

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.

“Preparación y caracterización de catalizadores para el mejoramiento del índice de cetano de combustible diesel por apertura selectiva del anillo nafténico.”

Tesis desarrollada en el Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) – FIQ – UNL -.CONICET

Tesista: Ing. Qca. María Ana Vicerich

Director: Dr. Carlos Luis Pieck

Codirectora: Dra. Viviana M. Benitez

Jurados:

Dra. María Cristina Abello

Dra. Graciela Teresita Baronetti

Dr. Sergio Rubén de Miguel

2014

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) en Santa Fe, Argentina, bajo la dirección del Dr. Carlos Luis Pieck, a quien quiero expresar mi más sincera gratitud por su incondicional apoyo, atención, guía y ayuda a lo largo de este trabajo.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi codirectora, Viviana M. Benitez, quien me ha ayudado y apoyado mucho en la realización de este trabajo.

Agradezco a la Universidad Nacional del Litoral, a la Facultad de Ingeniería Química y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, las facilidades que me han brindado para la realización de esta Tesis Doctoral.

Quiero expresar mi reconocimiento a todos mis compañeros de trabajo de INCAPE, los cuales a diario me brindan su afecto y generosidad. Agradezco a Amparo, Debora, Natalia, Julieta, Vanina, Silvana, Mariana, Adriana, María Rosa, Pancho, Miguel, Juan Carlos, Gerardo y Carlos, tanto por la ayuda brindada como por los buenos momentos vividos.

Y a todos los que de una u otra manera me han ayudado a hacer posible este trabajo de tesis.

Gracias...

A mis papás **Marta y Ale**, por enseñarme a perseguir mis sueños,
por todo su amor y apoyo incondicional.

A mis hermanos, **Ricky y Eli**, por estar a mi lado siempre tendiéndome una mano.

A **Chichi** por acompañarme e iluminarme.

A **Mariel** por estar siempre con sus palabras de aliento y cariño.

A **Ampi** por su amistad incondicional, por escucharme, acompañarme
y hacer más fácil cada día.

A **Seba** por ser mi compañero, mi sostén, por su paciencia y su inmenso Amor.

A mis dos soles, **Benja y Bauti**, por iluminar mis días con sus sonrisas,
por demostrarme que todo vale la pena, por hacerme más que feliz.

Por todo...Gracias a **Dios** ...

Índice

Resumen	1
Capítulo 1: Introducción	6
1. Generalidades	6
2. Apertura selectiva del anillo nafténico.....	8
2.1. Hidrotratamiento	8
2.2. Craqueo en catalizadores sólidos ácidos.....	15
2.3. Hidrocraqueo en catalizadores bifuncionales	16
3. Apertura selectiva del Anillo de compuestos de un solo anillo	21
3.1. Actividad y selectividad	21
3.2. Mecanismos propuestos	22
3.3. Efecto electrónico	24
3.4. Efecto geométrico	26
3.5. Efecto del soporte	27
4. Apertura selectiva de anillos multi-componente-Decalina	29
5. Bibliografía	32
Capítulo 2: Objetivos	38
1. Generales	38

2. Específicos..... 39

Capítulo 3: Experimental 41

1. Preparación de los catalizadores. 41

1.1. Generalidades de la preparación de catalizadores..... 41

1.2. El soporte..... 42

1.2.1.Generalidades de la alúmina..... 42

1.2.1.1.Fases y tipos de alúminas..... 42

1.2.1.2.Fases de alúminas usadas en catálisis..... 42

1.2.1.3.Estructura de la alúmina 42

1.2.2.Generalidades de la Titania..... 43

1.2.3.Generalidades de la Sílice 44

1.3. El compuesto precursor 45

1.4. Preparación de catalizadores monometálicos..... 45

1.4.1.Introducción del compuesto precursor. 45

1.4.2.Interacción del compuesto metálico con la superficie del soporte usado..... 45

1.4.3.Distribución del metal en los pellets del catalizador. 48

1.5. Secado 49

1.6. Calcinación..... 49

1.7. Activación del catalizador..... 50

1.8. Preparación de catalizadores multimetálicos..... 50

1.8.1.Método de la recarga. 51

1.8.2.Método de reducción catalítica..... 51

1.8.3.Método de coimpregnación..... 52

1.8.4.Método de impregnaciones sucesivas..... 52

2. Preparación de catalizadores para Apertura Selectiva del Anillo..... 52

2.1. Calcinación de los soportes 53

2.1.1.Calcinación de la alúmina. 53

2.1.2. Calcinación de la Titania	54
2.2. Preparación de catalizadores monometálicos.....	54
2.2.1. Impregnación	55
2.2.2. Tratamientos del catalizador.....	55
2.3. Preparación de catalizadores bimetálicos Pt-Ir(x)/S; (S: Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ -Na)56	
2.3.1. Impregnación	56
2.3.2. Tratamientos del catalizador.....	57
3. Caracterización de los catalizadores	58
3.1. Espectroscopia de Emisión Atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP/AES)	58
3.2. Espectrofotometría	58
3.3. Isotermas de Adsorción.....	59
3.4. Difracción de Rayos X.....	62
3.5. Microscopía Electrónica de transmisión (TEM)	63
3.6. Absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de CO.....	64
3.7. Reducción a Temperatura Programada (TPR)	65
3.8. Quimisorción de gases.	65
3.9. Desorción de piridina a temperatura programada (TPD- piridina).....	67
3.10. Isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno	68
3.11. Deshidrogenación de ciclohexano (DCH).....	70
3.12. Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP).....	71
3.13. Isomerización de n-pentano (In-C ₅).....	72
3.14. Apertura de Metilciclopentano (MCP).....	74
3.15. Reacción de apertura de anillo de decalina	76
4. Bibliografía	78
Capítulo 4: Catalizadores soportados en Alúmina.....	81
1. Preparación de los catalizadores	81

2. Caracterización de los catalizadores	82
3. Resultados y Discusión	82
3.1 Espectrometría - Espectrofotometría	82
3.2 Caracterización por TPR	83
3.3 Caracterización por TPD de Piridina.....	85
3.4 Caracterización por HCP y DCH.....	87
3.5 Caracterización por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM).....	89
3.6 Caracterización por isomerización de n-pentano (In-C ₅)	90
3.7 Caracterización por Quimisorción de CO	94
3.8 Caracterización por Apertura de MCP	94
3.9 SRO de Decalina	99
4. Conclusiones	104
5. Bibliografía	105

Capítulo 5: Catalizadores soportados en Titania 108

1. Preparación de los catalizadores	108
2. Caracterización de los catalizadores	109
3. Resultados y Discusión	109
3.1 Contenido metálico y de cloro.....	109
3.2 Caracterización del soporte por Difracción de rayos X	110
3.3 Determinación de la superficie específica del soporte	112
3.4 Caracterización por TPR	113
3.5 Caracterización por TPD de Piridina.....	114
3.6 Caracterización por HCP y DCH.....	116
3.7 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)	121
3.8 Caracterización por isomerización de n-pentano (In-C ₅)	123
3.9 Caracterización por Quimisorción de CO	128

3.10 Caracterización por apertura de metilciclopentano (MCP).....	129
3.11 Apertura selectiva del anillo de Decalina	132
4. Conclusiones	138
5. Bibliografía	140

Capítulo 6: Catalizadores soportados en Sílice 143

1. Preparación de los catalizadores	143
2. Caracterización de los catalizadores	143
3. Resultados y Discusión	144
3.1 Contenido metálico y de cloro.....	144
3.2 Determinación de la superficie específica del soporte	145
3.3 Caracterización por TPR	146
3.4 Caracterización por TPD de Piridina.....	147
3.5 Caracterización por HCP y DCH.....	149
3.6 Caracterización en isomerización de n-pentano (In-C ₅).....	150
3.7 Caracterización por Quimisorción de CO	155
3.8 Caracterización por MCP	155
3.9 SRO de Decalina	160
5. Conclusiones	166
6. Bibliografía	167

Capítulo 7: Influencia del soporte sobre la actividad catalítica 170

1. Superficie Específica	170
2. Reducción a temperatura programada (TPR).....	171
3. Caracterización por Quimisorción de CO	172
4. Desorción a temperatura programada de piridina (TPD- piridina).....	173

5. Isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno	174
6. Actividad hidrogenolítica y deshidrogenante	176
7. Apertura Selectiva de Metilciclopentano	178
8. SRO de Decalina	180
9. Conclusiones	182
10. Bibliografía	182

Capítulo 8: Influencia del Sodio 185

1. Preparación de los catalizadores	185
2. Caracterización de los catalizadores	185
3. Resultados y Discusión	186
3.1 Contenido metálico y de cloro.....	186
3.2 Caracterización por TPR	187
3.3 Caracterización por TPD de Piridina.....	190
3.4 Microscopía de Transmisión electrónica (TEM).....	191
3.5 Caracterización por FTIR.....	193
3.6 Caracterización por HCP y DCH.....	195
3.7 Caracterización por Quimisorción de CO	197
3.8 Caracterización por MCP	198
3.9 SRO de Decalina	203
4. Conclusiones	206
5. Bibliografía	207

Capítulo 9: Conclusiones..... 210

Resumen

En la presente tesis se estudiaron los catalizadores de Pt-Ir soportados en alúmina, sílice y titania en la reacción de apertura selectiva de anillos nafténicos. Los catalizadores fueron preparados por el método de coimpregnación siendo el tenor de Pt (1.0 %) en todos los catalizadores mientras que la cantidad de Ir fue variada desde 0.0 a 2.0 %. Además, en el caso de los catalizadores depositados en TiO_2 se ha estudiado la influencia de la temperatura de activación (calcinación - reducción) sobre la actividad y selectividad. Las sales precursoras usadas fueron $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Los catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas. La cantidad de Pt e Ir depositada se determinó por espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES). El cloro retenido en el soporte se determinó por el método de Volhard Charpentier modificado. Además, se han utilizado diversas técnicas de caracterización a fin de tratar de correlacionar la actividad y selectividad con los sitios activos del catalizador. Las técnicas usadas fueron reducción a temperatura programada (TPR), desorción a temperatura programada de piridina (TPD Py), difracción de rayos X (DRX), quimisorción de CO, microscopía electrónica de Transmisión (TEM), absorción infrarroja con transformada de Fourier de CO (FTIR-CO) e isomerización de n-pentano (In- C_5). Para evaluar la actividad catalítica de la función metálica se realizaron reacciones Test como: Deshidrogenación de ciclohexano (DCH), hidrogenólisis de ciclopentano (HCP). También fueron estudiadas las reacciones de apertura de moléculas de un solo anillo (metilciclopentano, MCP) y dos anillos (decalina).

La evaluación de los catalizadores soportados en Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2 mostró que en todos existe una fuerte interacción Pt-Ir y una débil interacción metal-soporte

debido a la baja temperatura de reducción observada en los TPR de los catalizadores bimetálicos. Además, se encontró que el aumento de la carga de metálica produce un leve aumento de la acidez y de la fuerza ácida en los catalizadores soportados en Al_2O_3 y SiO_2 mientras que en los soportados en TiO_2 se observó que la acidez total disminuye con el aumento del tenor de Ir y la distribución de sitios ácidos mostró dos zonas de desorción debido a sitios de diferente acidez.

Las reacciones de DCH e HCP mostraron un aumento de la actividad con la carga metálica en los catalizadores soportados en Al_2O_3 y SiO_2 . En el caso de los catalizadores soportados en TiO_2 se produce una migración de las especies TiO_x ($x < 2$) durante la etapa de reducción hacia los sitios activos de Pt e Ir cubriendo parcialmente los sitios metálicos, además ocurre sinterización de la fase metálica, afectando las conversiones de estas reacciones.

En los catalizadores soportados en Al_2O_3 , la reacción de In- C_5 mostró una relación directa entre conversión y la selectividad a propano con la acidez total de los catalizadores determinada por TPD de piridina. Sin embargo, la selectividad a isómeros de C_5 disminuyó con el aumento de la acidez total probablemente debido a la formación de sitios ácidos fuertes que favorecen el craqueo en lugar de la isomerización. En los catalizadores soportados en TiO_2 no mostraron una correlación directa entre acidez y conversión en la In- C_5 , tampoco con los productos de isomerización. Esto probablemente se deba a la migración de las especies de TiO_x y a la alta actividad metálica que enmascara los resultados de la reacción. En el caso de la serie soportada en SiO_2 , la reacción de In- C_5 mostró que la selectividad a isómeros de C_5 no correlaciona con la acidez del catalizador como era esperable debido a la fuerte actividad de la fase metálica. Sin embargo, los valores de selectividad a propano (producido por craqueo) correlacionan con la temperatura del pico máximo de desorción de la piridina.

Los soportes estudiados mostraron que sus propiedades influyen marcadamente en la distribución, tamaño e interacción de las partículas metálicas y en consecuencia esto se ve reflejado en la actividad catalítica.

Se encontró que el uso de TiO_2 activada por calcinación y reducción a moderadas temperaturas evita o disminuye la migración de las especies de TiO_x evitando la pasivación de la función metálica. Esto conduce a que su actividad y selectividad en apertura selectiva de decalina sea la más adecuada de los soportes investigados. Por otro lado, los catalizadores soportados en TiO_2 , también presentan la mejor performance en apertura de MCP.

En los soportes usados (Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2) en la reacción apertura del anillo de MCP de acuerdo a los valores de $n\text{-C}_6/3\text{MP}$ y $2\text{MP}/3\text{MP}$ se encontró que la reacción ocurre a través de un mecanismo denominado en la bibliografía intermedio o parcialmente selectivo, siendo el mecanismo selectivo favorecido por un aumento de la carga metálica, posiblemente debido a un aumento en el tamaño de los ensambles metálicos.

En todos los soportes estudiados (Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2) se encontró que la actividad en la apertura de decalina aumentó con la carga de metal y la temperatura de reacción. Existe un compromiso entre los diferentes productos de reacción, a alta temperatura se favorece la deshidrogenación y el craqueo mientras que a menores temperatura de reacción se obtiene mayor selectividad los productos deseados (apertura del anillo) aunque con menor conversión. En las tres series estudiadas la mejor selectividad a los productos deseados se obtuvo con el catalizador con $\text{Pt}(1.0)\text{-Ir}(1.0)$. En el caso particular de los catalizadores soportados en TiO_2 , se obtiene mayor actividad y selectividad a productos de apertura de anillo y menor formación de compuestos deshidrogenados cuando son activados a menor temperatura. También se observó una menor selectividad a productos de craqueo.

El estudio de la influencia del agregado de Na a los catalizadores soportados en Al_2O_3 mostró que el Na tiene una fuerte influencia en la acidez (como era esperable) y en las propiedades de los catalizadores. La interacción entre Pt e Ir es modificada por la presencia de Na. En consecuencia, las propiedades catalíticas también son modificadas. El agregado de Na a la Al_2O_3 conduce a catalizadores con mayor tamaño de partículas metálicas de acuerdo a los resultados de TPR, quimisorción de CO y TEM, además confirmado por los valores de conversión de HCP y DCH. La relación CP/CH

(parámetro reacción demandante/no demandante) aumenta con el aumento de la concentración de Na.

En la reacción MCP, el Na disminuye la formación de aromáticos y favorece el mecanismo de reacción selectiva promoviendo la formación de 2MP y 3MP y disminuyendo la formación de n-C₆. En la reacción de decalina se encontró que la producción de productos deshidrogenados en catalizadores soportados en Al₂O₃ sin sodio es baja. Esto se debe a que el agregado de sodio conduce a la formación de grandes ensambles de Pt-Ir de menor actividad hidrogenolítica y deshidrogenante. La selectividad a productos de contracción del anillo (RC) es alta en los catalizadores sin Na debido a que una mayor acidez favorece la contracción del anillo y disminuye la actividad metálica, por lo que la transformación a productos RC a apertura disminuye.

Capítulo 1

Introducción

Introducción

1. Generalidades

La preocupación por la salud y la conciencia ambiental impulsó acciones en todo el mundo en la reglamentación sobre el transporte, para limitar las emisiones de los contaminantes del aire (hidrocarburos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y material particulado). Además la preocupación por el calentamiento global ha puesto de manifiesto la necesidad de mejorar la eficiencia del sistema para reducir las emisiones de dióxido de carbono. Estas regulaciones y preocupaciones exigen a las nuevas tecnologías, la producción de combustibles líquidos de alta calidad y motores de combustión interna de máxima eficiencia y mínimas emisiones.

En una refinería, el petróleo es convertido en una gran variedad de productos, a través de procesos físicos y químicos. En una primera etapa, el petróleo es destilado produciendo fracciones con diferentes características. Las fracciones más ligeras, que incluyen gasolinas y LPG (productos de bajo puntos de ebullición) se vaporizan y suben hasta la parte superior de la torre de destilación. Los líquidos pesados intermedios, como el querosene y la fracción de diesel, permanecen en la parte media de la torre. Los líquidos más pesados y el gasoil liviano son separados en la parte más baja, mientras que los más pesados son separados en el fondo. Las gasolinas contienen fracciones que poseen puntos de ebullición inferiores a 200 °C, mientras que el diesel contiene fracciones con puntos de ebullición limitados a un máximo de 350 °C. Esta fracción está formada por moléculas de diez a veinte átomos de carbono, mientras que las gasolinas contienen moléculas con doce o menos átomos de carbono [1].

El combustible diesel también puede ser obtenido a partir de mezclas de gasoil con querosenes y gasoil producido por el proceso de cracking en reactores de lecho

fluidizado (FCC). El proceso de producción del diesel es muy complejo e implica selección y mezcla de diferentes fracciones de petróleo para responder a determinadas especificaciones técnicas [1]. La calidad del diesel se mide por su Índice de Cetano (IC). El IC guarda relación con el tiempo que transcurre entre la inyección del carburante y el comienzo de su combustión, denominado intervalo de encendido. Una combustión de calidad ocurre cuando se produce una ignición rápida seguida de un quemado total y uniforme del carburante. A mayor IC, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión. Típicamente, los motores diesel son diseñados para operar con un IC entre 40 y 55. El empleo de 0.5% de aditivos aumenta el IC en 10 unidades, pero la mayoría de los aditivos contienen nitrógeno y tienden a aumentar las emisiones de compuestos de NO_x [2].

La calidad del diesel puede ser afectada por la presencia de contaminantes, por ejemplo el azufre, que normalmente se encuentra en el petróleo y si no es eliminado durante el proceso de refinación contaminará el combustible. El azufre en el diesel contribuye de modo significativo a la emisión de compuestos de SO_x y hay una tendencia mundial de reducir su límite a valores inferiores de 500 ppm. Además, ya ha sido establecido que existe una correlación del contenido de azufre en el diesel con la lluvia ácida. Por otro lado, las nuevas tecnologías, tales como los sistemas de control de emisiones (trapeadores regenerativos de partículas o conversores catalíticos), son muy sensibles al contenido de azufre en el diesel, por lo que también se requiere una disminución de la concentración de ese elemento. En los Estados Unidos de América, a partir de 2006, las refinerías producen diesel con un máximo de 15 ppm de azufre. En la Unión Europea el límite fue fijado en 50 ppm a partir de 2005. La normativa vigente en Europa EN 590 de 2009, establece como contenido máximo de azufre 0.001% y como IC mínimo el valor de 51.

El contenido de compuestos aromáticos también afecta la calidad del diesel, dado que ellos influyen en la combustión, en la formación de material particulado y en la emisión de hidrocarburos poliaromáticos. El motor diesel y su infraestructura afectan todos los aspectos del medio ambiente, la tierra, el agua y el aire. Los gases de escape contienen productos típicos de combustión, tales como dióxido de carbono, hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono, compuestos orgánicos volátiles, alcanos,

hidrocarburos aromáticos, compuestos aromáticos policíclicos y óxidos de azufre que son compuestos resultantes de una combustión incompleta. Las emisiones de hidrocarburos y de óxidos de nitrógeno (NO_x) contribuyen a la formación de smog y de material particulado. Hace algunos años, se consideraba que las partículas emitidas por los motores diesel no producían daños importantes. No obstante, hoy en día, considerando su pequeño tamaño y composición, ellas poseen, en gran extensión, un factor de toxicidad que está ligado al cáncer de pulmón, además de poseer la capacidad de actuar como coadyuvantes de alergias y de provocar asma en seres humanos. Reduciendo el tenor de esos compuestos, se tiene una combustión más limpia y también un aumento del índice de cetano [2, 3].

La reducción del azufre y aromáticos pueden lograrse con el uso de tecnologías conocidas como hidrotratamiento e hidrocrqueo. El dearomatizado resultante no sólo disminuye la cantidad de material particulado en los gases de exhaustión sino que también disminuye la densidad e incrementa el IC [4] El aumento del IC debido a la hidrogenación de aromáticos no es suficiente ya que el IC de los naftenos es bastante bajo [5]. Este es un problema importante al realizar el mejorado (upgrade) de fracciones altamente aromáticas como es el caso de los LCO (Light Cycle Oil) provenientes de FCC (Fluid Catalytic Cracking).

Una de las alternativas más interesantes es transformar la corriente de LCO en diesel de alta calidad [6], ya que representa aproximadamente del 10 al 20 % del producto obtenido en FCC y se vende como un producto de poco valor para fines de calefacción. El rango de punto de ebullición del LCO es similar al gas-oil. Sin embargo, posee una gran cantidad de compuestos aromáticos policíclicos que hace que, además de los problemas ambientales que pueda ocasionar, su índice de cetano sea inaceptablemente bajo (<30). Por lo tanto, la apertura de al menos uno de los anillos nafténicos es necesaria para obtener índice de cetano adecuados.

