la observación de los resultados hallados en el modelo pseudohomogéneo donde se obtuvo un orden cero para la  $P_{H_2}$  y un orden de -0,36 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 -0,36 está muy cercano al valor cero. Con estas consideraciones se puede decir que el modelo 13-A y su homólogo matemáticamente el 9-A, son los que más coinciden ya que suponen orden cero con respecto a la presión de hidrógeno y a la concentración de estireno, por lo tanto es el modelo seleccionado de los mencionados como posibles. Por último, dado que el Modelo 9 supone entre sus hipótesis que no hay adsorción de hidrógeno, y esto resulta inviable para este tipo de reacciones químicas, se descarta este modelo. Por lo que el único Modelo consistente es el 13.

El modelo 13-A también se ajustó con datos experimentales obtenidos a distintas temperaturas sobre el catalizador 0.3Pd/UTAL y se obtuvo consistencia estadística con el mismo.

La expresión cinética de la etapa limitante, la reacción química superficial obtenida para el Modelo 13 es:

$$r = \frac{P_{18} \cdot C_{ES}}{(C_{ES} + P_{12} \cdot C_{ET})}$$

siendo

$$P_{18} = k_s \cdot C_{S2T} \cdot C_{S1T}^2$$

$$P_{12} = \frac{K_{ET}}{K_{ES}}$$

El valor del parámetro  $P_{12}$ , es la relación entre las constantes de equilibrio del producto (etilbenceno) y del reactivo (estireno). Los valores matemáticos para los cuales convergen el sistema de ecuaciones del Modelo para ambos catalizadores Composites, 0.3Pd/BTAL y 0.3Pd/UTAL, son mayores que 1, observándose valores de parámetro  $p_{12}$  para el primero. Estos valores del parámetro sugerirían que para estos catalizadores el producto se estaría adsorbiendo más fuertemente que el reactivo; dada la naturaleza mixta de los soportes Composites (inorgánico-orgánico) podría suponerse que el producto podría adsorberse más fuertemente sobre la parte orgánica del mismo. Dado que los parámetros  $P_{12}$  son menores para el catalizador 0.3Pd/UTAL que sobre 0.3Pd/BTAL podríamos sugerir que hay diferencia de adsorción dependiendo del monómero usado para la preparación del soporte. Por otro lado el valor de esta relación,  $K_{ET}/K_{ES}$ , a distintas temperaturas, tanto para el catalizador 0.3Pd/BTAL como para el 0.3Pd/UTAL, tiene un máximo a 100 °C.

Por otro lado, los valores de energía de activación aparente obtenidos en base al Modelo 13 fueron 10,314 y 8,481 Kcal. mol<sup>-1</sup> para los catalizadores Composites 0.3Pd/BTAL y 0.3Pd/UTAL, respectivamente. Para cada catalizador Composite éste valor de energía de activación aparente es muy similar al que se obtuvo mediante el modelo pseudohomogéneo: 10 y 8,92 Kcal.mol<sup>-1</sup>, respectivamente, lo cual indica consistencia termodinámica.

Con el Modelo 13-A se observó un excelente ajuste entre los valores teóricos con los valores experimentales, obteniéndose muy poca dispersión de los valores para ambos catalizadores Composites: 0.3Pd/BTAL y 0.3Pd/UTAL.

Finalmente, es interesante notar que el modelo seleccionado por ser el que mejor ajusta coincide con el reportado por Wilhite y sus colaboradores (Wilhite B. A. y col., 2002).

## **CAPITULO 8: CONCLUSIONES FINALES**

El objetivo primordial del desarrollo de esta tesis fue el diseño de catalizadores mono y bimetalicos que sean altamente activos, selectivos, sulforresistentes, con óptimas propiedades mecánicas y reutilizables para la reacción de hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno.

La investigación se realizó sobre catalizadores metálicos soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y nuevos materiales, Composite, elaborados por el grupo de trabajo.

### **8.1. Catalizadores monometálicos soportados sobre alúmina**

Durante la hidrogenación selectiva de estireno, catalizadores de Pd, Pt y Ni mostraron elevados valores de selectividad hacia el producto deseado (98%). En las experiencias catalíticas tanto en presencia como en ausencia de veneno (tiofeno) los catalizadores monometálicos de paladio (de precursor nitrogenado o clorado) fueron los más activos seguidos por el de platino y luego por los monometálicos de níquel (de precursor clorado o nitrogenado). Los catalizadores de Pd fueron los más activos y sulforresistentes; de acuerdo a la caracterización realizada, se puede deducir que la especie  $\text{Pd}^0$  sería responsable de la mayor actividad en condiciones de ausencia y presencia de veneno durante la reacción de hidrogenación; mientras que las especies electrodeficientes  $\text{Pd}^{\delta+}$  serían las responsables de la mayor sulforresistencia. Los resultados de velocidad de reacción encontrados en ausencia de veneno indican un orden creciente de la misma siguiendo un orden creciente de electrones disponibles en el nivel *nd* del metal.

Los resultados de las experiencias catalíticas en presencia de veneno mostraron el siguiente orden de actividad:  $\text{NiN4} < \text{NiCl4} < \text{NiCl11} < \text{PtCl1} < \text{PdCl1} < \text{PdN1}$ . El mecanismo de envenenamiento de los catalizadores de Ni, Pt y Pd con compuestos sulfurados se debe a

que el metal actúa como un centro donante de electrones hacia el átomo de azufre del veneno, en este caso particular el tiofeno interactúa con los electrones del metal en forma planar a través de los electrones  $\pi$  del núcleo aromático (enlace débil). El orden de actividad encontrado estaría en principio relacionado con la cantidad de electrones disponibles en el nivel  $nd$  del metal (efecto electrónico). Por otro lado, también es posible que, para los catalizadores preparados con precursores clorados, las especies complejas de cloro presentes en la superficie puedan dificultar la adsorción de venenos vía un impedimento estérico (ligando de cloro de gran tamaño) y/o por factores electrónicos (mayor electronegatividad del mismo).