2. Apertura selectiva del anillo nafténico

2.1. Hidrotratamiento

Se ha producido una creciente demanda de catalizadores de refinación impulsado principalmente por las necesidades de las refinerías, de satisfacer la reglamentación de las disposiciones legislativas, con mínimas inversiones de capital. Se requiere una nueva generación de catalizadores de hidrogenación de alto rendimiento para hacer combustibles de mayor calidad.

La hidrogenación y el hidrocrqueo son dos tecnologías de refinación, comercialmente dirigidas a abordar cortes de petróleo de alta aromaticidad [7]. Los catalizadores convencionales de tratamiento con hidrógeno, ayudan a saturar los anillos aromáticos en naftenos (cicloparafinas o cicloalcanos) [8, 9]. Sin embargo, el aumento del índice de cetano solamente por la hidrogenación de los compuestos aromáticos es insuficiente, porque el índice de cetano de un cicloalcano individual, como decalina, es bajo (Figura 1).

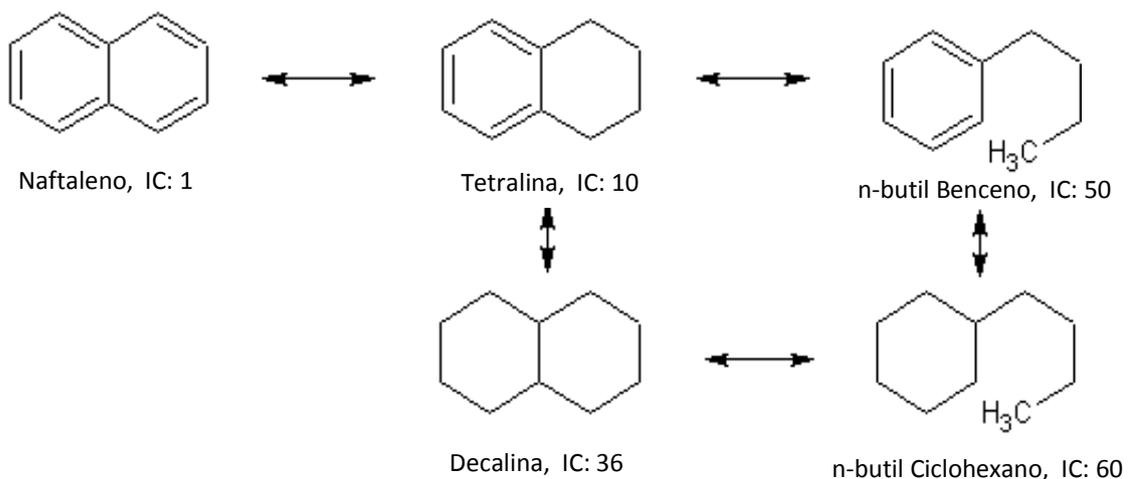


Figura 1: Índice de cetano de varios compuestos.

La Tabla 1 presenta los valores de índice de cetano de n-parafinas, isoparafinas, cicloparafinas, olefinas y compuestos aromáticos. Analizando los valores de la Tabla 1, puede decirse que las parafinas y olefinas normales a medida que aumenta el número de átomos de carbono aumenta el IC. Para el mismo número de átomos de carbono, las isoparafinas tienen menor IC que las parafinas normales. Es decir, que a medida que aumenta la relación CH_3/CH_2 disminuye el IC. Por último se concluye que los aromáticos tienen un IC mucho menor que los otros grupos.

Tabla 1: Índice de cetano de olefinas e isoparafinas [10].

Compuesto	Índice de Cetano	Compuesto	Índice de Cetano
n-Parafinas		4-Propildecano	39
n-Butano	22	2,5-Dimetilundecano	58
n-Pentano	30	5-Butilnonano	53
n-Hexano	45	2,7-Dimetil-4,5-dietiloctano	39
n-Heptano	54	5-Butildodecano	45
n-Octano	64	7,8-Dimetiltetradecano	40
n-Nonano	72	2,2,4,4,6,8,8-Hetpametilnonano	15
n-Decano	77	7-Butiltetradecano	70
n-Undecano	81	7,8-Dietiltetradecano	67
n-Dodecano	87	8-Propilpentadecano	48
n-Tridecano	90	9-Metilheptadecano	66
n-Tetradecano	95	5,6-Dibutildecano	30
n-Pentadecano	96	9,10-Dimetilocatadecano	60s
n-Hexadecano	100	7-Hexilpentadecano	83
n-Heptadecano	105	2,9-Dimetil-5,6-diisopentildecano	48
n-Octadecano	106	10,13-Dimetildocosano	88
n-Nonadecano	110	9,10-Dipropiloctadecano	47
n-Eicosano	110	Cicloparafinas	
Isoparafinas		Ciclohexano	15
2-Metilpentano	33	Metilciclohexano	22
3-Metilpentano	30	Etilciclohexano	45
2,3-Dimetilpentano	22	n-Propilciclohexano	52
2,4-Dimetilpentano	29	Trans-Decalina	46
2,2,4-Trimetilpentano	14	Biciclohexilhexano	51
2,2,5-Trimetilhexano	24	3-Ciclohexilhexano	36
2,2-Dimetilocatno	59	n-Propildecalina	35
2,2,4,6,6-Pentametilheptano	9	Tert-Butildecalina	24
2,2,4,5,6-Pentametilhetano	9	Sec-Butildecalina	34
3-Etildecano	47		
4,5-Dietildecano	20		

Compuesto	Índice de Cetano
(continuación)	
n-Butildecilina	31
2-Metil-3-ciclohexilnonano	63
n-Octildecilina	31
4-Metil-4-decalilheptano	21
1-Metil-3-dodecilciclohexano	70
3-Metil-3-decalilnonano	18
2-Ciclohexiltetralina	57
2-Metil-2-decalildecano	37
2-Metil-2-ciclohexalilpentadecano	45
1,2,4-trimetil-5-hexadecilciclohexano	42
5-Ciclohexaileicosano	66
Olefinas	
1-Hexeno	27
1-Hepteno	32
Vinil ciclohexano	38
2,4,4 Trimetil-1-penteno	10
2-Octeno	43
1-Octeno	41
2,6-Dimetilhepteno	51
1-Noneno	51
1-Deceno	56
1-Undeceno	65
1-Dodeceno	71
1-Tetradeceno	80
2,6,7-Trimetil-2,6-tridecadieno	24
2,2,6,6,8,8-Hexametil-4-metileno-nonano	5
1-Hexadeceno	86

Compuesto	Índice de Cetano
5-Butil-4-dodeceno	45
7-Butiltridodeceno	36
1-Octadeceno	90
3,12-Dietil-3,11-tetradecadieno	26
8-Propil-8-pentadeceno	45
7,10-Dimetil-8-hexadeceno	43
9-Metil-9-heptadeceno	66
7-Hexil-7-pentadeceno	47
10,13-dimetil-11-ciclohexeno	28
4-Vinil-1-ciclohexeno	32
Aromáticos	
Benceno	0
Tolueno	7
Etilbenceno	8
1,4-Dimetilbenceno	-3
1,3-Dimetilbenceno	1
1,2-Dimetilbenceno	8
Isopropilbenceno	15
Ter-butylbenceno	-1
1,2,3,4-Tetrametilbenceno	17
Sec-butylbenceno	6
1,3-Dietilbenceno	9
1-Metil-4-isopropilbenceno	2
n-Pentilbenceno	13
Difenil	21
m-Diisopropilbenceno	-7
n-hexilbenceno	26
Difenilmetano	11
n-Propiltetralina	8
n-Heptilbenceno	35

Compuesto	Índice de Cetano	Compuesto	Índice de Cetano
(continuación)		2-Metil-2-fenilheptadecano	39
1,2-Difeniletano	1	1,2,4-Trimetil-5-hexadecilbenceno	42
Tert-butiltetralina	17	di-n-Octiltetralina	26
Sec-butiltetralina	7	5-Fenileicosano	39
n-Butiltetralina	16	Tetralina	13
n-Octilbenceno	32	1-Metilnaftaleno	0
2-Feniloctano	33	2,6-Dimetilnaftaleno	-13
n-nonilbenceno	50	2-(1,1-Dimetiletil)-naftaleno	3
n-Octilxileno	20	1-n-Butilnaftaleno	6
2-Fenil-2-undeceno	23	2-Metil-2-(beta-naftil)heptano	9
2-Fenilundecano	51	3,6-Dimetil-3-(beta-naftil)octano	18
n-Octiltetralina	18	5-Metil-5-(beta-naftil)nonano	12
4-Fenildodeceno	42	2-Metil-2-(beta-naftil)decano	18
n-Dodecilbenceno	68	3-Etil-3-(betanaftil)nonano	13
7-Feniltridecano	41		
2-Feniltridecano	49		
n-Tetradecilbenceno	72		
2-Metil-2-fenilpentadecano	39		
2-Metil-4-isobutil-4-fenilundecano	18		

La Figura 2 muestra el valor del índice de cetano de varios compuestos en función del número de átomos de carbono. Las líneas horizontales a IC=40 y 55 son los valores que debería poseer un combustible diesel para ser considerado de buena calidad.

En la Tabla 2 se presentan los rangos típicos de IC de algunas corrientes de hidrocarburos de refinería, conocer su valor es importante para poder determinar su posible utilización como combustible.

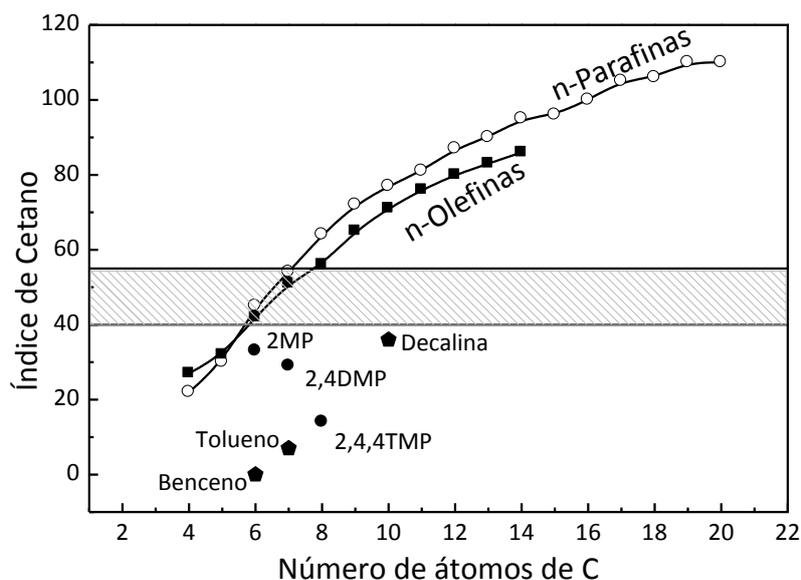


Figura 2: Índice de cetano de algunos hidrocarburos en función del número de átomos de carbono.

Los primeros estudios de Wilson y col. han demostrado que la hidrogenación o una combinación de hidrogenación y de extracción aromática de derivados de los destilados medios del alquitrán sólo podrían producir un destilado con un índice de cetano de 40 [11-13]. Sin embargo, aproximadamente el 97% de los aromáticos debería ser convertido por un severo hidroprocesamiento para lograrlo.

El hidrocrackeo es, por otra parte, un proceso diseñado para producir nafta ligera y de alta calidad y destilados medios de combustible, por saturación de los anillos aromáticos y por reducción del número de estructuras de anillo, a través de la ruptura de enlaces carbono-carbono en presencia de hidrógeno [14, 15]. Sin embargo, debido a la existencia de un craqueo (cracking) excesivo, es limitado el aumento deseado en la producción de parafinas y la mejora de calidad de destilados. Principalmente debido a una combinación de hidrogenación de aromáticos y una concentración de parafinas. El proceso ideal necesitaría un catalizador con capacidad para realizar la apertura selectiva del anillo. Es decir que pueda reducir el número de estructuras de anillo, manteniendo el número total de átomos de carbono.

Tabla 2: Índice de cetano de las principales corrientes de una destilería y de algunos grupos de hidrocarburos.

Hidrocarburo	Índice de cetano
n-Hexadecano (cetano)	100*
n-Alcanos	100-110
iso-Alcanos	30-70
Alquenos	40-60
Ciclo-alcanos	40-70
Alquilbencenos	20-60
Naftalenos	0-20
Metilnaftaleno	0*
Straight-run gas oil	40-50
FCC cycle oil	0-25
Termal gas oil	0-50
Hidrocracking gas oil	55-60

* por definición

Algunos investigadores han sugerido que un tratamiento de hidrogenación combinado con la Apertura Selectiva del Anillo (Selective Ring Opening: SRO) es una solución potencial para mejorar considerablemente el índice de cetano [16-20]. Como se muestra en la Figura 3, la conversión de naftaleno a n-decano produce un aumento de índice de cetano de 1 a 77.

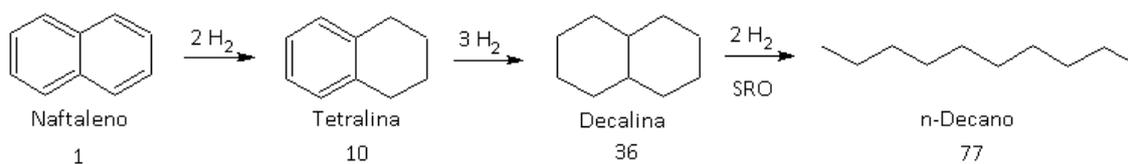


Figura 3. Conversión de naftaleno a n-decano

La SRO requiere la ruptura de un enlace C-C endocíclico por anillo, manteniendo el mismo número de átomos de carbono [19]. Sin embargo, en oposición

a SRO de átomos de carbono sustituidos, la apertura del anillo no produce necesariamente un aumento del índice de cetano debido a la formación de productos altamente ramificados vía ruptura de enlaces C-C no sustituidos [21]. La SRO ofrece otros beneficios potenciales a las refinerías como aumento en el volumen, aumento en el punto de niebla y disminución del contenido de aromáticos polinucleares.

A fin de producir la apertura selectiva del anillo nafténico es necesario el desarrollo de catalizadores donde la función metálica y la función ácida del catalizador poseen un adecuado balance. Los sitios metálicos son un parámetro importante para SRO debido a que son los responsables de producir la ruptura del enlace C-C, mientras que la función ácida es necesaria para producir la contracción preliminar del anillo de seis a cinco miembros que son más fáciles de hidrogenolizar. Sin embargo, sitios ácidos muy fuertes pueden conducir a un excesivo craqueo [5, 10, 16, 22-27].

2.2. Craqueo en catalizadores sólidos ácidos

La apertura selectiva de anillos nafténicos sin producir la ruptura de las cadenas laterales, es muy compleja y representa un desafío para los investigadores. Se sabe que la apertura del anillo puede ser catalizada por los sitios ácidos de Brønsted, a través de intermediarios carbenio [28].

En el caso de craqueo de compuestos alifáticos sobre catalizadores ácidos, la reacción es iniciada por craqueo proteolítico, acompañado por deshidrogenación proteolítica, transferencia hidruro, isomerización esquelética, escisión β y alquilación. Los mecanismos de reacción de los compuestos alifáticos han sido ampliamente estudiados [29]. El craqueo de enlaces C-C endocíclicos de los hidrocarburos cíclicos es mucho más lento que en alifáticos, presumiblemente debido a una mayor tendencia del catión alquenilo (formado por escisión β del catión cicloalquilo) a volver a formar el ciclo, o debido a una menor tasa de escisión β en los iones cicloalquilcarbon causada por una orientación desfavorable del orbital π del átomo de carbono cargado positivo y de la ruptura β del enlace (Figura 4) [30].

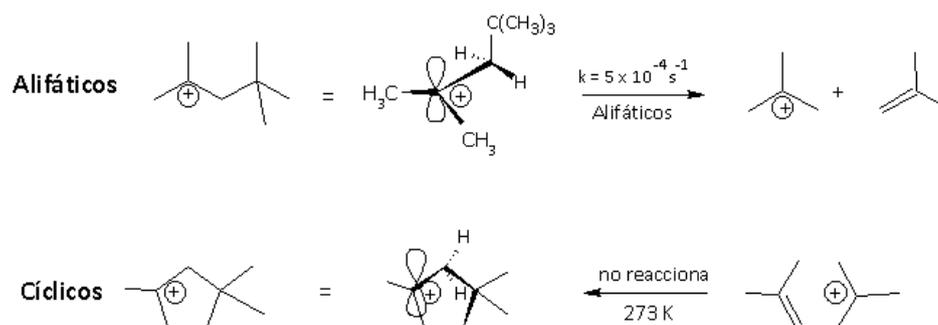
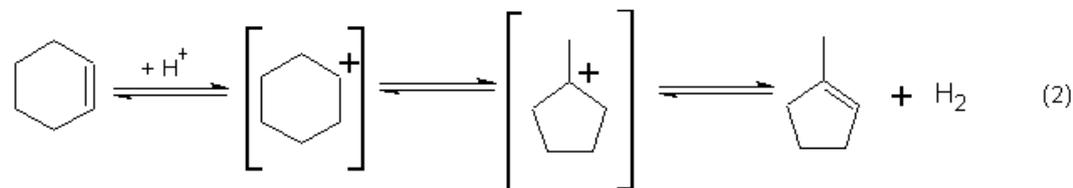


Figura 4. Escisión β de hidrocarburos lineales y cíclicos

Como resultado, en la reacción global, es predominante la isomerización y el posterior hidrocrqueo (escisión β) de las cadenas laterales de los hidrocarburos cíclicos. Especialmente de los que tienen sustituyentes con más de cinco átomos de carbono. Esto conduce a una desalquilación importante de los sustituyentes en el anillo. Los rendimientos de apertura de anillo, a los productos de alto índice de cetano, son generalmente bajos, debido a reacciones de craqueo consecutivas y a la desactivación rápida del catalizador.

2.3. Hidrocrqueo en catalizadores bifuncionales

A partir de 1950, los catalizadores bifuncionales, que consisten en partículas de metal dispersas (para la hidrogenación o deshidrogenación) en un soporte ácido (para craqueo o isomerización) se introdujeron en los procesos de refinación. Entre ellos podemos citar el reformado catalítico de naftas, hidrotratamiento, hidrocrqueo e hidroisomerización [27]. Los catalizadores bifuncionales permitieron mejorar la calidad del combustible y al mismo tiempo resultaron útiles para evitar su propia desactivación por formación y acumulación de depósitos de coque. Los primeros estudios de Mills y col. [31] y de Weisz y Swegler [32] describen las reacciones en los catalizadores bifuncionales donde dos sitios catalíticos distintos participan de la reacción:



- a)** Los reactivos se convierten en primer lugar en olefinas en el sitio metálico a través de reacciones de hidrogenación/deshidrogenación (Ecuación (1)),
- b)** Las olefinas son protonadas en los sitios ácidos, lo que lleva a la formación de iones carbenio, que posteriormente pueden sufrir una isomerización esquelética, craqueo o alquilación (Ecuación (2)).
- c)** Los productos son finalmente desorbidos de los sitios ácidos como olefinas, que son hidrogenados en los sitios metálicos en presencia de hidrógeno (Ecuación (3)).

Más tarde se reconoció que las reacciones también pueden ocurrir en un solo sitio de reacción, debido a las especies de hidrógeno activado (spillover de hidrógeno) [33]. El metal produce el spillover de hidrógeno, que migra a los sitios ácidos y satura los intermediarios carbenio. En otras palabras, el soporte ácido no sólo puede iniciar la formación de iones carbenio pirolíticamente o por la adición de protones a olefinas, sino también formar los iones carbenio con iones hidruros y promover su desorción como productos saturados.

La apertura de anillos nafténicos también puede proceder en ciertos sitios metálicos a través de hidrogenólisis directa de un enlace C-C endocíclico [27], es decir, ruptura de un enlace C-C con la adición de hidrógeno.

En general, la actividad y selectividad de la apertura del anillo con catalizadores bifuncionales es fuertemente dependiente de las propiedades del metal y del soporte, así como de las condiciones de reacción. Estos parámetros incluyen, el tipo y tamaño de partícula del metal, la acidez y tamaño de poro del soporte, y el balance entre los

sitios metálicos y ácidos. Además, influyen las condiciones de trabajo, tales como la temperatura, la presión de hidrógeno, etc. Esto ha proporcionado oportunidades para elaborar catalizadores altamente selectivos para la apertura del anillo de componentes nafténicos en el combustible.

Algunos metales nobles, tales como Pt, Pd, Ir, Ru y Rh han mostrados ser capaces de activar selectivamente la apertura del anillo de hidrocarburos cíclicos para producir las parafinas correspondiente con el mismo número átomos de carbono [10, 34]. Sin embargo, la actividad y selectividad dependen principalmente del catalizador metálico, tales como el tipo de metal, tamaño de partículas, morfología del cristal, etc.

Dos tipos de reacciones se distinguen. En un primer caso, los enlaces C-C externos al anillo se rompen y el peso molecular medio de los productos resultantes disminuye. Por otro lado, cuando ocurre la apertura selectiva del anillo la masa molecular permanece casi inalterada, ya que solo enlaces internos C-C de anillos nafténicos se rompen.