Es por ello que se puede concluir que la diferencia en la actividad y sulforresistencia mostrada por los catalizadores podría ser atribuida a diferencias en la densidad electrónica en el orbital  $d$  externo del metal. En este sentido, aunque las especies oxiclорadas de Pd y Pt posean una ocupación similar de electrones en el nivel  $d$ , estas pueden tener diferentes orbitales atómicos fronteras HOMO y LUMO, ocupados y desocupados, los cuales son responsables de la adsorción disociativa del  $H_2$ , adsorción del estireno y de la formación del enlace estireno-hidrógeno y esas diferencias de energía podrían trasladarse en diferentes propiedades catalíticas.

## **8.2. Catalizadores de Pd soportados sobre Composites y comerciales**

Materiales de naturaleza mixta orgánica-inorgánica fueron obtenidos y usados para la preparación de catalizadores soportados de metal noble. Los soportes fueron sintetizados por la mezcla de uno o más monómeros orgánicos con partículas inorgánicas y un iniciador de polimerización.

Los catalizadores preparados por el método de impregnación por humedad incipiente tienen una distribución metálica egg-shell con una muy fina capa externa. La capa metálica

tiene un pequeño espesor comparado con el que se encuentra en los catalizadores de Pd soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y en los catalizadores comerciales de Pd. Los espesores determinados por Microscopía Óptica fueron: 54,69  $\mu\text{m}$  y 122,82  $\mu\text{m}$  para los catalizadores Composites 0.3Pd/UTAL y 0.3Pd/BTAL, respectivamente, y 268,33  $\mu\text{m}$  y 260,34  $\mu\text{m}$  para los catalizadores comerciales LD265 y ENGELHARD, respectivamente. Las imágenes obtenidas por SEM con el mayor aumento para ambos catalizadores Composites, se pueden distinguir las tres fases: paladio (depositado en el nivel externo), alúmina y polímero; observándose una función aglutinante de la fase polimérica al estar rodeando la fase inorgánica, confiriéndole dureza a la estructura del soporte. El espesor promedio de la zona egg-shell para estos catalizadores Composites determinado por EPMA fue: 90 y 60  $\mu\text{m}$  para 0.3Pd/BTAL y 0.3Pd/UTAL respectivamente.

Los catalizadores 0.3Pd/BTAL y 0.3Pd/UTAL tienen distinta distribución metálica dentro del pellets, según lo que se pudo observar por MO y SEM: 0.3Pd/BTAL tiene una distribución aproximada egg-white mientras que 0.3Pd/UTAL presenta una distribución egg-shell. Esas diferencias son atribuidas a la diferente naturaleza química de los monómeros orgánicos.

Con respecto a las propiedades mecánicas, los soportes Composite tienen mayores valores de resistencia axial y radial que otros soportes comerciales. En particular ellos son más resistentes que  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , un soporte comercial con estructura muy dura y resistente.

Los tests TGA muestran que el soporte Composite puede ser usado en reacciones realizadas a temperaturas menores de 250 °C. Esta es la temperatura a la cual el polímero empieza a descomponer en atmósfera oxidante.

Del estudio del efecto de la temperatura de reacción se observó que mayor es la conversión de estireno al elevar a temperatura de reacción de 60 a 100 °C. Por otro lado el catalizador 0.3Pd/BTAL demostró ser mucho más sensible a la temperatura de reacción que

el catalizador 0.3Pd/UTAL. De la evaluación del efecto de la temperatura de reducción se concluyó que un aumento en la misma (de 200 a 210 °C) tiene un efecto favorable sobre la actividad catalítica, en especial para el catalizador 0.3Pd/UTAL.

Bajo las condiciones óptimas seleccionadas para los catalizadores Composites se observó que estos alcanzaron mayores conversiones de estireno para igualdad de tiempo que el preparado usando como soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y luego el catalizador comercial LD265. A 100 °C de temperatura de reacción se obtuvo el siguiente orden para la velocidad de reacción inicial del estireno: 0,3Pd/BTAL > 0,3Pd/UTAL > > 0,3Pd/Al > LD265.

En los catalizadores Composites se observó un aumento de la velocidad de reacción con la temperatura, esto podría deberse a que no presentan problemas difusivos a altas temperaturas siendo mas pronunciado este aumento en el catalizador 0.3Pd/BTAL.

En las experiencias de reutilización de los catalizadores comerciales LD265 y ENG, de los preparado 0.3Pd/Al y 0.3Pd/ $\alpha$ -Al, y de los Composites, si bien las mismas se realizaron a una temperatura de reacción de 60 °C, las evaluaciones catalíticas mostraron que el catalizador 0.3Pd/UTAL tiene una capacidad de reuso similar a la del comercial ENG (Engelhard 0,5% Pd) y al preparado 0.3Pd/Al, luego sigue el catalizador 0.3Pd/BTAL y en el último lugar se encuentra el catalizador comercial LD265. Una de las posibles causas de desactivación que se puede estar dando en nuestras experiencias puede deberse a la formación de depósitos carbonosos o gomas sobre las superficies metálicas lo que ocasiona una disminución en el área activa disponible y como consecuencia origina una disminución en la actividad de los catalizadores. En las reacciones de hidrogenación de enlaces C=C y C≡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.

La cinética de hidrogenación de estireno a etilbenceno sobre los catalizadores Composite 0.3Pd/BTAL y 0.3Pd/UTAL se pudieron modelar satisfactoriamente empleando el modelo

heterogéneo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) que supone la adsorción no competitiva de H<sub>2</sub> y estireno, desorción de etilbenceno reversible, dos tipos de sitios activos totalmente cubiertos y la reacción química superficial como etapa limitante. Este modelo demostró tener consistencia física y estadística en el rango de las condiciones experimentales empleadas, estando en concordancia su expresión cinética con los órdenes de reacción observados para el estireno y el H<sub>2</sub>.

La expresión cinética obtenida para ambos catalizadores Composites es:

$$r = \frac{P_{18} \cdot C_{ES}}{(C_{ES} + P_{12} \cdot C_{ET})} \quad \text{donde } P_{18} = k_s \cdot C_{S2T} \cdot C_{S1T}^2 \quad \text{y } P_{12} = \frac{K_{ET}}{K_{ES}}$$

Por otro lado, los valores de energía de activación aparente obtenidos en base al Modelo fueron 10,314 y 8,481 Kcal.mol<sup>-1</sup> para los catalizadores Composites 0.3Pd/BTAL y 0.3Pd/UTAL, respectivamente.