La apertura de anillos nafténicos de seis átomos de carbono fue estudiada en metales soportados en zeolitas que, debido a su acidez, aumentan la velocidad de isomerización de los anillos de seis a cinco átomos de carbono facilitando, así, la apertura del anillo. Generalmente, la actividad para la apertura de anillos de alquilciclopentanos en catalizadores metálicos disminuye al aumentar el número de sustituyentes del anillo [35]. McVicker y col. [19] estudiaron la reacción de SRO de mononaftenos alquilsustituídos, conteniendo de seis a diez átomos de carbono y mostraron las propiedades selectivas del iridio en la apertura de anillos con cinco átomos de carbono. Además, resaltaron la importancia de la contracción del anillo en la apertura de ciclohexanos sustituidos. Observaron que las velocidades de apertura de anillos, por el iridio, disminuyen significativamente con el grado de sustitución alquílica y son directamente proporcionales al número de uniones C-C secundarias. En oposición al iridio, el platino es más activo para romper las uniones C-C substituidas. La velocidad de apertura del anillo sobre platino fue sensible a la relación cis/trans de los ciclopentanos metilsustituidos y disminuyó al aumentar la concentración de isómeros trans. Al contrario de las reacciones de apertura de anillo catalizadas por un metal, la apertura de los anillos nafténicos de seis y siete átomos de carbono ocurre sobre los

sitios ácidos de Brønsted y es iniciada por el craqueo proteolítico, seguido por reacciones en cadena, que involucran los iones carbenio formados [36]. Los mecanismos de craqueo e isomerización de alcanos sobre catalizadores ácidos, que son los más estudiados [37], pueden ser aplicados también a compuestos nafténicos con uniones C-C saturadas. Además, del trabajo experimental, los resultados de cálculos teóricos confirmaron la posibilidad de existencia de reacciones elementales como el craqueo proteolítico, la deshidrogenación proteolítica, la transferencia de protón, la isomerización esquelética, la escisión β y la alquilación de iones adsorbidos [38].

La apertura de moléculas más complejas, con dos anillos, fue mucho menos estudiada. Arribas y col. [39] investigaron la hidrogenación en fase líquida simultánea en la apertura del anillo 1-metil-naftaleno y tetrahidronaftaleno sobre catalizadores de platino soportados en zeolitas β e Y. Encontraron que el rendimiento a productos de apertura del anillo (RO) dependía de la temperatura y que la estructura secundaria de canales formada, debido al tratamiento con vapor de agua, mejoraba la difusión de los productos en los poros previniendo de esa manera el craqueo secundario y la dealquilación. El catalizador Pt/MCM-41 fue presentado como el más adecuado para a hidrogenación simultánea y la apertura del anillo de compuestos diaromáticos, ya que posee una acidez media, una distribución uniforme de poros y una elevada área específica. Las pérdidas por craqueo son menores debido a que se obtiene una buena dispersión del platino [18, 40, 41]. En el caso del metilnaftaleno, los principales productos obtenidos son bencenos alquilsubstituídos. Los tetrahidronaftalenos forman decalina y sus isómeros como principales productos. El cracking de decalina en zeolitas de poro medio (anillos de diez miembros, MCM-22, ZSM-5) y de poros largos (anillos de doce miembros, β , Y) fue estudiado por Corma y col. [18]. Las zeolitas de poro medio son significativamente menos activas, indicando las dificultades de decalina, para penetrar en los poros. Los productos predominantes fueron, además de los productos de craqueo (compuestos de dos a seis átomos de carbono), alquilbencenos con diez átomos de carbono. Mostad y col. [27, 42], por otro lado, propusieron que el craqueo de la decalina es iniciado por la abstracción de hidruro.

Las experiencias realizadas hasta el presente indican que los catalizadores más activos y convenientes son los basados en Ir soportado. Ha sido postulado que en la mayoría de los casos trabaja a través del mecanismo Dicarbene [23], pues tienen una baja contribución de ruptura de cadenas exocíclicas, aunque la distribución de productos más conveniente ocurre en los anillos de cinco átomos de carbono y no en los de seis. El Pt tiene una baja actividad, pero puede ser más selectivo a productos no ramificados.

Una solución consiste en favorecer la contracción del anillo en las condiciones de reacción, mediante el uso de un soporte de acidez media. Existen catalizadores que realizan la transformación de ciclohexano a metilciclopentano con gran selectividad y baja desactivación (por ejemplo, $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ a 250 °C) [43] que podrían acoplarse con el catalizador que produzca la apertura del anillo. Esta propuesta tiene la desventaja que el primer catalizador produciría además la ramificación de las cadenas lineales ocasionando una disminución de índice de cetano.

Las patentes industriales de SRO registradas, hacen uso de catalizadores de Ir agregado a soportes mesoporosos de acidez media controlada mediante el agregado de iones alcalinos [44]. Recientemente se ha presentado el uso experimental de SRO acoplado a trampas de azufre asistidas catalíticamente (CAST), indicando que la operación de un proceso SRO-CAST es superior al hidrocrqueo tradicional para el mejoramiento a combustible diesel de cortes de refinería [45]. Como desventaja tiene que la hidrogenólisis es extremadamente sensible al envenenamiento con S, por lo que para realizar las reacciones de SRO se requiere la remoción completa de compuestos de azufre, incluyendo la desulfuración de β -dibenzotiofenos.

Considerando estos aspectos, en el desarrollo de la tesis se estudiarán catalizadores soportados de Pt e Ir destinados a mejorar la calidad del diesel, buscando reducir el impacto ambiental causado por el uso de este combustible en la flota vehicular. La mejora será alcanzada por el aumento del índice de cetano debido a la apertura de los anillos de nafténicos.

3. Apertura selectiva del Anillo de compuestos de un solo anillo

3.1. Actividad y selectividad

Ha sido reportado que algunos metales nobles, tales como Pt, Pd, Ir, Ru y Rh son activos en la apertura del anillo de hidrocarburos cíclicos formando las correspondientes parafinas con el mismo número de átomos de carbono. La apertura del anillo de hidrocarburos cíclicos en metales nobles es muy sensible a la estructura del catalizador, en particular los alquilciclopentanos y los alquilciclobutanos, los cuales han sido utilizados en reacciones test para caracterizar los distintos tipos de catalizadores [30, 46-52].

La apertura del anillo del metilciclopentano (MCP) con catalizadores metálicos soportados produce n-hexano (n-C₆), 2-metilpentano (2MP) y 3-metilpentano (3MP) [19, 48, 53-55]. La distribución de productos depende de las propiedades del metal.

La apertura del anillo de MCP con Ir [27] y Rh [56] es menos sensible al tamaño de partículas metálicas en comparación con los catalizadores de Pt. Sin embargo, estos metales presentan mayor actividad y selectividad para abrir el anillo de C₅ [19, 57]. Otros catalizadores metálicos, tales como Co, Ni, Ru y Os, muestran hidrogenólisis amplia, con una producción importante de fragmentos [56, 57]. En general, la actividad de apertura del anillo de alquilciclopentanos con catalizadores metálicos disminuye con el aumento del número de sustituyentes del anillo [53]. Esto ocurre especialmente con catalizadores de iridio, y en menor medida usando catalizadores de Ru, Rh y Ni [19]. Todos estos metales muestran preferencia por la ruptura de enlaces C-C no sustituidos del anillo, mientras que se observa una disminución significativa de la actividad cuando se trata de enlaces C-C sustituidos. En comparación, el Pt es mejor que Ir, Ru, Rh y Ni para romper el anillo de enlaces C-C sustituidos.

La apertura de las moléculas con anillos de cinco átomos de carbono, como es el ciclopentano, es más estudiada que la de cuatro y seis miembros. Los ciclobutanos son más reactivos a la apertura del anillo que los ciclopentanos debido a la mayor tensión del anillo que facilita la ruptura del enlace C-C. Las reacciones pueden tener lugar a baja temperatura (<100 °C) mostrando una selectividad relativamente baja [58,

59]. Por otra parte, la apertura del anillo de ciclohexanos sobre catalizadores metálicos [19, 60, 61] es mucho más lenta que la de los anillos de cinco miembros, incluso sobre el metal más activo, Ir [19]. En cambio, el craqueo y aromatización dominan la reacción total. Para lograr una conversión significativa de un compuesto de un anillo de seis miembros a alcanos sin pérdida de peso molecular es necesaria la función ácida para convertir los anillos de seis miembros a un anillo de cinco miembros a través de isomerización esquelética. Este último puede someterse fácilmente a la apertura selectiva del anillo en sitios ácidos o metálicos. Sin embargo, debe considerarse la pérdida de selectividad a parafinas normales (de alto IC) por su isomerización a isoparafinas (de bajo IC). Esto se debe a que las reacciones de isomerización se produce por un mecanismo bifuncional (metal-ácido) controlada por la etapa más lenta de la reacción que ocurre en los sitios ácidos del catalizador [62].

3.2. Mecanismos propuestos

Se han propuesto varios mecanismos de reacción para la apertura de anillo en superficies metálicas. Los más conocidos son: el “**mecanismo múltiple**” y el “**mecanismo dicarbene**” [48, 52]. Los dos mecanismos difieren principalmente en cómo se forma el intermediario de la reacción en la superficie del metal. En el mecanismo múltiple, los hidrocarburos cíclicos se adsorben físicamente ya sea en el borde de los cristales de metal, en dos átomos de metal, o planarmente en la superficie del cristal. El primero se llama “**mecanismo doblete**” y el segundo “**mecanismo sexteto-doblete**”. Ambos mecanismos compiten entre sí en la reacción. Se ha postulado que el **mecanismo doblete** se produce en pequeñas partículas de metal, y se utiliza para explicar la hidrogenólisis selectiva del enlace de dos carbonos secundarios. Según este mecanismo, los hidrocarburos cíclicos son adsorbidos perpendicularmente a la superficie del metal a través de un enlace de dos carbonos secundarios, el cual reacciona con un hidrógeno quimisorbido de manera de producir productos de apertura del anillo. Debido al impedimento estérico, la adsorción en los bordes del cristal de enlaces C-C terciario-secundario o terciario-terciario es limitado.

En el mecanismo "**sexteto-doblete**", la molécula cíclica es físicamente adsorbida en forma planar sobre la superficie de metal, con los átomos de carbono del anillo ubicado sobre los intersticios del plano del metal, por ejemplo, Pt (1 1 1). Para un anillo de cinco átomos de carbono (ciclopentanos), un enlace C-C tiene que ser estirado (Figura 5), y este enlace es fácilmente atacado por hidrógenos vecinos, adsorbiendo el hidrógeno, llevando a cabo la hidrogenólisis del anillo. La ruptura de los enlaces C-C terciario-secundario en el alquilciclopentano podría ocurrir a través de los cinco átomos adsorbidos. Para ciclobutanos, los cuatro enlaces C-C son estirados, resultando en una mayor reactividad, pero en una menor selectividad. En contraste, no hay estiramiento cuando ciclohexanos y parafinas son adsorbidos en la superficie del metal, ya que todos los átomos de carbono pueden encajar en los intersticios del plano Pt (1 1 1). Como resultado los ciclohexanos y parafinas no son generalmente hidrogenolizados, pero si son preferentemente deshidrogenados o isomerizados.

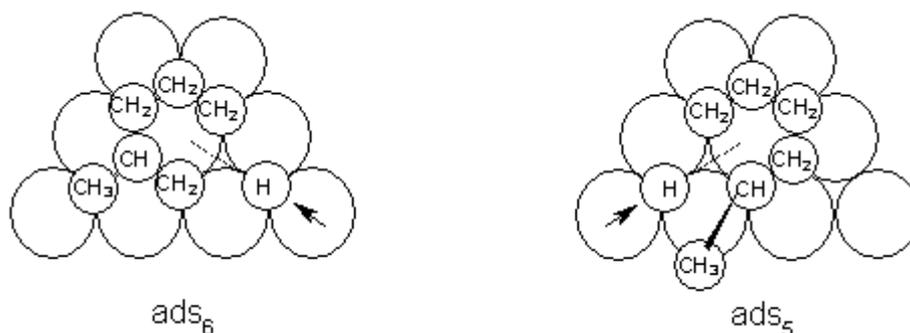


Figura 5. Hidrogenólisis de MCP vía Mecanismo Multiplete.

Alternativamente, el "**mecanismo dicarbeneo**" implica la quimisorción de las moléculas de hidrocarburos cíclicas en la superficie del metal después de la ruptura de varios enlaces C-H, formando enlaces carbono-metal u olefinas π -adsorbidas (Figura 6a). La apertura no selectiva del anillo de MCP en catalizadores metálicos puede ser explicada por el mecanismo de adsorción de olefinas π -adsorbidas. De forma similar al mecanismo sexteto-doblete, el MCP es adsorbido en forma paralela a la superficie del metal, pero de forma cuasi-planar involucrando la participación de sólo un átomo de metal. Por otro lado, la apertura selectiva del anillo del MCP implica la formación del complejo 1,2- dicarbeneo el cual se unen a varios átomos de metal en forma

perpendicular a la superficie metálica. Debido al impedimento estérico, la hidrogenólisis del enlace C-C terciario-secundario es retrasada. En algunas ocasiones, sin embargo, un sustituyente alquilo exocíclico participa en la formación de un intermediario metalociclobutano, resultando en la ruptura selectiva de un enlace C-C terciario-terciario y terciario-secundario (Figura 6b).

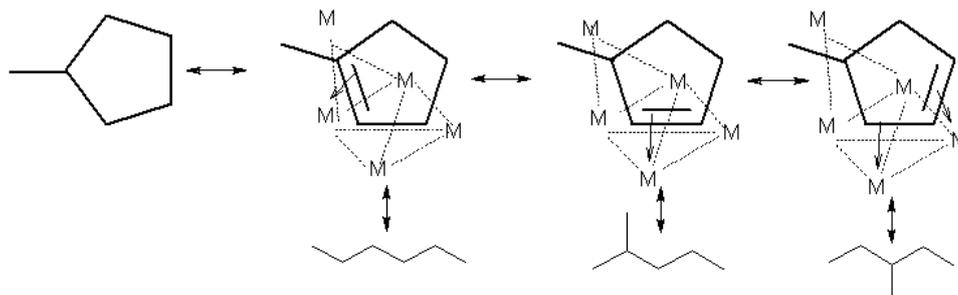


Figura 6 a. Hidrogenólisis Selectiva y No Selectiva

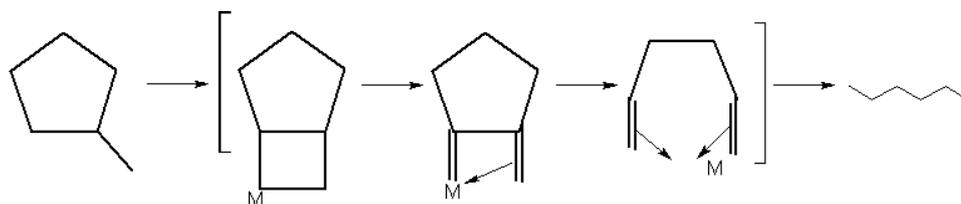


Figura 6 b. Hidrogenólisis Parcialmente Selectiva [10]

3.3. Efecto electrónico

A pesar que se han propuesto diversos mecanismos de reacción para dar cuenta de los resultados experimentales, tales como la selectividad, los efectos estructurales y los datos cinéticos de la reacción, la naturaleza de las interacciones entre catalizador-reactivo sigue siendo desconocida. En la apertura del anillo (ciclización) y en la isomerización se ha postulado a los metalociclobutanos, metalocarbenos y metalocarbinos como posibles intermediarios de reacción, dependiendo de la naturaleza de los sitios.

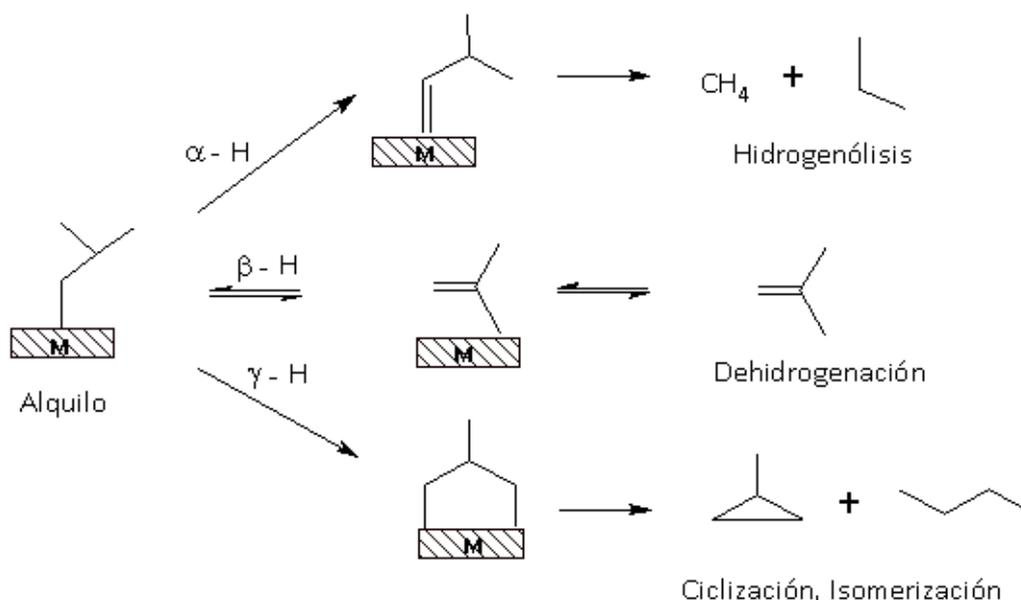


Figura 7. Mecanismo simplificado de reacción para el reformado catalítico de hidrocarburos sobre la superficie de metales de transición.

Actualmente es ampliamente aceptado que las reacciones de hidrocarburos con metales son iniciadas por adsorción disociativa de los alcanos en la superficie del metal, seguida de una eliminación de hidruro y posterior adsorción de intermediarios alquilo. La primera es la etapa determinante de velocidad en la reacción, mientras que la segunda se considera importante para determinar la selectividad. Zaera [63, 64] propuso que la eliminación de β hidruro de la superficie explica la producción de olefinas, la eliminación de γ -hidruro es responsable de la isomerización y formación de anillos, y la eliminación de α -hidruro conduce a productos de hidrogenólisis (Figura 7). La velocidad relativa de las deshidrogenaciones α , β y γ determina la selectividad de los catalizadores metálicos en reformado de hidrocarburos. En general, la reactividad para las reacciones de deshidrogenación α , β y γ aumenta con los metales de transición y con la disminución de la longitud de la cadena de hidrocarburos. La eliminación de hidruro β es la más favorable. Sin embargo, las velocidades relativas para las deshidrogenaciones α , β y γ también cambian con los metales, lo que resulta en diferencias en la performance catalítica de distintos metales. Por ejemplo, Pt(1 1 1) presenta velocidades comparables de deshidrogenaciones α y γ , mientras que Ni(1 0 0) solo muestra deshidrogenación α . Estos resultados explican la habilidad única del Pt

para catalizar el reformado de hidrocarburos a diferencia del Ni, el cual facilita el craqueo extensivo [10].

3.4. Efecto geométrico

El efecto geométrico sobre las propiedades catalíticas es ejemplificado por los efectos de tamaño de partículas, que han sido ampliamente estudiados [46, 48, 49]. En reacciones de hidrocarburos, las partículas de gran tamaño de metal promueven la hidrogenólisis selectiva, y partículas de tamaño pequeño favorecen isomerización e hidrogenólisis no selectivas.

A pesar que el efecto del tamaño de partícula sobre la selectividad y actividad de los metales ha sido ampliamente estudiada, el origen de los efectos de tamaño de partícula no está claro. Algunas explicaciones posibles incluyen los efectos electrónicos, la morfología y los efectos del soporte [46, 48, 49]. Debido al pequeño tamaño de partícula las bandas electrónicas de las partículas metálicas comienzan a distinguirse (aumenta las energías de los electrones). Para la mayoría de las partículas metálicas, la energía de los electrones comienza a aumentar a medida que el tamaño de las partículas se reduce por debajo de 5 nm. Para algunos metales, los niveles energéticos comienzan a estabilizarse por debajo de un cierto tamaño, por ejemplo, Pd en alrededor de 1 nm, mientras que para otros, como el Pt, el aumento de las energías continúa con la disminución del tamaño de partícula. En consecuencia, las configuraciones electrónicas de los átomos superficiales son diferentes a las de las partículas grandes, produciendo cambios en las propiedades catalíticas. Por otra parte, la disminución del tamaño de las partículas produce probablemente cambios en la morfología de las partículas de metal que pueden influir en las propiedades catalíticas. El fenómeno de tamaño de partícula observado en la catálisis heterogénea es la base del interés actual en nanotecnología relacionada con la química y los materiales.

Se ha demostrado que algunas reacciones necesitan más de un átomo superficial para proceder. Por otra parte, un arreglo específico entre estos átomos suele ser necesario para generar un sitio activo [50]. La idea básica es que la velocidad

es función de la probabilidad de encontrar un ensamble de n átomos libres y vecinos en los cuales pueda ocurrir la adsorción de los reactivos y la posterior transformación.

3.5. Efecto del soporte

Además de los mencionados efectos electrónicos y geométricos del metal, los soportes de los catalizadores también desempeñan un papel importante en la catálisis heterogénea. Como se ha demostrado en muchos procesos catalíticos, los soportes no son inertes en la catálisis. Esto se debe a que modifican las propiedades catalíticas de las partículas de metal a través de interacciones electrónicas, o por impedimentos estéricos impiden la adsorción de los reactivos. El efecto del soporte ha generado gran interés por lo que ha estimulado ampliamente el mundo de la investigación [51, 52, 65, 66]. En el caso particular de las reacciones de SRO, se observó un mecanismo de reacción parcialmente selectivo de apertura del anillo de MCP usando catalizadores de metales nobles soportados en óxidos ácidos, los cuales producen una mayor proporción de normal parafina ($n\text{-C}_6$) que la relación teórica prevista por el mecanismo no selectivo. La formación de $n\text{-C}_6$ parece aumentar con el aumento de acidez de soporte [67-69].

Kramer y Zuegg [70] utilizaron el modelo *adlineation*, acuñado por Schwab y Pietsch [71], para reportar la selectividad parcial a $n\text{-C}_6$ y 2MP. El modelo supone que la apertura del anillo se produce en el borde de la fase metálica y del soporte. En el soporte, por ejemplo un sitio ácido, interactúa con el C-H terciario de MCP porque el átomo de hidrógeno es más susceptible al ataque de un sitio ácido o catiónico, mientras que los carbonos vecinos se unen al sitio metálico. La apertura del anillo de MCP adyacente al grupo metilo se produce conduciendo a la formación de $n\text{-C}_6$ adicionales (Figura 8). Este mecanismo parcialmente selectivo compite con un mecanismo no selectivo que sólo ocurre en la superficie del metal. Alternativamente, la apertura parcialmente selectiva del anillo de MCP se puede explicar por pares electrónicamente asimétricos de átomos metálicos debido a la fuerte interacción metal-soporte. Los sitios catiónicos del soporte de catalizadores bifuncionales ejercen un campo eléctrico sobre los sitios metálicos adyacentes conduciendo a la formación

de átomos de metal parcialmente cargados ($M^{\delta-}$ y $M^{\delta+}$). Eso ha sido confirmado por varios métodos [67, 72]. Los $M^{\delta-}$ y $M^{\delta+}$ resultantes presentan funcionalidades similares a los pares de sitios ácido-metal para producir selectivamente $n-C_6$ y 2MP pero no 3MP (Figura 8) [68]. Otro mecanismo parcialmente selectivo ha sido observado en la apertura del anillo de la MCP usando catalizadores metálicos soportados sobre zeolita, por ejemplo, en SAPO-11 [73], LTL [74-76] y FAU [76, 77]. En estos catalizadores se encontraron selectividades significativamente más altas a 3MP en comparación con otros catalizadores metálicos soportados de tamaño de partícula similar. Este aumento en la selectividad se atribuyó a impedimentos debido a los poros unidimensionales de las zeolitas que producen una orientación preferencial de la molécula de MCP entrante con su eje paralelo a la dirección de los poros. Cuando la molécula de MCP llega a una de partículas de metal dentro de un poro de la zeolita, la apertura del anillo se lleva a cabo preferentemente a través de uno de sus extremos. Esto produce una proporción de productos de 3MP/2MP superior al valor estadístico de 0,5 (Figura 8). Del mismo modo, una mayor proporción de 3MP/ $n-C_6$ que el valor estadístico de 0,5 puede ser explicado por un impedimento estérico del grupo metilo del MCP en los poros de zeolita que restringen la rotación de la molécula cuando se acerca la partícula de metal con su terminal metilo.

Ulf y col. [78] estudiaron la apertura del anillo de indano, para esto utilizaron Pt-Ir en diferentes soporte ácidos, tales como $\gamma-Al_2O_3$, $SiO_2-Al_2O_3$, H-SA, ZrO_2 , MgO, SiO_2 y CeO_2 . Encontraron que la conversión del catalizador soportado en CeO_2 fue 60% a 325 °C a presión atmosférica. Los catalizadores de Ir y Pt-Ir inicialmente mostraron una alta actividad siendo la mayoría de las moléculas del reactivo consumidas. El catalizador de Pt, por otro lado, no fue tan activo y presentó una conversión inicial de solo el 20%. La actividad disminuyó con el tiempo de reacción en todos los catalizadores, sin embargo la caída más marcada fue para el catalizador bimetálico de Pt-Ir. La conversión final alcanzada luego de 4,5 horas fue 1, 40 y 79% para Pt, Pt-Ir e Ir respectivamente. Charoon y col. [79] observaron tendencias similares al estudiar el reformado de hexano con catalizadores de Pt, Pt-Ir e Ir sobre alúmina. En catalizadores zeolíticos la selectividad de forma puede usarse para modificar la distribución de productos como lo han reportado Weitkamp y col. [30]. Ellos encontraron que en los catalizadores de

pequeño tamaño de poros no se formaba 1,1 o 1,2 dimetil ciclopentano mientras aparecía cis/trans 1,3 dimetil ciclopentano aún a muy bajas conversiones.

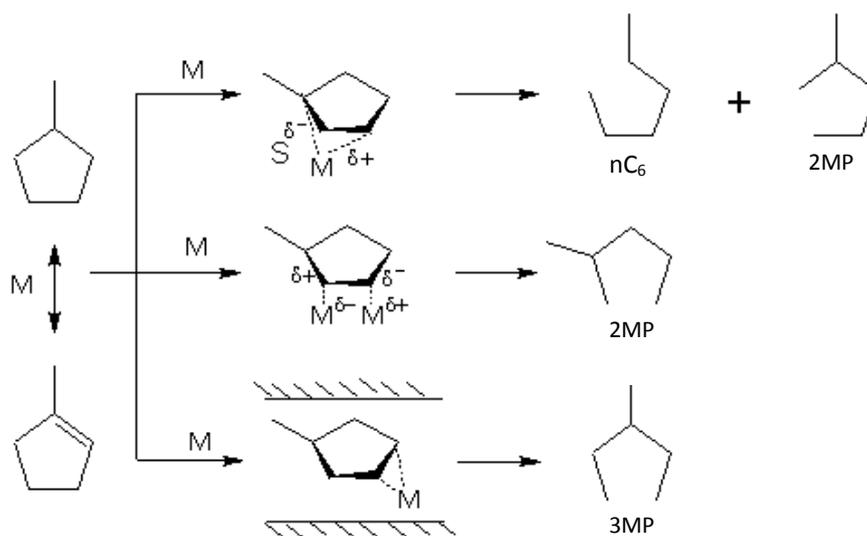


Figura 8. Apertura selectiva del anillo de Metilciclopentano

Los soportes sirven como red sobre la cual se deposita el catalizador. Si bien, en general, no tienen propiedades catalíticas propias influyen marcadamente en las reacciones modificando la selectividad y actividad de los catalizadores. Tienen naturaleza altamente porosa, aumentando así el área superficial. Mejoran la estabilidad y la transferencia de calor.

Los soportes que se utilizan en este trabajo de tesis son alúmina, sílice y titanía, los cuales serán descriptos en el Capítulo 3, Experimental.

4. Apertura selectiva de anillos multi-componente-Decalina

En comparación con el número de estudios con anillos mono nafténicos de C_4 , C_5 y C_6 , hay pocos estudios de apertura de anillo de moléculas más complejas que contienen múltiples anillos. Probablemente debido a que el estudio de tales moléculas como la decalina, tetralina o naftaleno, presentan dificultades analíticas por la complejidad de los productos que pueden obtenerse en las reacciones de apertura debido a las reacciones de isomerización e hidrocrqueo. Se requiere identificar los

productos de reacción para entender el mecanismo de reacción y elegir las condiciones de reacción más adecuadas [80].

Recientemente, compuestos con dos anillos fusionados, como la decalina, han sido utilizados para la modelización de las fracciones pesadas de hidrocarburos. A diferencia de la apertura del anillo de alquil-ciclopentanos, que se producen fácilmente a baja temperatura por hidrogenólisis en catalizadores de metales nobles, la apertura de los anillos nafténicos de C₆ fusionados requiere la adición de una función ácida para promover la isomerización de los anillos C₆ a anillos más reactivos de C₅ para lograr una actividad de apertura del anillo razonable. Las reacciones de apertura de anillo son complejas, por lo general están acompañadas de hidrogenación, isomerización y craqueo.

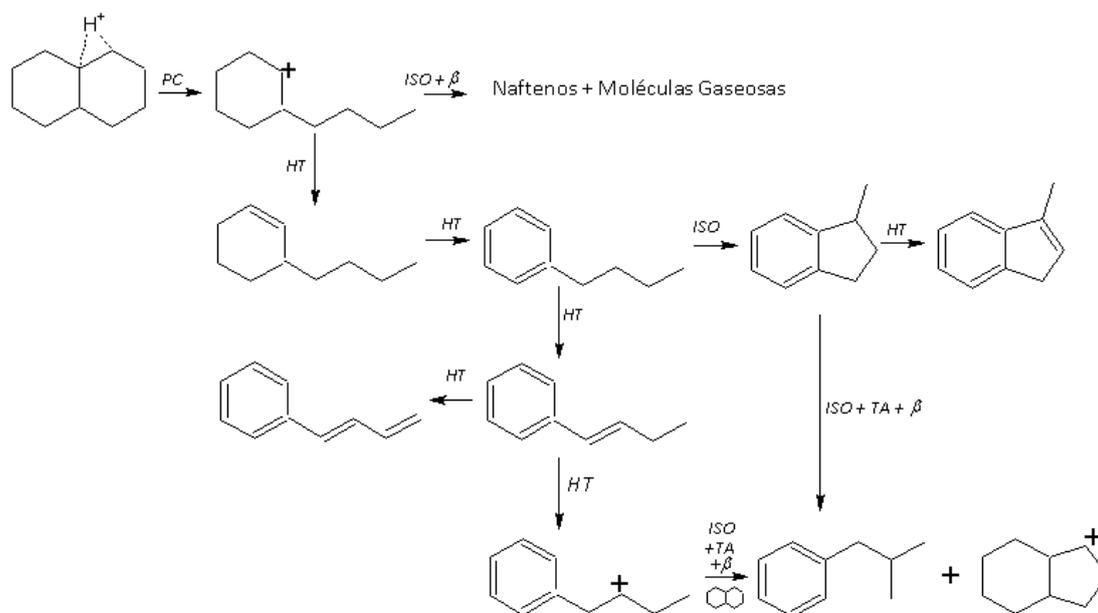


Figura 11. Mecanismo propuesto para la apertura directa del anillo sobre catalizador ácido.

PC: Craqueo proteolítico, ISO: isomerización, TA: transalquilación, β: β-escisión, HT: Transferencia Hidruro.

Los anillos de hidrocarburos de seis miembros son más estables que los ciclos de cinco miembros, con las energías de tensión de anillo de aproximadamente 1 kcal/mol y 6.7 kcal/mol, respectivamente. McVicker y col. [19] mostraron que la facilidad de apertura del anillo de dos anillos nafténicos está directamente relacionada

con el número de anillos de cinco miembros saturados en la molécula. La función ácida del catalizador debe ser utilizada para lograr una cantidad significativa de productos en la apertura del anillo, mediante la promoción de la isomerización de un anillo de seis miembros en una de cinco miembros. Ha sido reportado que el agregado de Pt a un soporte ácido reduce la cantidad de sitios de acidez Brønsted mejorando significativamente la isomerización y la apertura de decalina [16]. El uso de zeolitas puede conducir a craqueo no selectivo (reacciones indeseables) y tener impedimentos estéricos debido al tamaño de los poros [5, 20, 81]. Por lo tanto, varios grupos de investigación trabajan con metales nobles soportados en materiales del tipo sílice mesoporoso [20, 82]. En estos catalizadores bifuncionales, la función ácida permite la contracción del anillo favoreciendo la reacción de hidrogenólisis catalizadas por la función metálica.

En catalizadores ácidos, la apertura directa del anillo de decalina se cree que procede a través de la escisión correspondiente del ión carbenio, que se inicia por el ataque de un sitio ácido de Brønsted sobre un enlace C-C de decalina [18]. El ión carbenio del alquilnafteno puede sufrir una escisión β y/o isomerización para formar naftenos ligeros o moléculas gaseosas. Mientras tanto, pueden ocurrir reacciones bimoleculares, tales como la transferencia de hidrógeno, transalquilación o desproporción, para producir diferentes especies de nafténicos, como se muestra en Figura 11.

La reacción de apertura de la decalina puede proceder por mecanismos ácido o metálico, como fue reportado detalladamente por Santana y col. [21]. Los resultados experimentales indican que los catalizadores más activos y adecuados son los de Ir soportado. Estos conducen a menor ruptura de cadenas exocíclicas, aunque una distribución de productos favorable es lograda para anillos de cinco átomos de carbono y no para anillos de seis átomos. Una solución es promover la contracción del anillo utilizando un soporte con fuerza ácida media. Hay catalizadores que realizan la conversión de ciclohexano a metilciclopentano con alta selectividad y baja desactivación [43]. Estos catalizadores pueden ser acoplados con un catalizador de apertura de anillo. Los catalizadores ácidos pueden sin embargo producir ramificaciones con la pérdida posterior de IC. Algunas patentes de SRO proponen el

uso de catalizadores de Ir sobre un soporte mesoporoso de acidez media, siendo la acidez controlada por el agregado de iones alcalinos [44]. Los promotores electropositivos, como álcalis y metales alcalinos son frecuentemente utilizados como aditivos en catálisis heterogénea para aumentar la actividad catalítica, la selectividad y/o durabilidad [83]. En la mayoría de los casos, se ha encontrado que el agregado de un álcali resulta en una mejora significativa en la performance catalítica y que el efecto promocional, el cual depende del tamaño del átomo dopante, es maximizado por ciertos contenidos de álcalis en la superficie del catalizador [84-97].

Estos efectos pueden originarse a partir de cualquiera de las interacciones electrónicas, por ejemplo modificación de la densidad electrónica de los álcalis - superficies metálicas promovidas, y/o interacciones electroestáticas asociadas con iones metálicos alcalinos, y/o bloqueo de sitios [98, 99].

5. Bibliografía

- [1] Kirk -Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 17, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., USA, (1982) 119.
- [2] J. H. Gary, G. E. Handwerk, Petroleum Refining. Technology and Economics. Marcel Dekker, Inc. New York, (1994).
- [3] T.C. Kaufmann, A. Kaldor, G.F. Stuntz, M.C. Kerby, L.L. Ansell, Catal. Today 62 (2000) 77.
- [4] B.H. Cooper, B.B.L. Donnis, Appl. Catal. A 137 (1996) 203.
- [5] M. Santikunaporn, J.E. Herrera, S. Jongpatiwut, D.E. Resasco, W.E. Alvarez, E.L. Sughrue, J. Catal. 228 (2004) 100.
- [6] V. Calemma, R. Giardino, M. Ferrari, Fuel Processing Technology 91 (2010) 770.
- [7] A. Nishijima, T. Kameoka, T. Sato, N. Matsubayashi, Y. Nishimura, Catal. Today 45 (1998) 261.
- [8] J. Barbier, E. Lamy-Pitara, P. Marecot, J.P. Boitiaux, J. Cosyns, F. Verna, Adv. Catal. 37 (1990) 279.
- [9] A. Stanislaus, B.H. Cooper, Catal. Rev. Sci. Eng. 36 (1994) 75.
- [10] H. Du, C. Fairbridge, H. Yang, Z. Ring, Appl. Catal. A: General 294 (2005) 1.

- [11] M.F. Wilson, J.F. Kriz, *Fuel* 63 (1984) 190.
- [12] M.F. Wilson, I.P. Fisher, J.F. Kriz, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 505.
- [13] M.F. Wilson, I.P. Fisher, J.F. Kriz, *Energy Fuels* 1 (1987) 540.
- [14] G. Valavarasu, M. Bhaskar, K.S. Balaraman, *Pet. Sci. Technol.* 21 (2003) 1185.
- [15] J.W. Ward, *Fuel Process. Technol.* 35 (1993) 55.
- [16] D. Kubicka, N. Kumar, P. Maki-Arvela, M. Tiitta, V. Niemi, H. Karhu, *J. Catal* 227 (2004) 313.
- [17] M. Arribas, P. Concepcion, A. Martinez, *Appl Catal A-Gen* 267 (2004) 111.
- [18] A. Corma, V. Gonzalez-Alfaro, A. Orchilles, *J Catal.* 200 (2001) 34–44.
- [19] G. McVicker, M. Daage, M. Touvelle, C. Hudson, D. Klein, W. Baird, *J. Catal.* 210 (2002) 137.
- [20] D. Kubicka, N. Kumar, P. Maki-Arvela, M. Tiitta, V. Niemi, T. Salmi, *J. Catal.* 222 (2004) 65.
- [21] R.C. Santana, P.T. Do, M. Santikunaporn, W.E. Alvarez, J.D. Taylor, E.L. Sughrue, D.E. Resasco, *Fuel* 85 (2006) 643.
- [22] P. T. Do, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *J. Catal.* 238 (2006) 477
- [23] R. Moraes, K. Thomas, S. Thomas, S. van Donk, G. Grasso, J. P. Gilson, M. Houalla, *J. Catal.* 286 (2012) 62.
- [24] S. Dokjampa, T. Rirkomboon, S. Osuwan, S. Jongpatiwut, D.E. Resasco, *Catal. Today* 123 (2007) 218.
- [25] D.G. Blackmond, J.G. Goodwin, J.E. Lester, *J. Catal.* 78 (1982) 34.
- [26] D. Kubicka, M. Kangas, N. Kumar, M. Tiitta, M. Lindblad, D.Y. Murzin, *Top. Catal.* 53 (2010) 1438.
- [27] C. Marcilly, *J. Catal.* 217 (2003) 47.
- [28] L.B. Galperin, J.C. Bricker, J.R. Holmgren, *Appl. Catal. A* 239 (2003) 297.
- [29] K.A. Cumming, B.W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 101.
- [30] J. Weitkamp, S. Ernst, H.G. Karge, *Erdol und Kohle Erdgas* 37 (1984) 457.
- [31] A. Mills, H. Heinemann, T.H. Milliken, A.G. Oblad, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 134.
- [32] P.B. Weisz, E.W. Swegler, *Science* 126 (1957) 31.
- [33] F. Roessner, U. Roland, *J. Mol. Catal. A* 112 (1996) 401.
- [34] P. Samoila, M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron, P. Marécot, *J. Catal.* 276 (2010) 237.

- [35] P. Samoila, M. Boutzeloit, I. Salem, D. Uzio, G. Mabilon, F. Epron, P. Marécot, C. Especel, *Appl. Catal. A* 415 (2012) 80.
- [36] H.S. Cerqueira, P.C. Mihindou-Koumba, P. Magnoux, M. Guisnet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1032.
- [37] Y. Ono, *Catal. Today* 81 (2003) 3.
- [38] M.V. Frash, R.A. van Santen, *Topics in Catal.* 9 (1999) 191.
- [39] M.A. Arribas, A. Martínez, *Appl. Catal. A* 230 (2002) 203
- [40] M.A. Arribas, A.A. Martínez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 2585.
- [41] F. Roessner, U. Roland, *J. Mol. Catal. A* 112 (1996) 401.
- [42] H.B. Mostad, T.U. Riis, O.H. Ellestad, *Appl. Catal.* 63 (1990) 345.
- [43] K. Shimizu, T. Sunagawa, C.R.Vera, K. Ukegawa, *Appl. Catal. A* 206 (2001) 79.
- [44] . Baird, Jr.; William C., Chen, Jingguang G., McVicker, Gary B., US Patent 6,623,625, 2003 (Exxon).
- [45] M. Daage, J. Santiesteban, XIX Simp. Iber. Catal., Mérida, México, Conferencia Plenaria (2004).
- [46] B. Coq, F. Figueras, *Coord. Chem. Rev.* 178–180 (1998) 1753.
- [47] F. Garin, G. Maire, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 100.
- [48] F.G. Gault, *Adv. Catal.* 30 (1981) 1.
- [49] M. Che, C.O. Bennett, *Adv. Catal.* 36 (1989) 55.
- [50] R. van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.* 15 (1969) 189
- [51] G.L. Haller, D.E. Resasco, *Adv. Catal.* 36 (1989) 173.
- [52] K. Hayek, R. Kramer, Z. Paal, *Appl. Catal. A* 162 (1997) 1.
- [53] H. Zimmer, Z. Paal, *J. Mol. Catal.* 51 (1989) 261.
- [54] Y. Zhuang, A. Frennet, *Appl. Catal. A* 134 (1996) 3.
- [55] M. Chow, S.H. Park, W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal.* 19 (1985) 349.
- [56] D. Teschner, L. Pirault-Roy, D. Naud, M. Guerin, Z. Paal, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 421.
- [57] D. Teschner, K. Matusek, Z. Paal, *J. Catal.* 192 (2000) 335.
- [58] B. Torok, M. Bartok, *J. Catal.* 151 (1995) 315.
- [59] B. Torok, I. Palinko, A. Molnar, M. Bartok, *J. Catal.* 159 (1996) 500.
- [60] F. Figueras, B. Coq, C.Walter, J.-Y. Carriat, *J. Catal.* 169 (1997) 103.