### **8.3. Catalizadores Bimetálicos**

Para los catalizadores bimetálicos se investigó la incidencia del orden de impregnación de los metales como así también el tipo de precursor metálico utilizado en la reacción bajo estudio. Los resultados demostraron que tanto el orden de impregnación como el tipo de precursor metálico usado, tienen un efecto marcado sobre el tipo de especies metálicas encontradas a nivel superficial sobre los catalizadores y por lo tanto sobre la actividad catalítica y sulforresistencia de los mismos.

Con respecto al orden de impregnación se observa que el metal que fue impregnado en primer lugar presenta una más fuerte interacción con el soporte, debido a la doble calcinación y etapa intermedia de reducción, dificultándose la reducción de las especies del metal impregnado en primer lugar, quedando más expuestas las especies del metal impregnado en segundo lugar. Por ejemplo para los catalizadores bimetálicos Pt-Ni y Pd-Ni

preparados por impregnaciones sucesivas, cuando el níquel fue impregnado en segundo lugar se observó por XPS mayor cantidad de Ni<sup>0</sup> a nivel superficial comparado con los homólogos en los que el níquel se impregnó en primer lugar. Para los bimetálicos Pt-Ni este efecto también se corroboró por RTP ya que los bimetálicos en los cuales el níquel fue impregnado en primer término mostraron mayor dificultad de reducción (mayor temperatura de reducción).

El tipo de precursor de níquel utilizado también afecta la actividad y sulforresistencia de los sistemas bimetálicos, por efectos electrónicos y geométricos, ya que dependiendo si el mismo es cloruro o nitrato, varía: la relación superficial Cl/metal, el estado electrónico de las distintas especies metálicas superficiales como así también la electronegatividad de los átomos vecinos. Para las experiencias con veneno, igual que para los monometálicos, el metal actúa como un centro donante de electrones, por lo que el tiofeno interactúa con los electrones del metal en forma planar a través de los electrones  $\pi$  del núcleo aromático (enlace débil). Con respecto a las especies complejas de cloro estas pueden dificultar la adsorción de venenos vía un impedimento estérico (cloro de gran tamaño) o por factores electrónicos (electronegatividad).

Para los catalizadores bimetálicos Pd-Ni el mayor envenenamiento de PdNiN y NiNPd, estaría originado posiblemente por contener menor relación atómica Cl/Pd (efectos estérico y electrónico) que se opongan a la adsorción del compuesto sulfurado y por otro lado a la presencia de especies Pd<sup>δ-</sup>, especies con mayor disponibilidad de electrones, ambos factores harían comparativamente más fácil la adsorción del átomo de S del tiofeno sobre gran parte de los sitios activos. La mayor velocidad de reacción del bimetálico preparado con precursor de NiCl<sub>2</sub> por coimpregnación frente a los preparados por impregnaciones sucesivas estaría relacionada principalmente a la mayor cantidad de Pd<sup>0</sup> y Ni<sup>0</sup> a nivel superficial, lo que asegura mayor cantidad de sitios activos disponibles a nivel superficial.

Para los catalizadores bimetálicos Pt-W preparados a partir del monometálico de Pt, se observó que a mayor cantidad de tungsteno agregado, menor es la velocidad de hidrogenación del estireno, en las condiciones en ausencia y en presencia de tiofeno, sugiriendo un efecto decorativo del Pt por parte de especies  $WO_x$ . En lo referente al orden de impregnación, se observó que el bimetálico WPt3 presenta mayor velocidad de hidrogenación del estireno que el bimetálico PtW3 tanto en ausencia como en presencia de veneno. Si bien a nivel superficial ambos catalizadores presentarían similitud de especies electrodeficientes de Pt y W (según surge de resultados XPS), la diferencia de actividad y sulforresistencia estaría asociada a efectos decorativos del  $Pt^{5+}$  por especies  $WO_x$  sobre el catalizador PtW3. La mayor velocidad de hidrogenación de estireno obtenida con el catalizador monometálico podría estar relacionada a la presencia de especies  $Pt^0$  encontradas por XPS; por otro lado, estas especies de platino metálico podrían actuar como sitios básicos de Lewis favoreciendo el envenenamiento con tiofeno (ácido de Lewis). La mayor sulforresistencia de WPt3 estaría asociada a la presencia a nivel superficial de especies electrodeficientes de  $Pt^{5+}$  interactuando con diferente tipos de fuerzas con especies  $WO_x/Al_2O_3$ .

Todos los bimetálicos Pt-Ni resultaron más activos que el monometálico de Pt. Para los catalizadores bimetálicos Pt-Ni preparados por impregnación sucesiva de níquel (de precursor clorado o nitrogenado) seguido de platino que presentaron a nivel superficial mayor contenido de Cl, muy poca cantidad de  $Ni^0$  y mayor cantidad de acidez total resultaron ser los más sulforresistentes, debido a efectos estéricos y electrónicos. El mayor envenenamiento del bimetálico PtNiCl, estaría originado por la fácil adsorción del átomo de S del tiofeno sobre la alta cantidad de especies  $Ni^0$  y  $Pt^{P+}$  muy electro-deficientes, bloqueando de esta forma mayor cantidad de sitios activos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- "Información Estadística de la Industria Petroquímica y Química de la Argentina", Instituto Petroquímico argentino, 25ª Edición, Agosto 2005.
- "Información Estadística de la Industria Petroquímica y Química de la Argentina", Instituto Petroquímico argentino, 27ª Edición, Julio 2007.
- "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Cap 4, 2001.
- "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.
- "Thermal and Catalytic Process in Petroleum Refining", Sarge Reseev, Marcel Dekker Inc, New York, Cap 6, 2003.
- "Thermal and Catalytic Process in Petroleum Refining", Sarge Reseev, Marcel Dekker Inc, New York, Cap 7, 2003.
- "Powder Diffraction File, Search Manual", Fink Method, JCPDS, Pennsylvania, USA, 1978.
- A. Chauvel y G. Lefebvre (Eds), "Petrochemical Processes. Technical and Economic Characteristics. Synthesis-Gas Derivatives and Major Hydrocarbons (Vol 1)"; Éditions Technip, Paris, 1989.
- Abu Bakar N. H. H., Bettahar M. M., Abu Bakar M., Monteverdi S., Ismail J., Alnot M.; Journal of Catalysis 265 (2009) 63-71.
- Abu Bakar N. H. H., Bettahar M. M., Abu Bakar M., Monteverdi S., Ismail J.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 333 (2010) 11-19.
- Agustine S. M., Sachtler W. M. H.; J. Catal. 116 (1989) 184.
- Amundson N. R. y Luss D., "Reviews in Chemical Engineering", Freund Publishing House LTD, Londres, 1992, Pag 148.
- Anderson J. A., Daza L., Damyanova S., Fierro J. L. G., Rodrigo M. T.; Applied Catalysis A: General 113 (1994) 75-88.
- Apesteguía C. R., Trevizán S. M., Garetto T. F., Plaza de los Reyes J. F. y Parera J. M.; React. Kinet. Catal. Lett. 20 (1982) 1-6.
- Aramendía M. A., Borau V., Jimenez C., Marinas J. M., Sempere M. E.; React. Kinet. Catal. Lett. 43 (1) (1991) 1-6.
- Arcoya A., Seoane X. L. y Gómez-Sainero L. M.; Appl. Surf. Sci. 211 (2003) 341-351.
- Arcoya A., Seoane X. L., Fígoli N. S. y L'Argentière P. C.; Appl. Catal. 62 (1990) 35-45.
- Arrua L. A., McCoy B. J. y Smith J. M.; Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 1050-1057.
- Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T.; Appl. Catal. A 173 (1998) 259.
- Authayanun S., Pothong W., Saebea D., Patcharavorachot Y. y Arpornwichanop A.; J. Ind. Eng.
- Axel Grob, Topics in Catalysis, 37 (2006) 1.
- Azároff L. V., "Elements of X-Ray Crystallography", Mc Graw Hill, New York, 1968.
- Badano J. M., Quiroga M., Betti C., Vera C., Canavese S., Coloma-Pascual F.; Catal. Lett. 137 (2010) 35-44.
- Baronetti G. T., De Miguel S. R., Scelza O. A. y Castro A. A.; Appl Catal. 24 (1986) 109.
- Benitez V. M., Fígoli N. S.; Catal. Commun. 3 (2002) 487-492.
- Benitez V. M., Querini C. A., Fígoli N. S., Comelli R. A.; Appl. Catal. A: Gen. 178 (1999) 205-218.
- Berthier Y., Perdereau M. y Oudar J.; Surf. Sci. 36 (1973) 225-241.
- Blanco J., Linarte R., Catálisis Fundamentos y aplicaciones industriales, Editorial Trillas, México, 1976.
- Blanco J., Linarte R., Catálisis Fundamentos y aplicaciones industriales, Editorial Trillas, México, 1976.

Bodnar Z., Mallat T., Bakos I., Szabo S., Zsoldos Z. y Schay Z.; *Appl. Catal. A: Gen* 102 (1993) 105.

Boitiaux J. P., Cosyns J. y Verna F. "Catalysis Deactivation" Delmon B. y Froment G. F. (Editores); Elsevier Science Publishers-Amsterdam-Imprreso en Netherlands. (1987) 105.

Boitiaux J. P., Cosyns J. y Verna F., "Catalysis Deactivation. Poisoning of Hydrogenation Catalysts. How to Cope with this General Problem?"; B. Delmon y G.f. Froment (Eds);, Elsevier Science Publishers, Pag: 105-123,1987.

Boitiaux J. P., Cosyns J., Verna F.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 105 (1987) 34.

Borade R., Sayari A. y Kaliaguine S.; *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5989.

Borodziński A. y Bonarowska M.; *Langmuir* 13 (1997) 5613.

Bourne K. H., Holmes P. D. y Pitketly R. C.; *Proc. Int. Congress in Catalysis 2* (1965) 1400.

Bozon-Verduraz F., Omar A., Escard J., Pontvianne B.; *J. Catal.* 55 (1987) 126.

Briggs D. y Search M. P., "Practical Surface Analysis (Vol1)", John Willey & Sons, 1993.

Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E.; *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723.

Brunauer S., Emmett P. H. y Teller E.; *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.

Brunner E.; *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 269.

Butterworth, Heinemann, "Characterization of catalytic materials", I. E. Wachs (Ed), Publications Co., Boston, 1992.

Canahan J. E., Ford T. A., Greshman W. F., Grisby W. E., Hanger G. F.; *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 3766.

Cardenas-Lizana F., Gómez-Quero S., Keane M. A.; *Appl. Catal. A: Gen.* 334 (2008) 199-206.

Carvalho L. S., Pieck C. L., Rangel M. C., Fígoli N. S., Vera C. R., Parera J. M.; *Appl. Catal. A: Gen.* 269 (2004) 105-116.

Castaño P., Pawelec B., Fierro J. L. G., Arandes J. M., Bilbao J.; *Fuel* 86 (2007) 2262-2274.

Castaño P., Pawelec B., Fierro J. L. G., Arandes J. M., Bilbao J.; *Fuel* 86 (2007) 2262-2274.

Cavani F., Trifirò F.; *Appl. Catal. A* 157 (1997) 195.

Chandra Shekar S., Rama Rao K. S. y Sahle-Demessie E.; *Appl Catal. A: General* 294 (2005) 235.

Chang J. C., Chou T. C., *Applied Catalysis A: General* 156 (1997) 193-205.

Chang J. R. y Cheng C. H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4094.

Chapus T., Patente US6187173, Institut Francais du Petrole, 2001.

Chapus T., Patente US6187173, Institut Francais du Petrole, 2001.

Chaudhari R. V., Golap R. V., Eming G. y Hoffman H.; *J. Chem. Eng.* 65 (1987) 774.

Che M. y Bennett C. O.; *Adv. Catal.* 36 (1989) 55.

Cheikhi N., Kacimi M., Rouimi M., Ziyad M., Liotta L. F., Pantaleo G. y Deganello G.; *J. Catal.* 232 (2005) 257.

Chen J. y Ruckenstein E.; *J. Catal.* 69 (1981) 254.

Chen-Bin W., Hung-Kuan L., Chin-Man H.; *J. Mol. Catal. A: Chemical* 180 (2002) 285-291.