- [61] G. Onyestyak, G. Pal-Borbely, H.K. Beyer, *Appl. Catal. A* 229 (2002) 65.
- [62] J. M. Parera, N.S. Fígoli, In: G.J. Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera (Ed.). *Catalytic Naptha Reforming: Science and Tecnology*. New York: Marcel Dekker Inc (1995). Cap 3.
- [63] F. Zaera, *Catal. Lett.* 91 (2003) 1.
- [64] F. Zaera, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4043.
- [65] J.T. Miller, B.L. Mojet, D.E. Ramaker, D.C. Koningsberger, *Catal. Today* 62 (2002) 101.
- [66] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* 86 (2003) 5.
- [67] K. Hayek, R. Kramer, Z. Paal, *Appl. Catal. A* 162 (1997) 1.
- [68] J.B.F. Anderson, R. Burch, J.A. Cairns, *J. Catal.* 107 (1987) 351.
- [69] T.J. McCarthy, G.-D. Lei, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 159 (1998) 90.
- [70] R. Kramer, H. Zuegg, *J. Catal.* 80 (1983) 446.
- [71] G.M. Schwab, E. Pietsch, *Z. Phys. Chem. B* 1 (1928) 385.
- [72] R. Kramer, M. Fischbacher, *J. Mol. Catal.* 51 (1989) 247.
- [73] M. Hoffmeister, J.B. Butt, *Appl. Catal.* 82 (1992) 169.
- [74] G. Jacobs, F. Ghadiali, A. Pisanu, A. Borgna, W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *Appl. Catal. A* 188 (1999) 79.
- [75] W.E. Alvarez, D.E. Resasco, *J. Catal.* 164 (1996) 467.
- [76] M. Vaarkamp, P. Dijkstra, J. van Grondelle, J.T. Miller, F.S. Modica, D.C. Koningsberger, R.A. van Santen, *J. Catal.* 151 (1995) 330.
- [77] F. Garin, R. Girard, G. Maire, G. Lu, L. Guzzi, *Appl. Catal. A* 152 (1997) 237.
- [78] U. Nylen, J.F. Delgado, S. Jaras, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A* 262 (2004) 189.
- [79] A. Charron, C. Kappenstein, M. Guérin, Z. Paál, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 16 (1999) 3817.
- [80] C. Flego, N. Gigantiello, W.O. Parker Jr, V. Calemma, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 2891.
- [81] M.A. Arribas, A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, A. Martínez, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 277.
- [82] M. Taillades-Jacquín, D.J. Jones, J. Rozière, R. Moreno-Tost, A. Jiménez-López, S. Albertazzi, A. Vaccari, L. Storaro, M. Lenarda, J.M. Trejo-Menayo, *Appl. Catal. A* 340 (2008) 257].

- [83] Paraskevi Panagiotopoulou, Dimitris I. Kondarides *Journal of Catalysis* 260 (2008) 141.
- [84] I.V. Yentekakis, R.M. Lambert, M.S. Tikhov, M. Konsolakis, V. Kioussis, *J. Catal.* 176 (1998) 82.
- [85] S.S. Mulla, N. Chen, L. Cumaranatunge, W.N. Delgass, W.S. Epling, F.H. Ribeiro, *Catal. Today* 114 (2006) 57.
- [86] G. Avgouropoulos, E. Oikonomopoulos, D. Kanistras, T. Ioannides, *Appl. Catal. B* 65 (2006) 62.
- [87] C. Kwak, T.-J. Park, D.J. Suh, *Appl. Catal. A* 278 (2005) 181.
- [88] C. Pedrero, T. Waku, E. Iglesia, *J. Catal.* 233 (2005) 242.
- [89] N. Iwasa, S. Arai, M. Arai, *Appl. Catal. B* 79 (2007) 132.
- [90] D.G. Blackmond, J.A. Williams, S. Kesraoui, D.S. Blazewick, *J. Catal.* 101 (1986) 496.
- [91] J.M. Pigos, C.J. Brooks, G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 319 (2007) 47.
- [92] J.M. Pigos, C.J. Brooks, G. Jacobs, B.H. Davis, *Appl. Catal. A* 328 (2007) 14.
- [93] M.M. Telkar, C.V. Rode, V.H. Rane, R.V. Chaudhari, *Catal. Commun.* 6 (2005) 72 5.
- [94] S.R. Demiguel, A.A. Castro, O.A. Scelza, J. Soria, *Catal. Lett.* 32 (1995) 281.
- [95] C.G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic Publishers/Plenum Press, New York, 2001.
- [96] O.A. Marina, I.V. Yentekakis, C.G. Vayenas, A. Palermo, R.M. Lambert, *J. Catal.* 166 (1997) 218.
- [97] A. de Lucas-Consuegra, F. Dorado, J.L. Valverde, R. Karoum, P. Vernoux, *J. Catal.* 251 (2007) 474.
- [98] J. Benzinger, R.J. Madix, *Surf. Sci.* 94 (1980) 119] [D. Heskett, *Surf. Sci.* 199 (1988) 67.
- [99] E.L. Garfunkel, J.E. Crowell, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 310.

Capítulo 2

Objetivos

Objetivos

1. Generales

Se trató de desarrollar catalizadores que permitan la apertura selectiva del anillo aromático (SRO) mejorando la calidad del diesel, a través del aumento del índice de cetano (IC). Este proceso ha sido presentado como una vía para lograr un mejoramiento de la calidad del diesel mediante el aumento de IC y la disminución de la densidad. Aplicado a cortes de peso molecular en el rango del diesel y descartados tradicionalmente por su bajo IC, permitiría aumentar la producción de diesel.

La apertura de anillo se estudia en catalizadores metálicos del tipo de metal noble (Pt e Ir) depositado en diversos soportes (Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2). Se ha tratado de determinar qué relación Pt/Ir es más adecuada para direccionar la capacidad hidrogenolítica del metal hacia la ruptura de enlace C-C endocíclico e inhibir la exocíclica. También se ha estudiado la influencia de la acidez del soporte sobre la selectividad de la reacción mediante su modificación por agregado de un promotor metálico (Na).

El objetivo general fue producir catalizadores activos, estables y selectivos en SRO de moléculas de cicloalcanos de uno y varios anillos. Moléculas modelo para los estudios de base serán decalinas, ciclohexano, ciclopentano y metilciclopentano. La caracterización adicional de catalizadores se realizó en forma habitual con técnicas de quimisorción, TEM, TPR, TPD disponibles.

2. Específicos

Los objetivos específicos fueron los siguientes:

Determinar mediante un screening de diferentes combinaciones de Pt e Ir depositados sobre diversos soportes (Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2) cuales son las más adecuadas para lograr la ruptura de enlace C-C endocíclico e inhibir la ruptura exocíclica.

Determinar la influencia de la acidez del soporte sobre la selectividad de la reacción de SRO.

Determinar cuáles son los parámetros de preparación que permiten la obtención del mejor catalizador en términos de actividad y selectividad, y las condiciones de reacción que optimizan la SRO.

Estudiar distintas interacciones entre metal, promotores y soporte y su influencia sobre la actividad.

Capítulo 3

Experimental

Experimental

1. Preparación de los catalizadores

1.1. Generalidades de la preparación de catalizadores

Los procesos involucrados en la preparación de los catalizadores de metal soportado involucran: la química inorgánica, la química de superficies y de coloides, la química coordinativa, etc. El objetivo principal de un buen método de preparación es la distribución de la fase activa (el metal) en la forma más eficiente (por ejemplo con una alta dispersión del componente activo) sobre la superficie del soporte.

Aunque es posible depositar el metal directamente desde la fase vapor en el soporte y este método ha sido utilizado para preparar catalizadores modelos en el laboratorio, especialmente para estudios de microscopía electrónica, los métodos más utilizados en la industria son procesos de múltiples etapas que consisten en:

- 1) Distribución de un compuesto precursor (por ejemplo una sal del metal) sobre la superficie del soporte, ya sea por impregnación ó intercambio iónico, precipitación y co-precipitación o reacción de compuestos organometálicos con grupos funcionales en la superficie del soporte.

- 2) Secado y calcinación del catalizador.

- 3) Transformación del compuesto precursor en la fase metálica activa por reducción.

1.2. El soporte

Los soportes usados en la preparación de los catalizadores usados en esta tesis fueron alúmina, titania y sílica.

1.2.1. Generalidades de la alúmina

1.2.1.1. Fases y tipos de alúminas

Las fases utilizadas en aplicaciones catalíticas son elegidas principalmente entre diferentes fases cristalinas de óxidos de aluminio. Las propiedades de estas fases dependen de las propiedades químicas y físicas del precursor hidróxido y los subsiguientes tratamientos térmicos, que conducen a transiciones de fases cristalinas y pérdidas de grupos OH⁻ y H⁺, que pueden ser parciales o totales.

1.2.1.2. Fases de alúminas usadas en catálisis

En general las alúminas usadas en catálisis son γ -, α -Al₂O₃ o Al₂O₃ de transición.

Las alúminas son materiales sensibles a tratamientos térmicos; las transiciones a las diferentes fases dependen del tiempo, atmósfera, propiedades del precursor y además de la temperatura. Esto puede ser un inconveniente cuando se quiere llevar una preparación de laboratorio a escala industrial, por otro lado puede ser ventajoso, ya que pueden variarse ampliamente las propiedades de la Al₂O₃ para lograr una óptima performance para el catalizador [1].

1.2.1.3. Estructura de la alúmina

Cuando el óxido de aluminio recién preparado precipita como sólido hidratado a temperatura ambiente, su superficie está cubierta por grupos OH que actúan como ácidos de Brønsted débiles [2]. La Figura 1 representa un corte transversal de la

superficie de la Al_2O_3 hidroxilada; el área rayada simboliza los átomos que se encuentran por debajo de la capa superficial.

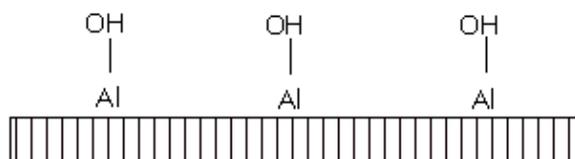


Figura 1. Corte transversal de alúmina hidroxilada.

Cuando el óxido de aluminio hidratado se calienta a temperaturas superiores a $150\text{ }^\circ\text{C}$, en la superficie se llevan a cabo reacciones de deshidratación: Figura 2.

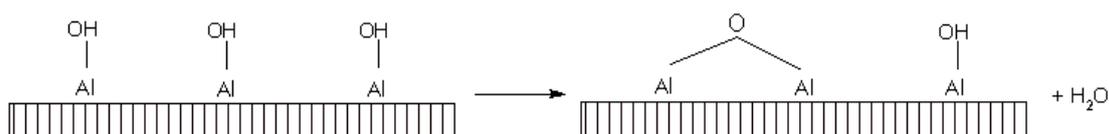


Figura 2. Deshidratación de alúmina hidroxilada.

Esto deja algunos átomos superficiales de aluminio con un déficit parcial de carga electrónica, que se comportan como ácidos de Lewis. También aparecen en la superficie átomos de oxígeno con un exceso parcial de carga electrónica (bases de Lewis) que actúan en forma simultánea y coexisten con los sitios ácidos de Lewis; sin embargo los sitios ácidos de Lewis son los más importantes desde el punto de vista catalítico ya que a ellos se unen las partículas del metal soportado [3].

1.2.2. Generalidades de la Titania

El óxido de titania es un material de gran interés por su blancura y opacidad, tiene aplicaciones como pigmento en pinturas, en plásticos, en papel y en alimentos. El óxido de titania presenta tres diferentes estructuras cristalinas los cuales son la anatasa, el rutilo y la brookita. Si se parte de un xerogel de titanio, aplicando un

pretratamiento de calor, este se transforma en óxido de titanio amorfo entre 45 y 82°C. La fase anatasa se forma alrededor de 383-396 °C, y finalmente la fase rutilo se forma a partir de los 576 °C.

La TiO_2 en la fase anatasa es la que se utiliza como catalizador o soporte. En esta fase la TiO_2 tiene aplicaciones en la oxidación selectiva de hidrocarburos, descomposición del isopropanol, amoxidación de hidrocarburos aromáticos y reducción catalítica selectiva de óxido nítrico [4].

A pesar de sus buenas propiedades de soporte, la TiO_2 tiene un área superficial baja, en comparación con el óxido de aluminio, y una baja resistencia mecánica, por lo que su uso en escala industrial es limitado si no se mejoran las características texturales, sin tener que modificar sus propiedades catalíticas [5].

1.2.3. Generalidades de la Sílice

Aunque el término sílice corresponde a la sustancia de fórmula estequiométrica SiO_2 , el término también incluye especies hidratadas de fórmula $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Esto implica que el agua se encuentra químicamente unida en cantidad no estequiométrica.

Las especies de SiO_2 sólidas pueden clasificarse según los siguientes criterios: dispersión, composición superficial, porosidad y cristalinidad. De acuerdo al criterio de cristalinidad pueden clasificarse en cristalinas y no cristalinas. Son conocidas las estructuras cristalinas de sílica naturales, como la del cuarzo, tridymite, stishovite y coesite. Las sílices amorfas son encontradas en el opal y en tierras de diatomeas que no poseen estructura cristalina y poseen mayor grado de hidratación que las cristalinas. Según el criterio de dispersión, la sílica puede clasificarse como soluble, coloidal, hidrogel, xerogel, aerogel y sílica precipitada. Por su composición superficial pueden clasificarse según los grupos organofuncionales unidos a su superficie, mientras que aplicar el criterio de porosidad implica conocer el tamaño y distribución de sus poros, los cuales varían en un amplio rango (1-104 nm). Su porosidad hace que las sílices posean alta superficie específica y por lo tanto son útiles para ser usadas como soporte en catálisis.

1.3. El compuesto precursor

Para manufacturar 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 conseguirse para un dado soporte con una acertada elección del compuesto precursor y de las condiciones de impregnación.

1.4. Preparación de catalizadores monometálicos

1.4.1. Introducción del compuesto precursor

a) **Impregnación por humedad incipiente:** Se trabaja con una solución de alta concentración, cuyo volumen se corresponde con el volumen de poros del soporte, es decir el líquido será completamente adsorbido y todo el precursor quedará sobre el soporte luego de secar el material. En este método, según la carga a depositar, se puede requerir una alta concentración de especies en la solución de impregnación; esto puede favorecer que el precursor forme especies poliméricas que se depositan en la boca de los poros y restrinja la difusión de especies al interior de los mismos. Esto limita en algunos casos la utilización de esta vía de preparación.

b) **Impregnación con exceso de solución:** En este caso se emplea un volumen de líquido mayor que el volumen de poros, de manera que no queda adsorbido todo el precursor en el soporte. Este método puede conducir a una mejor distribución del precursor [6].

1.4.2. Interacción del compuesto metálico con la superficie del soporte usado

Los sólidos usados más comúnmente para soportar partículas metálicas son óxidos inorgánicos. Se utilizan procesos de intercambio iónico (catiónicos y aniónicos)

con protones o grupos hidroxilos superficiales para fijar el compuesto metálico a la superficie del soporte. Además pueden ocurrir reacciones de intercambio de ligandos entre los hidroxilos superficiales y los ligandos unidos al ión metálico, resultando en una interacción fuerte y uniforme precursor-soporte.

En principio, las interacciones 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.

Las partículas de óxidos sumergidas en una solución se polarizan. La superficie de estas partículas lleva una carga (+) o (-) dependiendo del medio, y de este modo interactúa con aniones o cationes. Se ha señalado que un parámetro útil para describir el comportamiento en el intercambio iónico de un óxido es su pH de carga neta cero (ZPC). Entre los soportes más comunes, las zeolitas, sílice-alúminas y sílices adsorben cationes; las alúminas, zirconias y óxidos de titanio son anfóteros (en solución ácida adsorben aniones y cationes en solución alcalinas); y el cloruro de magnesio adsorbe aniones.

El equilibrio de adsorción puede representarse por las siguientes reacciones:



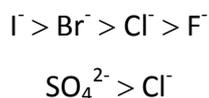
Donde S representa el soporte.

Para un dado soporte, el equilibrio y 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 de la afinidad del grupo funcional hacia el ión particular.

Para intercambio catiónico esta afinidad es una función de la carga y radio del catión y por esta razón presenta el siguiente ordenamiento:

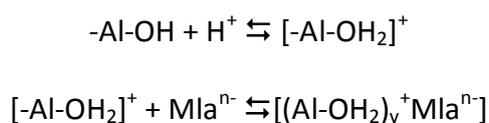


La afinidad para aniones se incrementa con la polarizabilidad del anión y la carga iónica; por ejemplo para los haluros.



Las predicciones alrededor de los parámetros iónicos (cantidades adsorbidas, fuerza de la adsorción) son complicadas si se usan iones complejos como compuestos precursores o si estos complejos se forman en la solución de impregnación. En este caso el equilibrio depende del agente acomplejante y de la estabilidad del ión complejo además de los parámetros ligados al pH y la afinidad iónica.

Aunque cada proceso individual de adsorción ha de ser considerado separadamente, las reglas generales en adsorción aniónica bosquejadas anteriormente han sido demostradas en un estudio de la adsorción de complejos de oxalatos y cianuros de metales de transición con diferentes cargas en la superficie de γ -Al₂O₃ [7]. En ausencia de reacciones de desplazamiento de los ligandos los resultados han sido interpretados como un mecanismo de adsorción del tipo:



Donde Mla-n representa complejos de metales de transición que involucra la coadsorción simultánea de protones y aniones.

En ausencia de reacciones químicas las cantidades de aniones adsorbidos pueden controlarse fácilmente con la cantidad de ácido presente en la solución de impregnación y la fuerza de adsorción dependiendo de la carga iónica. Asimismo, no todos los procesos de intercambio iónico siguen este esquema simple, si no que involucran una serie de reacciones secuenciales.

1.4.3. 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 se encuentre uniformemente distribuida en toda la partícula del pellet. Por otro lado, 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 límites:

Caso 1: 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 pellet. 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.

En general, 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.

Caso 2: Hay una débil interacción entre el compuesto metálico y el soporte. En este caso las cantidades del compuesto adsorbido comparados con las del compuesto disuelto son pequeñas y se obtiene un perfil de concentración uniforme en todo el poro del pellet 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 pellet o en la superficie externa. Por ejemplo, para un pellet con poros uniformes la evaporación comienza en la superficie externa y la interfase gas-líquido se mueve hacia el interior; la concentración del precursor aumenta en el menisco y el compuesto se deposita en las paredes del poro. Pero si el proceso de secado es muy lento, el compuesto difunde al interior del pellet, dando como resultado su deposición en el centro del mismo [7].

1.5. Secado

Es un tratamiento térmico suave en el rango de temperaturas de 100 a 220 °C. Su objetivo es remover el solvente usado en la etapa de deposición del precursor.

Un secado lento se puede lograr en estufas de secado; un secado medianamente veloz en secadores de lecho fluidizado; y un secado rápido por un proceso de secado spray [6, 8, 9].

El 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.

1.6. Calcinación

Constituye un tratamiento a temperaturas medianamente elevadas con el objetivo de descomponer el compuesto precursor [6, 8, 9].

La calcinación se lleva a cabo en atmósfera oxidante, y suceden las siguientes transformaciones:

- # Descomposición del precursor y formación de una especie oxidada.
- # Reacción del óxido formado con el soporte.
- # Sinterización del precursor o de las especies oxidadas formadas.

La calcinación afecta parámetros tales como reducibilidad del metal, dispersión y distribución del metal en el producto final.

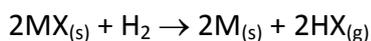
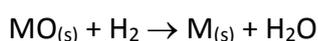
La calcinación afecta la reducibilidad sólo en el caso en que, debido a tratamientos de altas temperaturas, se formen soluciones sólidas muy estables entre el óxido metálico formado y el soporte. Aunque una disminución en la facilidad de reducción puede compensarse con un aumento en la temperatura de reducción y en muchos casos se busca un aumento de la interacción soporte-precursor en la calcinación para lograr alta dispersión del metal en el catalizador final.

1.7. Activación del catalizador

Consiste en la transformación del precursor metálico o su óxido al estado metal (átomos metálicos, clusters de metal pequeños) [6, 8, 9].

Comúnmente se emplea la reducción con H₂.

El proceso de reducción de óxidos y haluros puede representarse por:



Las reacciones de reducción son topoquímicas, es decir se inician en distintos sitios en la superficie del sólido, seguidas de una propagación de la zona de reacción desde dichos centros a través del sólido [10].

1.8. Preparación de catalizadores multimetálicos

Los métodos más comunes involucran la impregnación directa del soporte con una solución que contiene los precursores de Pt y/o sus promotores en condiciones controladas de pH y temperatura. Otros métodos más sofisticados están basados en la

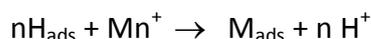
impregnación de complejos organometálicos bimetálicos [8, 9], la adsorción de complejos iónicos bimetálicos en los poros internos del catalizador [11] y métodos electroquímicos que controlan el potencial de la deposición durante la preparación [12, 13]. Un tipo especial de método de preparación es la oxidación-reducción [14]. Particularmente el método de reacción superficial, algunas veces llamado método de reducción catalítica, involucra la reacción redox entre H_2 adsorbido y precursor del segundo metal en solución [15-17].

1.8.1. Método de la recarga

Esta técnica es muy utilizada en el laboratorio para favorecer el depósito del segundo metal sobre el primer metal pre-reducido [15, 16].

Fundamento:

El catalizador se modifica por la reacción superficial entre el H_2 quimisorbido sobre el primer metal y el catión del segundo metal según el siguiente esquema:



donde:

H_{ads} : H_2 adsorbido sobre la superficie del metal.

Mn^+ : catión del segundo metal en solución.

M_{ads} : Segundo metal adsorbido.

Esta técnica tiene como inconveniente que la cantidad de metal a depositar está limitada por la dispersión metálica del primer metal depositado y el estado de oxidación del segundo metal. Por lo tanto, si se quiere obtener cantidades importantes del segundo metal deben hacerse múltiples recargas.

1.8.2. Método de reducción catalítica

Este método de depósito del segundo metal tiene el mismo principio que el método de la recarga. Esta técnica permite el depósito de cantidades superiores del segundo metal dado que no está limitada por la cantidad de H_2 adsorbido inicialmente

sobre el primer metal depositado. Esto se debe a que la deposición del segundo metal se hace en atmósfera de H_2 que continuamente repone el H_2 consumido en la reducción del segundo metal.

1.8.3. Método de coimpregnación

La técnica de coimpregnación ofrece la ventaja de un número reducido de pasos en comparación con las técnicas de impregnación sucesivas.

Las sales precursoras de los catalizadores bi y trimetálicos son coimpregnadas sobre el soporte. La solución se evapora lentamente con baño de agua, hasta la obtención de un producto seco. El secado del catalizador se completa en estufa a 120 °C durante una noche. Los catalizadores secos son calcinados y reducidos. Este es el método utilizado en esta tesis para la preparación de los catalizadores estudiados.

1.8.4. Método de impregnaciones sucesivas

El catalizador monometálico se activa por calcinación-reducción. Posteriormente se adiciona la solución del precursor del segundo metal, la solución se evapora lentamente en baño de agua, con agitación hasta la obtención de un producto seco. El secado del catalizador se completa en estufa a 120 °C durante una noche, luego se activa por calcinación-reducción. Si se desea obtener un catalizador trimetálico se agrega posteriormente la sal precursora del tercer metal y se realiza la misma operatoria.

2. Preparación de catalizadores para Apertura Selectiva del Anillo

En esta tesis se utilizó para la preparación de los catalizadores el método de “Impregnación con exceso de solución por coimpregnación”.

Los soportes utilizados fueron:

γ -Al₂O₃: Cyanamic Ketjen CK-300, $V_p=0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, $S_g= 180 \text{ m}^2/\text{g}$. Impurezas: Na: 5 ppm, Fe: 150 ppm y S: 50 ppm.

TiO₂: sintetizada a partir de tetracloruro de titanía (TiCl₄) y tratada para obtener la fase anatasa. $V_p=0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$.

SiO₂: Sílice hidratada amorfa Hi-Sil 210. $V_p=2,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, pH=6.5 – 7.5.

Las soluciones empleadas para la impregnación fueron las siguientes:

H₂IrCl₆ (Aldrich, 98%).

H₂PtCl₆.6H₂O (Aldrich, 98%).

Para la preparación de las soluciones de los metales a impregnar (Pt e Ir) se disolvió el precursor ácido en agua desmineralizada adicionándose 10% en volumen de HCl concentrado (37 % P/P) para que las soluciones sean estables en el tiempo, y por último se enrasó en un matraz aforado. Las soluciones así preparadas fueron tituladas de forma de corroborar la concentración de las mismas.

2.1. Calcinación de los soportes

2.1.1. Calcinación de la alúmina

Los pellets de Al₂O₃ se trituraron a una fracción de 35-80 mesh, y se calcinaron en aire 4 horas a 500 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min [18], a fin de eliminar probables impurezas orgánicas y estabilizar su superficie. Además en la superficie se llevan a cabo reacciones de deshidratación, lo cual origina la formación de sitios ácidos de Lewis.

2.1.2. Calcinación de la Titania

La TiO_2 se sintetizó a partir de TiCl_4 y se trató para obtener la fase anatasa. Para la preparación de la TiO_2 , se utilizó TiCl_4 (Merck, 99%, líquido amarillo) como principal materia prima de partida sin previa purificación adicional. Debido a que la disolución en agua de TiCl_4 es explosiva, exotérmica y genera hidróxido de titania, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, una determinada cantidad de TiCl_4 se disolvió en agua destilada en un baño de hielo, para producir una solución 2M. Esta solución se acidificó a pH 2 con HCl concentrado para promover la hidrólisis, luego se llevó a baño María a una temperatura controlada de 30 °C. Por último se mantuvo a temperatura constante durante 1 hora, y la solución se trató con una solución 2,5M de NH_4OH hasta alcanzar un pH de 10. Las condiciones de reacción se mantuvieron por un periodo de 1 hora. La TiO_2 precipitada ($\text{TiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) se separó de la solución mediante filtración, y posteriormente se lavó con agua destilada para remover los iones cloruros. El óxido hidratado luego se secó a 110 °C durante la noche. Por último se calcinó en aire 2 horas a 500 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

2.2. Preparación de catalizadores monometálicos

Los catalizadores monometálicos que se prepararon fueron:

# Pt(1.0)/ Al_2O_3 .	# Pt(1.0)/ TiO_2 .
# Ir(0.3)/ Al_2O_3 .	# Ir(0.3)/ TiO_2 .
# Pt(1.0)/ Al_2O_3 Na(1.0).	# Pt(1.0)/ SiO_2 .
# Ir(0.3)/ Al_2O_3 Na(1.0).	# Ir(0.3)/ SiO_2 .

Los catalizadores monometálicos soportados en TiO_2 fueron preparados en las concentraciones mencionadas, pero activados a dos temperaturas de calcinación (500-400 °C) y reducción (450-350 °C) a fin de estudiar la influencia de la temperatura de activación.

2.2.1. Impregnación

La solución de sal precursora se agregó a cada soporte de manera de obtener la concentración deseada según el catalizador, y se mantuvo durante 2 horas a temperatura ambiente a fin de facilitar una distribución homogénea de los metales. Posteriormente se secó a 70 °C a baño María hasta obtener un sólido seco. El secado se completó en estufa a 120 °C durante una noche.

En el caso de los catalizadores con sodio, se agregó a la Al_2O_3 cantidad adecuada de una solución de NaOH de forma de obtener la concentración deseada y se mantuvo en reposo durante 1 hora, luego se realizó la impregnación con las sales precursoras como se mencionó anteriormente.

2.2.2. Tratamientos del catalizador

Calcinación: Los catalizadores se calcinaron en aire (60 ml/min) en un reactor tubular de vidrio de flujo continuo con entrada central para termocupla. El reactor se encuentra dentro de un horno eléctrico y la temperatura se controla y mide electrónicamente. En los tres soportes, se llevó desde temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación con una rampa de calentamiento de 10 °C/ min.

- ✓ En Alúmina: se calcinó a 300 °C durante 4 horas.
- ✓ En Titania: se calcinó a 500 °C y 400 °C durante 4 horas.
- ✓ En Sílice: se calcinó a 350 °C durante 4 horas.

Reducción: fue realizada en el mismo reactor donde los catalizadores fueron calcinados. Los catalizadores fueron reducidos con una corriente de H_2 (60 ml/min), con una velocidad de calentamiento de 10 °C /min desde temperatura ambiente hasta la temperatura de reducción:

- ✓ En Alúmina: reducción a 500 °C durante 4 horas.
- ✓ En Titania: reducción a 450 °C y 300°C durante 4 horas.

✓ En Sílice: reducción a 350 °C durante 4 horas.

Luego se dejó enfriar a temperatura ambiente con pasaje de H₂, y antes de descargar se pasó N₂ durante 5 minutos a temperatura ambiente.

2.3. Preparación de catalizadores bimetálicos Pt-Ir(x)/S; (S: Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, Al₂O₃-Na)

Los catalizadores bimetálicos preparados fueron:

# Pt(1.0)-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	# Pt(1.0)-Ir(0.3)/TiO ₂
# Pt(1.0)-Ir(1.0)/Al ₂ O ₃	# Pt(1.0)-Ir(1.0)/TiO ₂
# Pt(1.0)-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	# Pt(1.0)-Ir(2.0)/TiO ₂
# Pt(1.0)-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃ (1.0)Na	# Pt(1.0)-Ir(0.3)/SiO ₂
# Pt(1.0)-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ (0.5)Na	# Pt(1.0)-Ir(1.0)/SiO ₂
# Pt(1.0)-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ (1.0)Na	# Pt(1.0)-Ir(2.0)/SiO ₂
# Pt(1.0)-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ (1.5)Na	

Para simplificar la nomenclatura de los catalizadores bimetálicos en esta Tesis, teniendo en cuenta que poseen 1 % en peso de Pt y cantidades variables de Ir, se los denomina Pt-Ir(x)/S, donde x representa la concentración de Iridio: 0.3, 1.0, o 2.0%; y S representa el soporte Al₂O₃, Al₂O₃ (y)Na, TiO₂, ó SiO₂, donde y representa la concentración de sodio. El catalizador Pt-Ir(2.0)/TiO₂ fue activado por calcinación y reducción a dos temperaturas distintas.

2.3.1. Impregnación

Durante la impregnación se agregó al soporte, como se mencionó en la preparación de catalizadores monometálicos, la cantidad de solución de la sales precursoras calculada para obtener la concentración de metales deseada. Las soluciones

de impregnación se agregaron en forma conjunta, es decir se usó el método de coimpregnación. Se dejó reposar durante 2 horas a fin de facilitar una distribución homogénea de los metales, luego se secó a 70 °C a baño María y posteriormente se llevó a estufa durante una noche para completar el secado.

En el caso de los catalizadores con sodio, se agregó a la Al_2O_3 cantidad adecuada de una solución de NaOH de forma de obtener la concentración deseada y se mantuvo en reposo durante 1 hora, luego se realizó la impregnación con las sales precursoras como se mencionó anteriormente.

2.3.2. Tratamientos del catalizador

Secado: los catalizadores se secaron a baño María a 70 °C y luego se llevaron a estufa a 120 °C durante una noche.

Calcinación: los catalizadores se calcinaron en aire (60 ml/min) en un reactor tubular de vidrio de flujo continuo con entrada central para termocupla. El reactor se encuentra dentro de un horno eléctrico y la temperatura se controla y mide electrónicamente. En los tres soportes se llevó desde temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación con una rampa de calentamiento de 10 °C/ min.

- ✓ En Alúmina: se calcinó a 300 °C durante 4 horas.
- ✓ En Titania: se calcinó a 500 °C y 400 °C durante 4 horas.
- ✓ En Sílice: se calcinó a 350 °C durante 4 horas.

Reducción: se utilizó el reactor donde se calcinó anteriormente. Los catalizadores se redujeron con una corriente de H_2 60 ml/ min, con una velocidad de calentamiento de 10°C/ min desde temperatura ambiente hasta la temperatura de reducción:

- ✓ En Alúmina: se calcinó a 500 °C durante 4 horas.
- ✓ En Titania: se calcinó a 450 °C y 300 °C durante 4 horas.
- ✓ En Sílice: se calcinó a 350 °C durante 4 horas.

Luego se dejó enfriar a temperatura ambiente con pasaje de H₂, antes de descargar se pasó N₂ durante 5 minutos a temperatura ambiente.

3. Caracterización de los catalizadores

La caracterización de catalizadores se realizó mediante diversas técnicas como Espectroscopia de Emisión Atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP/AES), Espectrofotometría, Isotermas de Adsorción, Microscopía electrónica de transmisión (TEM), Adsorción Infrarroja con Transformada de Fourier de CO (FTIR-CO), Reducción a Temperatura Programada (TPR), Quimisorción de CO, Desorción a temperatura programada de piridina (TPD), Isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno, y mediante Reacciones Test: Deshidrogenación de ciclohexano (DHC), Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP), Isomerización de n-pentano (InC₅), Apertura de Metilciclopentano (MCP) y Apertura selectiva de decalina (SRO).

A continuación se describen las técnicas empleadas.

3.1. Espectroscopia de Emisión Atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP/AES)

El contenido de la fase metálica (Pt, Ir) de los catalizadores se determinó por Espectroscopia de Emisión Atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP/AES). El equipo utilizado fue un ARL modelo 3410 con argón.

3.2. Espectrofotometría

El contenido de cloro se determinó por espectrofotometría mediante el método del Tiocianato de mercurio. El equipo utilizado fue Espectrofotómetro Metrolab 1700.

3.3. Isotermas de Adsorción

Las isotermas obtenidas se utilizan para la determinación de la superficie específica y la distribución de tamaño medio de poro de los catalizadores estudiados.

La teoría BET se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción propuesto en 1916 por Langmuir en el que la superficie del sólido se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes. Sin embargo la isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisorción sobre la inicial (adsorción en multicapas), motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Adoptando el mecanismo de Langmuir pero introduciendo una serie de premisas que lo simplifican, Brunauer, Emmett y Teller (1938) fueron capaces de llegar a su bien conocida ecuación BET, que admitiendo la posibilidad de formación de multicapas, permite el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas.

La principal condición del modelo BET es que las fuerzas participantes en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multimolecular. Esta condición se traduce en tres premisas:

Cuando $P=P^0$ el gas adsorbato se condensa en un líquido sobre la superficie del sólido, es decir, el número de capas se hace infinito (P : presión de saturación del vapor).

Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes. La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.

Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera. En todas las capas excepto en la primera las condiciones de evaporación y condensación son idénticas.

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio en la cual la velocidad a la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios

ocupados. En el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la ecuación BET:

$$\frac{P}{v(P^0 - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)P}{v_m c P^0}$$

Donde:

v_m : Volumen de monocapa [cm^3/g]

P : Presión de equilibrio

P^0 : Presión de saturación del vapor

c : Constante

Para obtener el área superficial:

$$A = \frac{v_m a_m N 10^{-18}}{V_M} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right]$$

Donde:

A : Área superficial

a_m : Área de la molécula de adsorbato [nm^2]

N : Número de Avogadro

V_M : Volumen molar de gas ideal en condiciones normales [$22414 \text{ cm}^3/\text{g}$]

Existen numerosas variantes del procedimiento algebraico necesario para deducir la distribución de tamaños de poro en el rango de la mesoporosidad, a partir de la isoterma de adsorción. Todos ellos asumen las siguientes premisas:

⚡ Los poros son rígidos y de morfología regular, como cilíndrica o en forma de rendija.

⚡ El menisco formado es hemisférico, con un ángulo de contacto igual a cero.

No existe microporosidad.

La Ley de Kelvin es aplicable y se admite la adsorción en multicapas.

La distribución de tamaños de poro no se extiende continuando por encima del máximo tamaño de poro susceptible de ser detectado y medido mediante esta técnica, lo que implica que al llegar a la máxima presión relativa todos los poros analizados se encuentran llenos.

De entre todos los métodos propuestos en la literatura, el método BJH es el más ampliamente aceptado y utilizado desde que en 1951 Barrett, Joyner y Halenda la propusieran por primera vez [19]. Este método se resume en los siguientes pasos:

Todos los puntos de análisis se ordenan en función de la presión en sentido descendente, independientemente de que los datos provengan de la rama de adsorción o de desorción. Los puntos que no cumplan este criterio deben ser omitidos.

Generalmente la isoterma de desorción se usa para relacionar la cantidad de adsorbato perdido por la disminución de presión en cada escalón, con el tamaño promedio de los poros que han sido vaciados en ese escalón de presión. El cambio en el volumen de nitrógeno desorbido al disminuir la presión se debe fundamentalmente a dos razones:

✓ La eliminación del condensado capilar del interior de los poros que se encuentran en el rango definido por las presiones máximas y mínimas según la ecuación de Kelvin.

✓ El progresivo adelgazamiento de la cubierta multicapa adsorbida en las paredes de los poros, que previamente han sido vaciados del condensado capilar.

Para determinar el tamaño y volumen de poro, será necesario tener en cuenta que cuando se ha eliminado por completo el condensado capilar del poro, aún continúa existiendo la multicapa adsorbida.

Un poro pierde adsorbato condensado en estado líquido, conocido como el núcleo del poro, cuando se alcanza una determinada presión relativa relacionada con el tamaño del núcleo del poro mediante la ecuación de Kelvin. Una vez que el núcleo del poro se ha evaporado una multicapa de moléculas adsorbidas continúa en las paredes del poro. El espesor de esta capa varía en función de la presión relativa existente y se calcula en cada momento mediante la ecuación del espesor. Esta capa se va adelgazando a medida que la presión disminuye de manera que la cantidad de gas desorbido detectado en un determinado escalón de presión resulta ser la suma de dos cantidades: el líquido evaporado del núcleo del poro mas las moléculas desorbidas de las paredes de los poros que previamente han sido vaciados por evaporación de su núcleo en escalones de presión anteriores [20].

3.4. Difracción de rayos X (DRX).

El fundamento del método de difracción de rayos X, radica en que un cristal es una distribución regular, repetitiva y ordenada en el espacio, de sus átomos, iones o moléculas constituyentes y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de rayos X, por lo que el cristal, de acuerdo a las leyes ópticas puede producir fenómenos de difracción de la radiación característica.

En la difracción los rayos dispersados que estén en fase darán lugar a la interferencia constructiva y los que no están en fase dan lugar a la interferencia destructiva. Para la interferencia constructiva se cumple la Ley de Bragg:

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

d: distancia interplanar

λ : longitud de onda de la fuente de rayos X

n: número entero que representa el orden de difracción

La medición de DRX se llevó a cabo en un difractómetro Simadzu XD-1 con una radiación de Cu K α . El espectro se tomó en el rango de 2θ entre 20° y 70° con una velocidad de muestreo de $1,2^\circ/\text{min}$.

3.5. Microscopía Electrónica de transmisión (TEM)

Para obtener información sobre las características superficiales de los catalizadores, se empleó la técnica de TEM, de modo de determinar la distribución de tamaño de partículas de la fase activa.

El empleo de esta técnica es de gran utilidad por dos razones fundamentales:

Permite obtener un tamaño promedio de partículas metálicas y, a partir de estos resultados poder inferir la dispersión metálica de la muestra.

Reportar información sobre la homogeneidad de la fase metálica depositada sobre el soporte.

Un microscopio electrónico de transmisión es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Lo característico de este microscopio es el uso de una muestra ultrafina y que la imagen se obtiene de los electrones que atraviesan la muestra. Por lo tanto, el equipo emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar TEM la muestra debe ser muy fina, no mayor de un par de miles de Å. Se coloca una placa fotográfica o una pantalla fluorescente detrás del objeto para registrar la imagen aumentada. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

Las microfotografías electrónicas de transmisión (TEM) se obtuvieron usando un microscopio Jeol JEM 1200 EXII. Los catalizadores soportados fueron molidos en un

mortero de Agatha y dispersados en etanol. Una gota diluida de cada dispersión fue ubicada en una grilla de cobre de 150 mesh cubierta de carbono.

3.6. Absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de CO

La espectroscopia infrarroja (IR) brinda información cualitativa acerca del modo en que las moléculas se adsorben o enlazan a la superficie, así como información estructural sobre sólidos [21]. También puede utilizarse para medir la cantidad de material adsorbido, y en algunos casos, puede usarse para estudiar la velocidad con que ocurren ciertos procesos superficiales.

En el caso de la quimisorción de CO, FTIR puede usarse para detectar el número de átomos metálicos enlazados al CO por observación de las frecuencias correspondientes de las distintas especies. Los cambios en la frecuencia de absorción, también son importantes en la dilucidación de la interacción del enlace CO-metal. Es importante señalar que los picos de absorción infrarroja del CO-Metal son influenciados (posición y tamaño) por otros metales que componen la fase metálica del catalizador y por el soporte. Esto hace que su utilización sea importante para determinar interacción metal-metal y metal-soporte.

A fin de determinar la modificaciones de la fase metálica se registraron los espectros de adsorción infrarroja de CO adsorbido sobre las especies de Pt e Ir.

Se obtuvo el espectro FTIR de los distintos catalizadores, en el rango 4000-1000 cm^{-1} a temperatura ambiente en un espectrómetro Shimadzu Prestige-21 con una resolución de 4 cm^{-1} . En primer lugar se redujo una muestra de catalizador a 400 °C (10 °C /min) con flujo de H_2 durante 30 minutos y después se desgasó a $2 \cdot 10^{-5}$ Torr y 400 °C por 30 minutos. Luego de registrar el espectro FTIR (I), se puso en contacto la muestra con 30 Torr de CO durante 5 minutos y se obtuvo el espectro (II). La absorbancia del CO quimisorbido de los catalizadores se obtuvo por diferencia entre el espectro (I) y (II).

3.7. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La técnica de TPR permite el estudio de la reducibilidad de las especies adsorbidas 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 [22, 23]. La reducibilidad se mide por consumo de H_2 durante un programa lineal de calentamiento.

Se utilizó un equipo Ohkura TP 2002S equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). Una masa conocida de catalizador se trató en aire a 350 °C durante 1 hora, luego se llevó a temperatura ambiente con pasaje de aire y se barrió el aire por pasaje de Ar durante 15 minutos, a continuación se pasó la mezcla reductora (5% H_2/Ar) a temperatura ambiente. Una vez estabilizado el sistema se aumentó la temperatura en forma lineal hasta 700 °C con una pendiente de 10 °C/min.

Durante toda la experiencia se monitoreó el caudal de H_2 (5 % H_2/Ar) que pasa por la muestra. En caso de que una dada sustancia se reduzca, se detecta un consumo de H_2 y esta diferencia de concentración de H_2 se relaciona con su reducción. El consumo de H_2 se registró en función de la temperatura.