Cheng et al. (1986)

Cheng Y. M., Chang J. R. y Wu J. C.; *Appl. Catal.* 24 (1986) 273.

Choi J. S., Maugé F., Pichon C., Fourcade J. O., Jumas J. C., Clair C. P. y Uzio D.; *Appl. Catal. A: Gen.* 267 (2004) 203.

Chou C. W., Chu S. J., Chiang H. J., Huang C. Y., Lee C. J., Sheen S. R., Perng T. P., Yeh C. T.; *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 9113.

Cobo M., Quintero A. y Montes de Correa C.; *Catal. Today* 133 (2008) 509.

Contreras J. L y Fuentes G. A.; *Studies in Surface Science and Catalysis* 101 (1996) 1195.

Contreras J. L., Fuentes G. A., Zeifert B., Salmones J.; *J. Alloys Compd.* 483 (2009) 371-373.

Cosyns J. y Cameron C., Patente EP0685552A1, Institut Francais Du Petrole, 1995.

Cruz J., Avalos-Borja M., Lopez Cordero R., Bañares M. A., Fierro J. L. G., Palacios J. M., Lopez Agudo A.; *Appl. Catal. A: Gen.* 224 (2002) 97-110.

Damyanova S., Daza L., Fierro J. L. G.; *J. of Catalysis.* 159 (1996) 150-161.

David P., Reynolds J., O'Neal A., Simmons K., "Crude Oil and Its Refining" Richmond, California, EUA: Universidad Técnica de Chevron, 2005.

De Medeiros J. L., Araújo O. Q. F., Gaspar A., Silva M. A. P. y Britto J. M.; Brazilian Journal of Chemical engineering 24 (2007) 119-133.

Dias A. C., Assaf J. M.; Journal of Power Sources 139 (2005) 176-181.

Duca D., Liotta L. F. y Daganello G.; J. of Cat. 154 (1995) 69-79.

Dunleavy J.; Platinum Metals Rev. 50(2) (2006) 110.

Einstein A., Ann. Physik. 17 (1905) 132. Premio Nobel en Física 1921.

Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J., Preparation of solid catalyst, 1999.

Ertl G., Knozinger H., Witkamp J., Handbook of Heterogeneous Catalysis 1 (1997).

Falconer J. y Schuwarz J.; Catal. Rev. Sci. Eng. 25 (2) (1983) 141.

Fan Y., Bao X., Wang H., Chen C., Shi G.; J. Catal. 245 (2007) 477-481.

Faraldos M. y Goberna C., "Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales", CSIC, Madrid, 2002.

Ferrer V., Moronta A., Sanchez J., Solano R., Bernal S. y Finol D.; Catal. Today 107 (2005) 487.

Fígoli N. S. y L'Argentièrre P. C.; Cat. Today 5 (1989) 403-409.

Fígoli N. S. y L'Argentièrre P. C.; J. of Mol. Cat. A: Chem. 122 (1997) 141-146.

Fígoli N. S., L'Argentièrre P. C., Arcoya A. y Seoane X. L.; Journal of Catalysis 155 (1995) 95-105.

Fromment G. F., Bischoff K. B., "Chemical Reactor Analysis and Design", J. Wiley & Sons, 1990.

Gaspar A. B. y Dieguez L. C.; Appl. Catal. A: Gen 201 (2009) 241-251.

Gaspar A. B., Dos Santos G. R., De Souza Costa R., Da Silva M. A. P.; Catal Today 133 (2008) 400-405.

Gebelein C. G. y Koblitz F. F., "Polymer Science and Technology", Plenum Press, New York, (Vol 14) 1981.

Grove D. E.; Platinum Metals Rev. 47(1) (2003) 44.

Hagen J. Industrial Catalysis. A Practical Approach. Wiley-VCH, Alemania, 1999.

Halasz I., Brenner A., Shelef M., Simon K. Y.; Appl. Catal. A: Gen. 82 (1992) 51-63.

Hatch L. F., Matar S., From Hydrocarbon to Petrochemicals, Ed: Gulf Publishing Company (1981).

Heegemann W., Meister K. H., Brchtold E. y Hayek K.; Surf. Sci. 49 (1975) 161-180.

Hegedus L. L., McCabe R. W.; Catalyst Poisoning. Catal. Rev. 377 (1981) 23.

Heracleous E., Lee A. F., Wilson K., Lemonidou A. A.; Journal of Catalysis 231 (2005) 159-171.

Hertz H.; Ann. Physik. 31 (1887) 983.

Hoffer B. W., Bonnè R. L. C., Van Langeveld A. D., Griffiths C., Lok C. M. y Moulijn L. A.; Fuel 83 (2004) 1-8.

Hoffer B. W., Van Langeveld A. D., Janssens J. P., Bonne R. L. C., Lok C. M., Moulijn J. A.; J. Catal. 192 (2000) 432-440.

Hou Z., Yokota O., Tanaka T., Yashima T.; Appl. Catal. A: Gen. 253 (2003) 381.

Hu L., Xia G., Qu L., Li C., Xin Q. y Li D.; J. Of Mol. Catal. 171 (2001) 169-179.

Hu L., Xia G., Qu L., Li M., Li C., Xin Q. y Li D.; J. of Catal. 202 (2001) 220-228.

Huang S. Y., Chang S. M. y Yeh C. T.; J. Phys. Chem. B 110 (2006) 234.

Huang S., Zhang C., He H.; Catalysis Today 139 (2008) 1125.

Hughes R.; "Desactivatopn of Catalysts". Academic Press (Harcourt Brace Javanovich, Publishers). Londres-Gran Bretaña (Cap.2) (1984) 25.

Humbert M. P., Menning C. A., Chen J. G., J. of Catalysis 271 (2010) 132-139.

Hurst N. W., Gentry S. J., Jones A. y McNicol B. D.; Catal. Rev. Sci. Eng. 24 (1982) 233.

Hwang C. P., Yeh C. T., Zhu Q.; Catal. Today 51 (1999) 93.

Jackson S. D., Shaw L. A.; Applied Catalysis A: General. 134 (1996) 91-99.

Jongpatiwut S., Li Z., Resaco D. E., Alvarez W. E., Sughrue E. L. y Dodwell G. W.; *Appl. Catal. A: Gen.* 262 (2004) 241-253.

Juan-Juan J., Román-Martínez M. C., Illán-Gómez M. J.; *Appl. Catal. A: Gen.* 301 (2006) 9.

Juszczyk W., Karpinski Z., Iomoto D., Pielaszek J. y Sobczak W. J.; *J. Catal.* 153 (1995) 86.

Kim P., Kim H. Joo J. B., Kim W., Song I. K., Yi J.; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 256 (2006) 178-183.

Kiskinova M. P., In: Delmon B, Yates JT (eds) *Studies in surface science and catalysis*, vol 70, chapter 5 (1982). Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

Klug H. P. y Alexander L. E., "X-Ray Diffraction Procedures", John Wiley & Sons, New York, 1967.

Koschel J., Pfennig A., Henschke M. y Hartmann H.; *Energy & Fuel* 5 (1991) 729.

Krönig W., Meckelburg A. y Schlepplinghoff B., Patente US4097370, Bayer, 1961.

Kulishkin N. T. y Máshkina A. V.; *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 1 (1991) 41-47.

L'Argentièrre P. C., Figoli N. S.; *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.* 36 (1997) 2543-2546.

L'Argentièrre P. C., Liprandi D., Marconetti D. V., Figoli N. S.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 118(1997) 341-348.

L'Argentièrre P. C., Cañón M. G., Figoli N. S.; *Appl. Surf. Sci.* 89 (1995) 63-68.

L'Argentièrre P. C., Cañón M. M., Figoli N. S., Ferrón J.; *Appl. Surf. Sci.* 68 (1993) 41. *La Surface*

Lambert P. J., Patente US4410455, Imperial Chemical Industries PLC, 1983.

L'Argentièrre P. C. y Figoli N. S.; *Appl. Catal.* 61 (1990) 275-282.

L'Argentièrre P. C. y Figoli N. S.; *Catalysis Letters* 53 (1998) 149-153.

L'Argentièrre P. C. y Figoli N. S.; *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 69 (1997) 261-265.

L'Argentièrre P. C. y Figoli N. S.; *React. Kinet. Catal. Lett.* 64 2 (1998) 221-228.

L'Argentièrre P. C., Cañón M. M. y Figoli N.S.; *Applied Surface Science* 68 (1993) 41-47.

Lederhos C. R., L'Argentièrre P. C., Coloma-Pascual F., Figoli N. S.; *Catal. Lett.* 110 (2006) 23.

Lewis W. K. y Whitman W. G.; *Ind. Eng. Chem.* 16 (1924) 1215.

Li X., Wang A., Zhang S., Chen Y., Hu Y.; *Appl. Catal.* 316 (2) (2007) 134-141.

Lieske H. y Volter V.; *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1841.

Lieske H., Liets G., Spindler H., Völter J.; *J. Catal.* 81 (1983) 8-16.

Lippens B. C., Linsen B. G. y De Boer J. H.; *J. Catal.* 3 (1964) 32.

Logie V., Maire G., Michel D., Vignes J. L.; *J. Catal.* 188 (1999) 90-101.

Lonergan W. W., Xing X., Zheng R., Qi S., Huang B., Chen J. G.; *Catalysis Today* 160 (2011) 61-69.

Mague J. T.; *Rhodium: Organometallic Chemistry en Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Ed: R. Bruce King), John Wiley King.

Malinowski A., Juszczyk W., Bonarowska M., Pielaszek J., Karpinski Z.; *J. Catal.* 177 (1998) 153.

Mallat T., Petro J., Szabó S., Sztatisz J.; *React. Kinet. Catal. Lett.* 29 (1985) 353.

Manual de operación del sortómetro Quantochrome Instrument Corporation NOVA-1000.

Martín M. A., Pajares J. A. y Tejuca L. G.; *React. Kinet. Catal. Lett.* 30 (1986) 105.

Matyi R. J., Schwartz L. H. y Butt J. B.; *Catal. Rev. -Sci. Eng.* 29 (1987) 41.

McNicol B. D.; *J. Catal.* 46 (1977) 438.

Menon P. G. y Prasad J., en *Preprints 6th Int. Congress on catalysis*, London, 1976, paper B-45.

Merckle C., Haubrich S. y Blümel J.; *J. of Org. Chem.* 627 (2001) 44-54.

Merécot P., Paraíso E., Dumás J. M. y Barbier J.; *Appl. Catal. A: Gen.* 80 (1992) 79.

Michael Bowker. *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*. Oxford University Press, 1998. UK.

Micheaud-Especel C., Bazin D., Guérin M., Marécot P, y Barbier J.; *React. Kinet, Catal. Lett.* 69 (2000) 209.

Monteiro R. S., Dieguez L. C., Schmal M.; *Catalysis Today* 65 (2001) 77-89.

Monti D. A. M. y Baiker A.; *J. Catal.* 83 (1983) 323.

Moulijn J. A., Van Leeuwen P. W. N. M. y Van Santen R. A., "Studies in Surface Science and Catalysis (Vol 79) Catalysis, An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis", Elsevier, Holanda, 1993.

Mukainakano Y., Yoshida K., Okumura K., Kunimori K., Tomishige K.; *Catalysis Today* 132 (2008) 101-108.

Nakagawa Y., Tomishige K.; *Catalysis Communications* 12 (2010) 154-156.

Navarro R. M., Pawelc B., Trejo J. M., Mariscal R. y Fierro J. L.; *J. of Cat.* 189 (2000) 184-194.

Netzer F. P., Bertel E., Goldmann A.; *A. Surf. Sci.* 201 (1988) 257.

Ngamsom B., Bogdanchikova N., Borja M. A. y Praserthdam P.; *Catal Comm.* 5 (2004) 243.

Nijhuis T. A., Dautzenberg F. M. y Moulijn J. A.; *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 1113.

NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database NIST Estándar Reference Database 20, Version 3.5 (Web Version), National Institute of Standards and Technology, USA, 2007.

Noronha F. B., Aranda D. A. G., Ordine A. P., Smachl M.; *Catal. Today* 57 (2000) 275.

Okal J., Zawadzki M., Kepinski L., Kracjczyk L. y Tylus W.; *Appl. Catal. A: General* 319 (2007) 202.