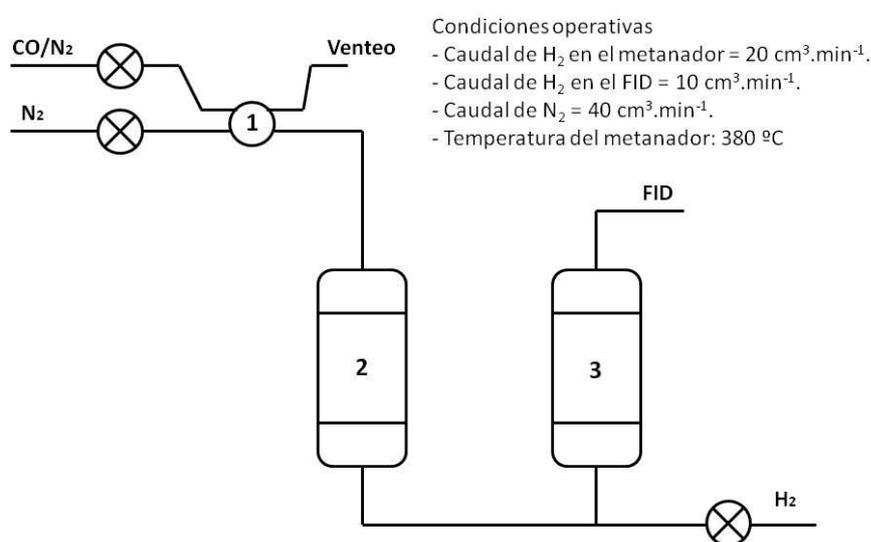
3.8. Quimisorción de gases

El método más comúnmente empleado para determinar el área superficial de un metal es la quimisorción selectiva de gases [24, 25]. Consiste en medir el volumen de gas adsorbido para cubrir una monocapa. La quimisorción de gases es irreversible, rápida y usualmente de monocapa. Se requiere una estequiometría simple para relacionar el número de moléculas de gas adsorbido con el número de átomos superficiales.

Se realiza con H_2 , O_2 o CO , que se unen formando enlaces con los metales.

Las experiencias se realizaron en un equipo de pulso montado en el laboratorio cuyo esquema puede observarse en la Figura 3. La muestra de catalizador (0,15 g) fue reducida en corriente de H_2 .

- ✓ En Alúmina: se redujo a 400 °C durante 1 hora.
- ✓ En Titania: se redujo a 350 °C durante 1 hora.
- ✓ En Sílice: se redujo a 400 °C durante 1 hora.



Referencias: 1: Válvula de Muestreo, 2: Reactor, 3: Metanador

Figura 3: Esquema del equipo de quimisorción de CO .

Luego se hizo circular una corriente de N_2 durante 1 hora a la misma temperatura de reducción a fin de eliminar el H_2 quimisorbido sobre el catalizador y finalmente se enfrió en corriente de N_2 hasta temperatura ambiente. Se inyectan pulsos de 0.25 ml de una mezcla de 3.5 % de CO en N_2 . El CO que no es quimisorbido es transformado en CH_4 en un reactor que contiene un catalizador de Ni soportado sobre Kieselgur. Este reactor es alimentado con H_2 y los gases de salida del reactor, el CH_4 producido con una eficiencia del 100% es detectado por el detector FID del cromatógrafo. La cantidad de CO adsorbido sobre los catalizadores se determinó por

comparación del tamaño de los pulsos adsorbidos y el tamaño de los pulsos después de la saturación. El catalizador se considera saturado cuando no se detecta cambios en el tamaño del pulso.

3.9. Desorción de piridina a temperatura programada (TPD- piridina)

La Desorción a Temperatura Programada de amoníaco y varios compuestos orgánicos como piridina, isopropilamina o butilamina juegan un rol importante para determinar la acidez superficial de un gran número de catalizadores sólidos [25, 27]. La Desorción a Temperatura Programada por el método dinámico involucra un pretratamiento para eliminar cualquier especie adsorbida en la superficie activa. Luego un reactivo seleccionado, en nuestro caso piridina, se quimisorbe sobre los sitios activos bajo condiciones de saturación. La temperatura se incrementa con una velocidad controlada, mientras que una corriente constante de gas inerte se mantiene sobre la muestra. El gas inerte y las moléculas desorbidas se monitorean con un FID. La señal del FID es proporcional a la cantidad de moléculas desorbidas, la cantidad desorbida a una temperatura específica provee información acerca del número, fuerza y heterogeneidad de los sitios de adsorción, en nuestro caso sitios ácidos. Posteriormente los datos son graficados como cantidad adsorbida en función de la Temperatura.

La técnica utilizada fue la siguiente: una muestra de catalizador fue primeramente inmersa en un recipiente conteniendo piridina pura (Merck, 99.9%) y el exceso de piridina fue evaporado bajo campana a temperatura ambiente hasta obtener un polvo seco. Luego se cargó la muestra en un microreactor de cuarzo soportada sobre lana de cuarzo. Se hizo pasar un flujo constante de nitrógeno (40 ml/min) a través de la muestra durante todo el experimento. Una primera etapa de desorción de piridina débilmente adsorbida fue realizada por calentamiento a 110 °C durante 1 hora. Finalmente, la temperatura del horno se incrementó hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La salida del reactor fue directamente conectada al detector de ionización de llama.

Las experiencias se realizaron en un equipo montado en el laboratorio cuyo esquema puede observarse en la Figura 4.

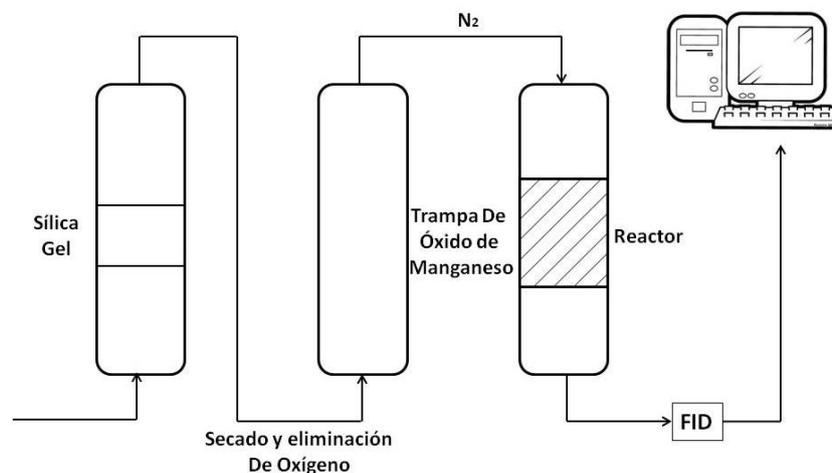
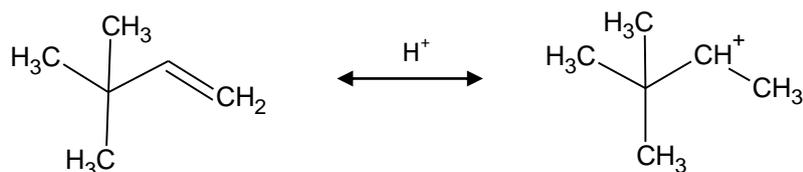


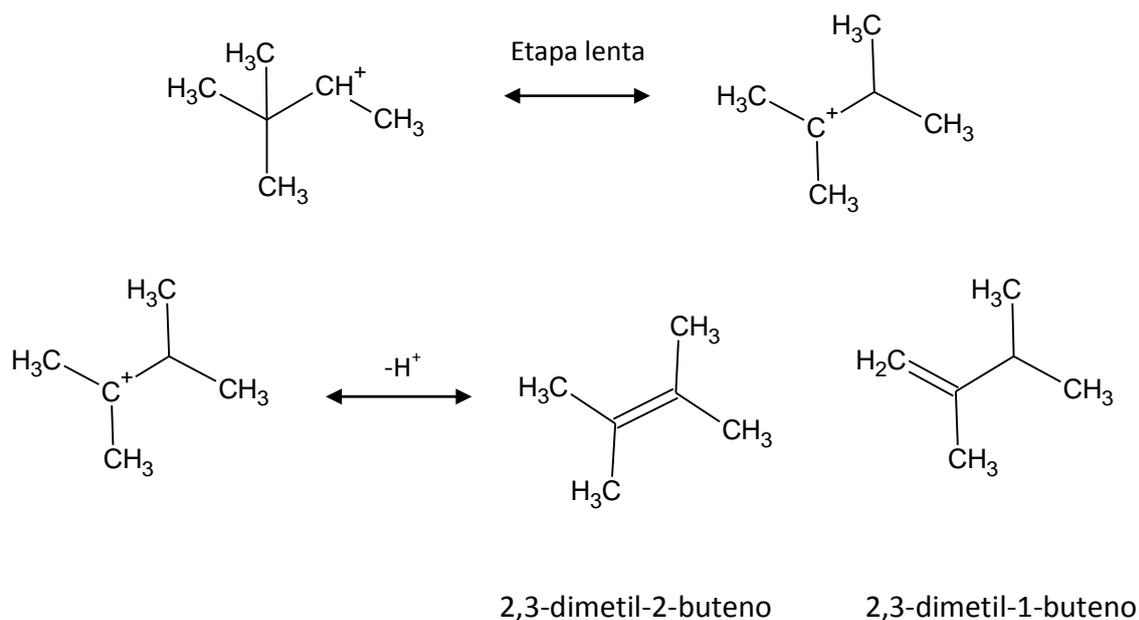
Figura 4. Diagrama de equipo de Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD) montado en el laboratorio.

3.10. Isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno

Para caracterizar la acidez Brønsted se emplea la reacción de isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno (33DM1B). Kemball y col. [28, 29] demostraron que los centros de acidez Lewis de la Al_2O_3 no están involucrados en esta reacción.

La isomerización del 33DM1B ocurre mediante un mecanismo protónico puro [30-32]. El mecanismo de reacción que se presenta a continuación pasa por la formación de un carbocatión secundario que conduce a la producción de dos isómeros.





Las medidas se efectuaron en un microreactor dinámico, constituido por un saturador termostatzado (baño de hielo) que contiene el reactivo líquido y un sistema de dos by pass que permiten el tratamiento *in situ* del catalizador depositado en un reactor. El catalizador (100 mg), se redujo durante 1 hora con pasaje de H_2 (60 ml/min) a 400 °C a fin que la fase metálica se encuentre en las mismas condiciones que las usadas en las reacciones de apertura del anillo nafténico. La muestra se enfrió en N_2 (30 ml/min) hasta la temperatura de reacción, 250 °C. A esta temperatura el reactor fue aislado de manera de hacer circular el N_2 por el saturador. De este modo el reactivo es arrastrado por el pasaje de N_2 sobre la muestra. Las condiciones de reacción fueron: temperatura del saturador 0 °C; presión parcial de reactivo 20.9 kPa, y caudal de reactivo 15.2 mmol/h. Los productos se analizaron por cromatografía gaseosa en línea (Varian 3900, Squalane de 100 m de longitud, FID). La inyección del reactivo se efectuó automáticamente mediante una válvula de 6 vías a intervalos de tiempos regulares. Debido a la rápida desactivación del catalizador, las inyecciones después del 2^{do} minuto de reacción se realizaron con intervalos de 2 minutos.

La conversión fue calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$TTG = \frac{\sum \text{productos} * 100}{\sum(\text{productos} + \text{reactivos})}$$

3.11. Deshidrogenación de ciclohexano (DCH)

En los trabajos pioneros sobre la sensibilidad a la estructura Boudart [33, 34] clasificó las reacciones catalíticas en “exigentes” (sensible a la estructura morfológica) y en “fáciles” (insensibles a la estructura) de acuerdo a la exigencia o no de un conjunto particular de átomos vecinos de metal para formar enlaces con el adsorbato de fuerza adecuada. El modelo geométrico se ha redefinido recientemente como “modelo ensamble” [35-37]. Suponiendo que la velocidad de reacción es proporcional a la probabilidad de encontrar grupos particulares de átomos vecinos. Se utilizan dos tipos de reacciones que presentan un comportamiento completamente diferente de acuerdo con la teoría del factor geométrico: la hidrogenólisis de ciclopentano que es una reacción demandante [38] y la deshidrogenación de ciclohexano que es una reacción no demandante. Con la ayuda de estas dos reacciones se puede evaluar el efecto de la adición de un segundo metal al Pt ya que ambas reacciones se ven afectadas de manera diferente.

La DCH es una reacción que permite evaluar la fase metálica del catalizador, es función del número de átomos de metal expuesto y no del tamaño del cristal, esto quiere decir que es una reacción no sensible a la estructura del catalizador [33].

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio de flujo continuo. La masa de catalizador que se utilizó fue 50 mg, y la temperatura de reacción fue:

- ✓ En Alúmina: Reacción a 300 °C durante 1 hora.
- ✓ En Titania: Reacción a 350 °C durante 1 hora.
- ✓ En Sílice: Reacción a 350 °C durante 1 hora.

Las demás condiciones de reacción fueron: Presión 1 atm, caudal_{H₂} 36 ml/min, caudal_{CH} 0,727 ml/h (Merck 99.9%). Previamente se redujo el catalizador a 500 °C

durante 1 hora con H_2 . Las inyecciones se realizaron cada 5 minutos durante 1 hora de reacción. Los productos se analizaron en un cromatógrafo gaseoso conectado en línea equipado con una columna capilar de cobre ZB1 de 60 m de longitud, 0.25 mm de diámetro.

3.12. Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP)

Las teorías actuales sobre la modificación de las propiedades catalíticas de los catalizadores monometálicos de Pt por la adición de un segundo metal se basan en consideraciones electrónicas y/o geométricas. La modificación de las propiedades electrónicas del Pt produce cambios significativos en las energías de adsorción de hidrocarburos quimisorbidos. Por la cual la actividad y la selectividad son afectadas. Tal modificación electrónica ha sido atribuida a una interacción entre Pt y las especies del óxido promotor [39] o la formación de una aleación [40]. La mejor resistencia a la desactivación del catalizador por deposición de coque también se ha atribuido a los efectos electrónicos de este tipo [39, 41, 42]. Por otro lado, las reacciones tienen diferente sensibilidad a la estructura dependiendo de factores puramente geométricos. Es conocido que las reacciones de de/hidrogenación pueden proceder en sitios simples (monoatómico), pero las reacciones de hidrogenólisis y la formación de coque requieren sitios catalíticos con una morfología más complicada (clusters o ensambles) [33, 41, 42]. La adición de un segundo metal inactivo (como el Sn o el Ge) a un catalizador de Pt funciona como “espaciador” reduciendo el tamaño efectivo del ensamble catalíticamente activo, lo cual dificulta la hidrogenólisis y la formación de coque mejorando el rendimiento del catalizador. Del mismo modo, el agregado de un elemento activo como el Ir puede conducir a la formación de ensambles de Pt-Ir que son más activos que los átomos puros.

La HCP Es una reacción sensible a la estructura, es decir necesita de un conjunto de átomos de metal con una dada configuración. Con cristales muy dispersos

se tiene poca actividad a la hidrogenólisis, mientras que grandes cristales de metal son más activos [33].

La reacción fue llevada a cabo en un reactor de vidrio, el catalizador fue reducido *in situ* en corriente de H₂ 1 hora a 500 °C, se utilizó una masa del catalizador de 150 mg. La reacción se llevó a cabo a 350 °C durante 2 hora, caudal de H₂: 40 ml/min, caudal de ciclopentano: 0,483 ml/h (Fluka 99.0%).

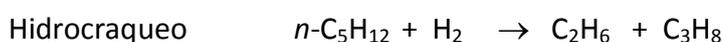
- ✓ En Alúmina: Reducción a 500° C, Reacción a 300 °C
- ✓ En Alúmina con Sodio: Reducción a 270° C, Reacción a 270 °C
- ✓ En Titania: Reducción a 500° C, Reacción a 350 °C
- ✓ En Sílice: Reducción a 500° C, Reacción a 350 °C

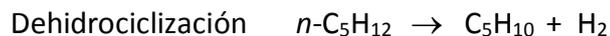
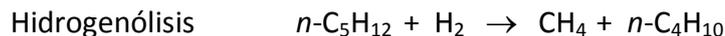
3.13. Isomerización de n-pentano (In-C₅)

Esta reacción permite evaluar la función ácida del catalizador, a mayor acidez mayor actividad.

Es una reacción relativamente rápida, siendo la etapa más lenta catalizada por la función ácida del catalizador. La temperatura tiene poca influencia; pues el calor de reacción es bajo. El mecanismo de reacción de isomerización de parafinas es el siguiente: un sitio metálico cataliza la deshidrogenación de n-parafinas a olefinas; inmediatamente; las olefinas formadas se isomerizan sobre los sitios ácidos fuertes y; finalmente las iso-olefinas son hidrogenadas a isoparafinas nuevamente sobre la función metálica. Como la etapa de hidrogenación y deshidrogenación ocurren rápidamente, en tanto la isomerización de olefinas es una reacción más lenta, esta última controla la velocidad de reacción [43].

Las reacciones típicas que podrían ocurrir durante la isomerización de *n*-C₅ son las siguientes:





Se podría aumentar la velocidad aumentando la acidez del catalizador, pero también aumenta el hidrocrqueo que es una reacción controlada por la función ácida del catalizador y es indeseable porque produce gases de menor valor comercial.

La reacción de isomerización es posible sin la presencia de un metal; pues una función ácida fuerte es suficiente para promoverla por un mecanismo monofuncional. Por otro lado; la isomerización de parafinas puede ocurrir sin la participación de la función ácida, a través de un mecanismo monofuncional sobre el metal.

La parafina se adsorbe uniéndose a sitios vecinos del metal separados por 2 o 4 átomos de carbono. Se forma un intermediario con un anillo de 5 o 6 átomos de carbono. El anillo se rompe con la adición de H₂ dando un producto distinto al original [44].

La reacción se llevó a cabo durante 2 horas en un reactor de vidrio operado a presión atmosférica y con una relación H₂/n-C₅ = 6, se alimentó con n-C₅ (Merk 99,0%) y se trabajó con WHSV = 4.5 h⁻¹. En todos los casos, antes de la reacción, 150 mg de catalizador fueron reducidos *in situ* en corriente de H₂ durante 1 hora.

- ✓ En Alúmina: Reducción y Reacción a 300 °C
- ✓ En Titania: Reducción y Reacción a 500 y 300 °C
- ✓ En Sílice: Reducción y Reacción a 300 °C

Los productos de reacción se analizaron en línea por cromatografía gaseosa, utilizando una columna capilar ZB1 con detector FID. A partir de la identificación de cada producto y haciendo el correspondiente balance de átomos de carbono, se calculó la conversión y la selectividad a cada producto. Las fórmulas utilizadas son las siguientes:

$$\text{Conversión n-C}_5 = \frac{nC_5^0 - nC_5^i}{nC_5^0}$$

Donde:

nC_5^i es el número de moléculas n-C₅ a la salida del reactor.

nC_5^0 es el número de moléculas a la entrada del reactor.

La selectividad a cada producto i está definida como:

$$S_i = \frac{\text{producción}_i}{\text{Conversión}_{nC_5}} = \frac{A_i f_i n_i}{M_i \left(\sum \frac{A_i f_i n_i}{M_i} \right)_{\text{conversión}_{nC_5}}} \times 100$$

Donde:

A_i es el área del pico cromatográfico de producto i

f_i es el factor de respuesta

n_i es el número de átomos de carbono

M_i es la masa molecular

Para las reacciones de isomerización de n-pentano, como así también deshidrogenación de ciclohexano, hidrogenólisis de ciclopentano se aseguró de que procedieron bajo control químico sin problemas en la transferencia de masa, según lo revelado por el cálculo del módulo de Weisz-Prater ($\Phi \ll 0.01$) y el número Damköhler ($Da \approx 0$). Los coeficientes de transporte másico se estimaron de correlaciones ya conocidas.

3.14. Apertura de Metilciclopentano (MCP)

La apertura selectiva del anillo se ha investigado principalmente usando el compuesto nafténico de un solo anillo de C₅ con o sin ramificación como sustancias modelo. La apertura de anillo (RO) de metilciclopentano (MCP) (nafteno monocíclico) ha sido usada ampliamente como reacción modelo especialmente para los

catalizadores de Pt [38]. Galperin y col. [45] observaron dos mecanismos para la RO del MCP: el *mecanismo selectivo*, el cual produce 2MP y 3MP que se produce en partículas grandes de metal, y el *mecanismo no selectivo*, el cual produce 2MP, 3MP y nC₆ que se produce en partículas pequeñas de metal. 2MP y 3MP se forman exclusivamente en sitios metálicos, mientras que ciclohexano, benceno y n-hexano requieren de ambos sitios, es decir, sitios ácidos y metálicos para su formación.

Los catalizadores basados en metales nobles del Grupo VIII tal como Pt, Ir, Rh y Pd depositados en varios soportes pueden convertir con éxito el MCP en una mezcla de alcanos C₆. Dependiendo del metal activo empleado, esta reacción es conocida por ser sensible o insensible a la estructura [46]. En el caso del Pt la reacción es sensible a la estructura, es decir, el tamaño de partícula afecta a la selectividad del producto. En Pt altamente disperso (dp < 2 nm) la reacción sigue el mecanismo no selectivo, donde se producen 2-metil-pentano (2-MP), 3-metil-pentano (3-MP) y n-hexano (n-Hx) con una distribución estadística 2:1:2, mientras que sobre Pt de "menor dispersión" dp > 2 nm) la reacción sigue el mecanismo selectivo produciendo una relación de 2-MP/3-MP igual a 2 [47]. En Ir y Rh la reacción de MCP sigue el mecanismo selectivo [48-50], mientras que para Pd el mecanismo no selectivo prevalece [51]. Aparte de su comportamiento catalítico selectivo en la apertura del anillo de MCP el Ir es también muy conocido por su alta actividad hidrogenolítica. Produce fácilmente la división múltiple (craqueo) con un aumento de la temperatura de reacción [52].