Okamoto Y.; *Chem. Phys. Lett.* 395 (2004) 279.

Onoe T., Iwamoto S. y Inoue M.; *Catal. Comm.* 8 (2007) 701.

Park K. W., Choi J. H., Sung Y. E.; *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5851-5856.

Park S. H., Tzou M. S. y Sachtler W. M. H.; *Appl. Catal.* 24 (1986) 85.

Pârvulescu V. I., Filoti G., Pârvulescu V., Grecu N., Angelescu E. y Nicolescu I. V.; *J. Mol. Catal.* 89 (1994) 267.

Pârvulescu V. I., Pârvulescu V., Frunza L., Grecu N., Enache C., Angelescu E.; *Soc. Chim. Belg.* 102 (1993) 6.

Pârvulescu V. I., Pârvulescu V., Macovei D., Frunza L.; *Chem. Soc., Faraday Trans.* 93, 2 (1997) 1827-1835.

Pârvulescu V. I., Pârvulescu V., Nicolescu I. V., Sândulescu I.; *Revue Roumaine de Chimie* 33 11-12 (1988) 1041-1053.

Paryjczak T. y Szymura J. A.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* 449 (1979) 105.

Pawelc B., Castaño P., Arandes J. M., Bilbao J., Thomas S., Peña M. A., Fierro J. L. G.; *Applied Catalysis A: General* 317 (2007) 20-33.

Pawelc B., Venezia A. M., La Parola V., Cano-Serrano E., Campos-Martin J. M. y Fierro J. L. G.; *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005) 380.

Perry R. H y Green D. W., "Chemical Engineer's Handbook", Mcgraw-Hill Inc., 1999.

Peterson R. J. Hydrogenation Catalyst, *Chemical Technology Review* N° 94 (1977) EEUU. ISBN 0-8155-0666-X.

Pieck C. L., Marecot P., Parera J. M., Babier J.; *Appl. Catalysis A: General* 126 (1995)153.

Pillai U. R. y Sahle-Demessie E.; *J. of Mol. Catal.* 222 (2004) 153-158.

Pinna F., Menegazzo F., Signoretto M., Canton P., Fagherazzi G. y Pernicone N.; *Appl. Catal. A: General* 219 (2001) 195.

Pinna F.; *Catal. Today* 41 (1998) 129.

Platinum 2008", Johnson Matthey, Public Limited Company, Londres , 2008.

Ponec V., in: *Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis*, Vol. 11 of *Studies in Surface Science and catalysis*, Ed. B. Imelik et al., Elsevier, Amsterdam, 1982, pag. 63.

Qi S., Cheney B. A., Zheng R., Lonergan W. W., Yu W., Chen J. G.; *Applied Catalysis A: General* 393 (2011) 44-49.

Regalbuto J. R., Allen C. W., Wolf E. E.; *J. Catal.* 107 (1987) 114.

Regalbuto J. R., Wolf C.M.; *J. Catal.* 109 (1988) 12-24.

Reseev S., Dekker M. Inc, "Termal and Catalytic Process in Petroleum Refining", New York, (Cap 4) (2003).

Reyes P., Pecchi G., Morales M., Fierro J. L. G.; *Appl. Catal. A: Gen.* 163 (1997) 145-152.  
Rochefort A., Andzelm J., Russo N., Salahub D. R.; *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8239.  
Roth D., Gélina P., Primet M., Tena E.; *Applied Catalysis A: General* 203 (2000) 37.  
Sadeghbeigi R., "Fluid Catalytic Cracking Handbook", Gulf Publishing Company, Houston Texas, 2000.  
Salagre P., Fierro J. L. G., Medina F., Sueiras J. E.; *J. Molec. Catal. A: Chem.* 106 (1996) 125-134.  
Sales E. A., Jove J., De Jesús Mendez M., Bozon-Verduraz V.; *J. Catal.* 195 (2000) 88.  
Samokhvalov A. y Tatarchuk B. J.; *Catalysis Review: Science and Engineering* 52 (2010) 381-410.  
Sandulescu I., Parvulescu V., Szabo E., Popa A., Nicolescu I. V.; *Revue Roumaine de Chimie* 31 (4) (1986) 375-385.  
Sano Y., Yamaguchi N. y Adachi T.; *J. Chem. Eng. Jpn.* 7 (1974) 255.  
Schildknecht C. E. y Skeist I.; *High Polymers. Polymerization Processes*", John Wiley & Sons, New York, (Vol 29) (1977).  
Schlogl R.; *Angew. Chem. Int. Ed* 37 (1998) 233.  
Seoane X. L., L'Argentière P. C., Fígoli N.S. y Arcoya A.; *Cat. Lett.* 16 (1992) 137-148.  
Sepúlveda J. y Fígoli N. S.; *Appl. Surf. Sci.* 68 (1993) 257.  
Sepúlveda J. y Fígoli N. S.; *React. Kinet. Catal. Lett.* 53 (1994) 155-160.  
Serrano-Ruiz J. C., Huber G. W., Sánchez-Castillo M. A., Dumesic J. A., Rodríguez-Reinoso F., Sepúlveda-Escribano A.; *Journal of Catalysis* 241 (2006) 378-388.  
Shen W., Huggins F. E., Shah N., Jacobs G., Wang Y., Shi X., Huffman G. P.; *Appl. Catal. A: Gen.* 351 (2008) 102.  
Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H.; *Inorganic chemistry*, 3rd edn. WH Freeman and Co., New York, (1994) 258.  
Shul Y. G., Sugiura T., Tatsumi T. y Tominaga H.; *Appl. Catal. A: General* 24 (1986) 131.  
Sica A. M., Gigola C. E.; *Appl. Catal.* 239 (2003) 121-139.  
Siegbahn K.; *Nova Acta Regiae Soc. Sci.* 20 (1967). Premio Nobel en Física 1981.  
Sigin L., Patente US6576586, Petrochina, 2003.  
Sinfelt J. H.; *Bimetallic Catalysts-Discoveries. Concepts and Applications*, Wiley, USA, 1983.  
Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J. y Siemieniewska T.; *Pure and Appl. Chem.* 57 (1985) 603.  
Smits H. A., Moulijn J. A., Glasz W. C., Stankiewicz A.; *React. Kinet. Catal. Lett.* 60 (2) (1997) 351-356.  
Songrui W., Wei L., Yuexiang Z., Youchang X., Chen J. G.; *Chin. J. Catal.* 27(4) (2006) 301-303.  
Speight J. G., "Chemical and Process Design Handbook", McGraw-Hill, Estados Unidos, 2002.  
Stitt E.H.; *Chem. Eng. J.* 90 (2002) 47.  
Su W. B., Chen W. R. y Chang J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4063.  
Suggs J. W., *Palladium: Organometallic Chemistry*, en *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* (Ed: R. Bruce King), John Wiley King.  
Tarbuck T. L., McCrea K. R., Logan J. W., Heiser J. L. y Bussell M. E.; *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7845-7857.  
Telkar M. M., Nadgeri J. M., Rode C. V., Chaudhari R. V.; *Applied Catalysis A: General* 295 (2005) 23-30.  
Thiele E.W.; *Ind. Eng. Chem.* 31 (1939) 916.  
Thomás K., Binet C., Chevreau T., Cornet D. y Gilson J. P.; *J. of Catal.* 212 (2002)63-75.  
Ting-Chia H. y Ben-Chang K.; *J. of Mol. Catal.* 103 (1995)163-174.  
Tonetto G. M. y Damiani D. E.; *J. Mol. Catal. A.* 202 (2003) 289.  
Toshima N. y Yonezawa T.; *New J. Chem.* 22 (1998) 1179.

Toshima N., Harada M., Yonezawa T., Kushibashi K., Asakurat K.; *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 7448.

Venezia A. M., La Parola V., Pawelec B. y Fierro J. L. G.; *Appl. Catal. A: Gen.* 264 (2004) 43-51.

Vermaire D. y Van Berge P.; *J. Catal.* 116 (1989) 309.

Völter J., in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 27, Ed. L. Červený (Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, (1986) ch. 10.

Wagner C. D., Riggs W. M., Davis R. D., Moulder J. F., Muilenberg G. E. (Ed.), "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer, Eden Preirie, MN, 1978.

Wang C. B., Lin H. K., Ho C. M.; *J. Mol. Catal. A: General* 180 (2002) 285-291.

Wauquier J. P., Diaz de Santos, "El Refino del Petróleo", Madrid, 2004.

Wei L., Patente US6673237, High comportamiento monolith treater for gasoline upgrade, Corning Incorporated.

Whitman W. G.; *Chem. & Met. Eng.* 29 (1923) 147.

Wilhite B. A., McCready M. J. y Varma A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 3345-3350.

Wittayakun J., Chotisuwan S. y Grisdanurak N.; *J. Sci. Technol.* 13 (2006) 47.

Yang F. D., Cheng Z. M., Zhou Z. M., Zhang J. C. y Yuan W. K.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1051.

Yang H., Chen H., Chen J., Omotoso O. y Ring Z.; *J. of Catal.* 243 (2006) 36-42.

Yoshimura Y., Toba M., Matsui T., Harada H., Ichihashi Y., Bando K. K., Yasuda H., Ishihara H., Morita Y. y Kameoka T.; *Appl. Cat. A: Gen.* 322 (2007)152-171.

Zeldowich L., Khim Z. F.; 13 (1939) 163.

Zhao D., Dyson P.J., Laurency G. y McIndoe J.S.; *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 214 (2004) 19-25.

Zhou Z., Cheng Z., Cao Y., Zhang J., Yang D. y Yuang W.; *Chem. Eng. Technol.* 30(1) (2007) 105.

Zhou Z., Zeng T., Cheng Z., Yuan W.; *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 1832-1839.

Zielinski J.; *J. Mol. Catal.* 83 (1993) 197.

## FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Desarrollar nuevos soportes para fases activas catalíticas es un campo de investigación muy importante en catálisis heterogénea. Como se mostró en esta Tesis, se evaluó el desempeño catalítico de catalizadores monometálicos de paladio soportados sobre soportes Composite, elaborados y patentados por el grupo de investigación, quedando pendiente la evaluación del comportamiento catalítico de sistemas bimetalicos preparados con estos soportes Composite y también el estudio de la sulforresistencia de los catalizadores monometálicos y bimetalicos sobre Composites. Estos nuevos soportes Composites están elaborados de forma compuesta por materiales inorgánicos y orgánicos y su proceso de producción permite conferirle la forma física deseada según los requerimientos del proceso donde se utilizarán. Dichos soportes son adecuados para la preparación de catalizadores tipo cáscara de huevo, "egg-shell" utilizados principalmente en las reacciones donde los fenómenos de limitaciones de transferencia intrapartícula tienen un efecto importantes en la actividad y selectividad de los productos además de evitar o disminuir los fenómenos de desactivación, como ocurre en las reacciones de hidrogenación selectiva, como lo es la reacción objeto del estudio de esta Tesis. Otra ventaja de los catalizadores preparados con estos nuevos soportes Composite es la accesibilidad uniforme de los reactivos a los sitios activos, son altamente resistentes mecánicamente y también, por su diseño, permiten un mejor control de la temperatura en el interior de las partículas del catalizador y el reactor.

Estos catalizadores bimetalicos serán preparados por el método de coimpregnación en lugar del método de impregnaciones sucesivas, por ser el más adecuado en base a la naturaleza de estos soportes y por ser el catalizador bimetalico con el que se obtuvo mayores velocidades de hidrogenación de estireno . Se probará la actividad catalítica como

así la resistencia a compuestos sulfurados. La primera serie a probar serán los bimetálicos Pd-Ni/BTAL y Pd-Ni/UTAL y se comparará su comportamiento con respecto a los monometálicos Pd/BTAL y Pd/UTAL respectivamente. También se compararán con los catalizadores bimetálicos Pd-Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las condiciones de operación empleadas serán las que resultaron óptimas y adecuadas para que los materiales conserven sus propiedades.

Otro objetivo es extender la reacción de hidrogenación de estireno a la mayoría de los dienos alifáticos (por ejemplo octadienos), estireno y dienos cíclicos (por ejemplo dicitropentadieno) en condiciones controladas para prevenir la formación de gomas y coque, ya que estos compuestos constituyen una mezcla más representativa de la gasolina de pirólisis.