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio, previo a la misma, las muestras fueron reducidas *in situ* con una corriente de H₂ 1 hora a 250 °C. Las condiciones empleadas fueron: masa: 135 mg, caudal de H₂ = 36 ml/min, caudal de MCP = 0.362 ml/min, temperatura de reacción = 250 °C, tiempo = 2 horas. Los productos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo gaseoso Varian CX 3400 provisto de una columna capilar Phenomenex ZB-1 conectado en línea.

3.15. Reacción de apertura de anillo de decalina

La Decalina es el producto total de la hidrogenación de naftaleno y es frecuentemente utilizada como una molécula de investigación para estudiar SRO. Como fue encontrado por Kubicka y col. [53], así como también por Santikunaporn [54], la decalina se somete primero a una contracción del anillo (RC), seguido por la apertura del mismo (RO). La RC es una reacción típica del carbocatión que pueden ser originada por craqueo protolítico de H_2 [46]. Los resultados de este análisis indican que, aún cuando se mantiene el mismo número de átomos de carbono en la molécula, la generación de un mayor número de grupos metilo en la estructura molecular disminuye el IC. En consecuencia, para generar los productos de RO, se considera que después de la RC, la apertura de un anillo se logra principalmente por escisión β del anillo de cinco miembros y la hidrogenación de olefinas resultantes.

A fin de analizar mejor el comportamiento de los catalizadores es necesario estudiar la distribución de los productos de la reacción. Los productos de la reacción de decalina fueron clasificados considerando el criterio utilizado por Santikunaporn y col. [54] y Chandra Mouli y col. [55]. Los productos de reacción se agrupan de acuerdo a:

(i) Productos de craqueo (C_1 - C_9): 2-metil butano, hexano, 2,3-dimetil pentano, 3-metilpentano, 5-metil, 1-hexeno, metilciclopentano, propilciclopentano, 2-metilpropilciclopentano, 1,1-dimetilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, propilciclohexano, cis 1-etil-2-metilciclohexano, trans 1-etil-4-metilciclohexano, 1-etil-3-metilciclohexano, 1,1,4-trimetilciclohexano.

(ii) Productos de apertura del anillo (RO) C_{10} : alquilciclohexanos, alquilciclopentanos ciclohexenos (por ejemplo: 1-metil-2-propilciclohexano, dietilciclohexano, cis and trans 1,1,3,5-tetrametilciclohexano, 2-metilpropilbenceno); alquilheptanos, alquilhexanos, alquiloctanos.

(iii) Productos de contracción del anillo (RC): 2,2,3-trimetil biciclo[2.2.1] heptano, 2,6,6-trimetil biciclo[3.1.1]heptano, 1,1-biciclopentil, spiro[4.5]decano, 3,7,7-trimetil biciclo[4.1.0]heptano.

(iv) **Otros productos (DH):** 1-metilindano, cis y trans decahidronaftaleno, 1,2-dihidronaftaleno, 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno e incluyen otros productos pesados de deshidrogenación.

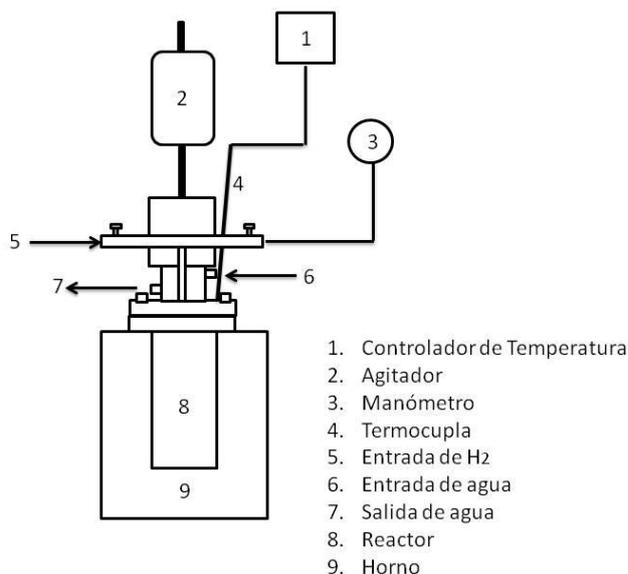


Figura 5. Diagrama del reactor y conexiones montado en el laboratorio para reacción de SRO.

Las experiencias de apertura de decalina se realizaron en un reactor de acero inoxidable operado en forma discontinua. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: $T = 300 - 325 - 350$ °C, $P = 30$ atm, $t = 6$ h, 1360 rpm, $\text{masa}_{\text{catalizador}} = 1$ g, $V_{\text{decalina}} = 25$ ml. Estas condiciones de reacción fueron determinadas en trabajos previos, en los que se aseguró que las limitaciones difusionales fueron eliminadas, para esto se varió la velocidad de agitación y el tamaño de partícula, manteniéndose la conversión constante, demostrando así la inexistencia de problemas difusionales externos e intrapartícula, respectivamente. Esto fue confirmado mediante el cálculo del módulo de Weisz -Prater ($\eta = 0.06 \ll 1$) [56]. En la Figura 5 se observa un diagrama del reactor utilizado en la reacción de SRO de decalina con las conexiones del mismo. Terminada la reacción, se tomó una muestra, la cual fue analizada en un cromatógrafo gaseoso Varian CX 3400 provisto de una columna capilar Phenomenex ZB-5.

4. Bibliografía.

- [1] J. M. Parera, N.S. Fígoli, In: G.J. Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera (Ed.). Catalytic Naptha Reforming: Science and Tecnology. New York: Marcel Dekker Inc (1995). Cap 3.
- [2] D.M. Little, Catalytic Reforming Pennewel Publishing Co., Oklahoma (1985)
- [3] Inorganic chemistry, 2da. Ed., A. Shiver Patkins. Langford (1994)
- [4] H.Chang, P. Jane, J. Raman Spectrosc. 27 (1998) 97.
- [5] G. Lozano, Tesis de licenciatura. Univ. Autónoma del Estado de Hidalgo (2006).
- [6] S.R. de Miguel, G.T. Baronetti, A.A. Castro and O.A. Scelza, Appl. Catal. 45 (1988) 61.
- [7] G. Ertl, H. Knozinger, J. Witkamp. Handbook of Heterogeneous Catalysis (1997) 1.
- [8] D. R. Ardiles, S.R. de Miguel, A. A. Castro, and O. A. Scelza, Appl. Catal. 24 (1986) 175.
- [9] A.K. Smith, A. Theolier, J. M. Basset, R. Ugo, D. Commereuc, and Y. Chauvin, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 2590.
- [10] B.C. Lippens, Chem. Week B1 6 (1966) 366.
- [11] D. F. Cox, G. B. Hoflund, and H. A. Laitien, Langmuir 1 (1985) 269.
- [12] G. Baronetti, S. De Miguel, O. Scelza, A. Fritzler, and A. Castro, Appl. Catal. 19 (1985) 77.
- [13] F.M. Dautzenbaerger, J.H. Helle, P. Biloen, and W. M. H. Sachtler, J. Catal. 63 (1985) 119.
- [14] M. Miechelot, Thèse Poitiers (1986).
- [15] C. Montassier, J.C. Menezo, J. Moukolo, J. Naja, C.C. Hoang and J. Barbier, J. Molec. Catal. 70 (1991) 65.
- [16] J.C. Menezo, N. F. Denanot, S. Peyrovi and J.- Barbier, Appl. Catal. 15 (1985) 353.
- [17] H.R. Aduriz, P. Bodnariuk, B. Coq and F. Figueras, J. Catal. 119 (1989) 97.
- [18] L. S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, J.M. Parera, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 1222.
- [19] Barrett, E.P., Joyner, L.S. Halenda, P.P. J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
- [20] La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental. C. de Santiago, Cedex (2012) 25.

- [21] G. Hellar. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 23 (1981) 477.
- [22] J. Falconer and J. Schuwarz. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 25 (2) (1983) 141.
- [23] D. Vermaire and P. van Berge. *J. Catal.* 116 (1989) 309.
- [24] R.J. Matyi, L.H. Schwartz and J.B. UVT. *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 29 (1987) 41.
- [25] T.E. Whyte, *J. Catal. Rev. Sci. Eng.* 8 (1973) 117.
- [26] M. Skotak and Z. Karpinski, *Polish J. Chem.* 75 (2004) 1953.
- [27] Introduction of Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis, MIC Technical Publications, Junio 2003.
- [28] C.Kemball, H. F. Leach, B. Skundric, K. C. Taylor, *J. Catal.* 27 (1972) 416.
- [29] C. S. John, C. Kemball, R. A. Rajadharsha, *J. Catal.* 57 (1979) 264
- [30] H. J. Pines, *J. Catal.* 78 (1982) 1.
- [31] J. L. Lemberton, G. Perot, M. Guisnet, *J. Catal.* 89 (1984) 69.
- [32] D. Martin, D. Duprez, *J. Mol. Catal. A* 118 (1997) 113.
- [33] M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty, C.G. Harkins, *J. Catal.* 6 (1996) 92.
- [34] M. Boudart, in: *Proceedings of the 6th International Congress of Catalysis, The Chemical Society, London, (1976) 1.*
- [35] W.M.H. Sachtler, R.A. van Santen, *Adv. Catal.* 26 (1977) 69
- [36] R. Coekelbergs, A. Frennet, G. Lienard, P. Resibois, *J Phys. Chem.* 39 (1963) 604.
- [37] J.A. Dalmon, G.A. Martin, *J. Catal.* 66 (1980) 214.
- [38] F.G. Gault; *Adv. Catal.* 30 (1981) 1.
- [39] R. Burch, L. C. Garla, *J. Catal* 71 (1981) 360.
- [40] C. Betizeau, G. Lerercq, R. Maurel, C. Bolivar, H. Charcosset, L. Tournayan, *J. Catal.* 45 (1976) 179.
- [41] B. Coq, F. Figueras, *J. Catal.* 85 (1984) 197.
- [42] F.H. Ribeiro, A.L. Bonivardi, C. Kim, G.A. Somorjai, *J. Catal.* 50 (1977) 77.
- [43] J.A. Davis, R.O. James, and J.O. Leckie, *J. Colloid Inter. Sci.* 63 (1978) 480.
- [44] D.E. Sparks, R. Srinivasan, B.H. Davis. *J. Mol. Catal.* 88 (1994) 359.
- [45] L.B. Galperin, J.C. Bricker, J.R. Holmgren; *Appl. Catal. A* 239 (2003) 297.
- [46] W.R. Patterson, J.J. Rooney, *Catal. Today* 12 (1992) 113.
- [47] J.M. Dartigues, A. Chambellan, S. Corolleur, F.G. Gault, A. Renouprez, B.

- Moraweck, P. Bosch-Giral, G. Dalmai-Imelick, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 591.
- [48] F. Weisang, F.G. Gault, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 11 (1979) 519.
- [49] D. Teschner, Z. Paál, *React. Kinet. Catal. L.* 68 (1999) 25.
- [50] D. Teschner, D. Duprez, Z. Paál, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 179 (2002) 201.
- [51] V. Amir-Ebrahimi, F. Garin, F. Weisang, F.G. Gault, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 529.
- [52] K. Foger, J.R. Anderson, *J. Catal.* 59 (1979) 325.
- [53] D. Kubicka, N. Kumar, P. Maki-Arvela, M. Tiitta, V. Niemi, H. Karhu, *J. Catal.* 227 (2004) 313.
- [54] M. Santikunaporn, J.E. Herrera, S. Jongpatiwut, D.E. Resasco, W.E. Alvarez, E.L. Sughrue *J. Catal.* 228 (2004) 100.
- [55] K. Chandra Mouli, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, Z. Ring, *Appl. Catal. A* 321 (2007) 17.
- [56] S.A. D'Ippolito, L.B. Gutierrez, C.R. Vera, C.L. Pieck, *Appl. Catal. A: General* 452 (2013) 48.

Capítulo 4

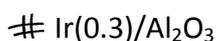
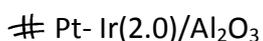
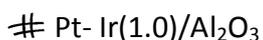
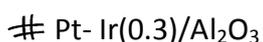
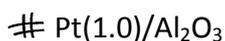
Catalizadores soportados en Alúmina

Catalizadores soportados en Alúmina

En este Capítulo se presentan los resultados experimentales del estudio de la performance de los catalizadores monometálicos de Pt e Ir y de los catalizadores bimetálicos de Pt-Ir soportados en alúmina, en la apertura selectiva de decalina. En todos los casos la concentración de Pt se mantuvo constante (1 % en peso) mientras que la carga del Ir se varió de modo de investigar su influencia en las propiedades del catalizador de Pt.

1. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon por el método de coimpregnación o impregnación (dependiendo si se trata de un catalizador monometálico o bimetálico) de acuerdo a las técnicas descritas en el Capítulo 3. Es importante señalar que la etapa de impregnación de los precursores de Ir y de Pt se realizó en ausencia de HCl a fin de evitar una acidez excesiva de las muestras. Los catalizadores preparados fueron los siguientes:



2. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron por las siguientes técnicas (descriptas en el capítulo 3):

- # Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES).
- # Determinación del contenido de Cloro por Espectrofotometría.
- # Reducción a Temperatura Programada (TPR).
- # Quimisorción de CO.
- # Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD-piridina).

Las reacciones Test utilizadas para caracterizar los catalizadores (descriptas en el capítulo 3) se mencionan a continuación:

- # Deshidrogenación de ciclohexano (DHC).
- # Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP).
- # Isomerización de n-pentano (In-C₅).
- # Apertura de Metilciclopentano (MCP).
- # Apertura selectiva de decalina (SRO).

3. Resultados y Discusión

3.1 Contenido metálico y de cloro

En la Tabla 1, se presentan los resultados del análisis químico de los catalizadores realizado por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado (ICP-OES). Dicho análisis mostró que los porcentajes experimentales de los contenidos metálicos de cada muestra se encontraban dentro del orden de los teóricamente esperados. Por otro lado, la determinación de cloro mostró que todos los catalizadores poseen alrededor de 0,9 % de Cl.

Tabla 1: Porcentaje másico de Pt e Ir determinado por ICP-OES y porcentaje de Cl de los catalizadores soportados en alúmina.

Catalizador	Porcentaje de Pt	Porcentaje de Ir	Porcentaje de Cl
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	0.98	-	0.89
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	0.97	0.29	0.91
Pt-Ir(1.0)/Al ₂ O ₃	1.01	0.93	0.89
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	0.96	1.89	0.90
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	-	0.27	0.88

3.2 Caracterización por TPR

La Figura 1 presenta los perfiles de TPR de los catalizadores soportados en Al₂O₃, tanto monometálicos como los bimetálicos de Pt e Ir.

Se puede observar que el catalizador monometálico de Pt/Al₂O₃ presenta un pico de reducción bien definido centrado aproximadamente a 200 °C. En trabajos previos del grupo se ha reportado que las especies oxidadas de Pt en Al₂O₃ poseen un pico de reducción a 220 - 250 °C [1, 2]. La menor temperatura de reducción aquí reportada podría ser debido a la ausencia de HCl durante la impregnación de las especies metálicas sobre el soporte. El HCl usado en la etapa de impregnación de los metales conduce a catalizadores de mayor acidez y por lo tanto a una mayor interacción metal-soporte. Como consecuencia de ello, la reducción del Pt se produce a una temperatura mayor. El pico de reducción a 200 °C puede ser deconvolucionado en tres picos, el primero a 184 °C que puede ser asignado a la reducción de grandes cristales de óxido de Pt con débil interacción con el soporte. El segundo pico a 203 °C corresponde a la reducción de la mayor parte de los óxidos de Pt, cristales pequeños con una interacción media con el soporte. El tercer pico a 300 °C correspondería a la reducción de especies oxiclорadas de Pt (PtCl_xO_y) altamente dispersas en fuerte interacción con el soporte. El consumo total de H₂ (área del TPR en la Figura 1) corresponde a la reducción total del Pt(IV) a Pt(0).

El catalizador monometálico de Ir/Al₂O₃ presenta una amplia zona de reducción centrada cerca de los 240 °C. Esta amplia zona de reducción podría adjudicarse a las

distintas especies de Ir con diferente tamaño de partículas. Carnevillier y col. [3] han reportado que la reducción a baja temperatura es debido a partículas de especies de Ir oxidadas de mayor tamaño, mientras que la reducción a mayor temperatura es debido a las especies de Ir oxidadas bien dispersas en el soporte [3].

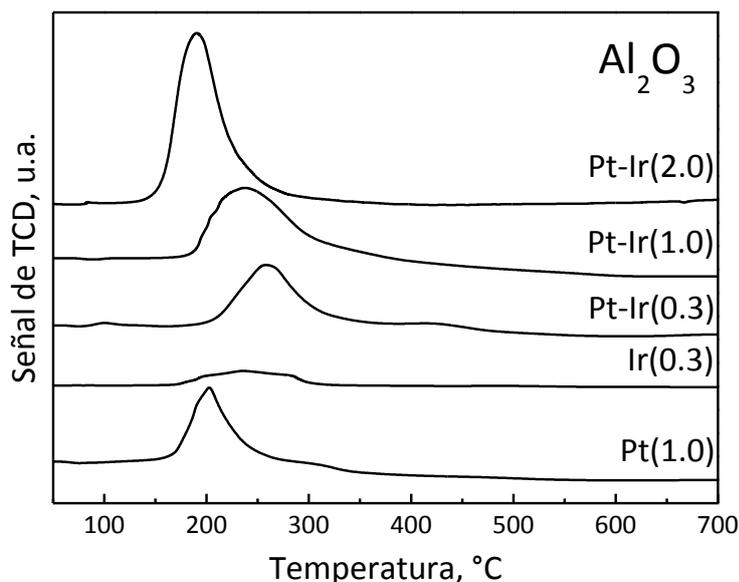


Figura 1. Perfiles de TPR de catalizadores Pt-Ir(x)/Al₂O₃.

Los catalizadores bimetálicos Pt-Ir(x)/Al₂O₃ presentan un solo pico de reducción a pesar que los óxidos de Ir y de Pt poseen diferente temperatura de reducción, la mayor parte del Pt se reduce alrededor de los 200 °C, mientras que los óxidos de Ir a 240 °C. Esto indicaría que ambos metales se encuentran en fuerte interacción posibilitando la co-reducción de ambos óxidos de Pt e Ir. Ha sido demostrado para los catalizadores de reformado de naftas del tipo Pt-Sn, Pt-Ge y Pt-Re soportados en Al₂O₃ que el Pt cataliza la reducción del segundo metal [2, 4]. Esto evidentemente, explicaría la menor temperatura de reducción de los óxidos de Ir. Además, se puede observar en la Figura 1 que los picos de reducción son anchos debido a la formación de especies de Pt e Ir de diferentes tamaños de partícula que poseen diferente grado de interacción con el soporte. Es remarcable, que a medida que aumenta el tenor de Ir el pico de

reducción de los óxidos metálicos se desplaza a menores valores indicando que se favorece la interacción entre el Pt y el Ir. La mayor interacción Pt-Ir a medida que aumenta el tenor de Ir se debe a que su aumento posibilita que el Ir se deposite en interacción o en las proximidades de los átomos de Pt.

3.3 Caracterización por TPD de Piridina

Como se ha señalado en el Capítulo 3 (Experimental) la técnica de TPD de piridina, brinda información acerca de la acidez del soporte y la distribución de la fuerza ácida. El área bajo la curva de desorción es proporcional a la acidez total. Los valores relativos de acidez total, referidos al catalizador monometálico Pt/Al₂O₃, se muestran en la Tabla 2. Se puede observar que la acidez total del catalizador monometálico de Pt/Al₂O₃ es ligeramente superior a la del monometálico de Ir. Sin embargo, en los catalizadores bimetalicos se observa un aumento de la acidez total con el aumento del contenido de Ir. Teniendo en cuenta la acidez característica de los óxidos de Ir, el aumento de la acidez de los catalizadores bimetalicos soportados en alúmina con el aumento del tenor de Ir puede entenderse fácilmente.

Tabla 2. Áreas de TPD de Piridina normalizadas de los catalizadores de Pt-Ir(x)/Al₂O₃

Catalizador	Área relativa de TPD de Piridina
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	1.00
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	1.03
Pt-Ir(1.0)/Al ₂ O ₃	1.10
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	1.12
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	0.90

Es importante señalar que el contenido de cloro de los catalizadores tiene fuerte influencia sobre la acidez de la Al₂O₃. Ha sido reportado que el agregado de cloro a la Al₂O₃ produce un aumento de 2.9 veces su acidez [2]. Esto se debe a que el cloro por un efecto inductivo, labiliza el H₂ de los grupos OH⁻ [5].

La presencia de cloro de nuestros catalizadores se debe al uso de precursores clorados de Pt e Ir usados en la etapa de impregnación.

El cloro durante las etapas de calcinación y reducción de los catalizadores es parcialmente eliminado, sin embargo queda un porcentaje remanente de alrededor 0,9 % en todos los catalizadores (Ver Tabla 1). Por lo tanto, se considera que su presencia no influye sobre la acidez. Nótese que la variación del porcentaje de cloro es muy pequeña entre los diferentes catalizadores.

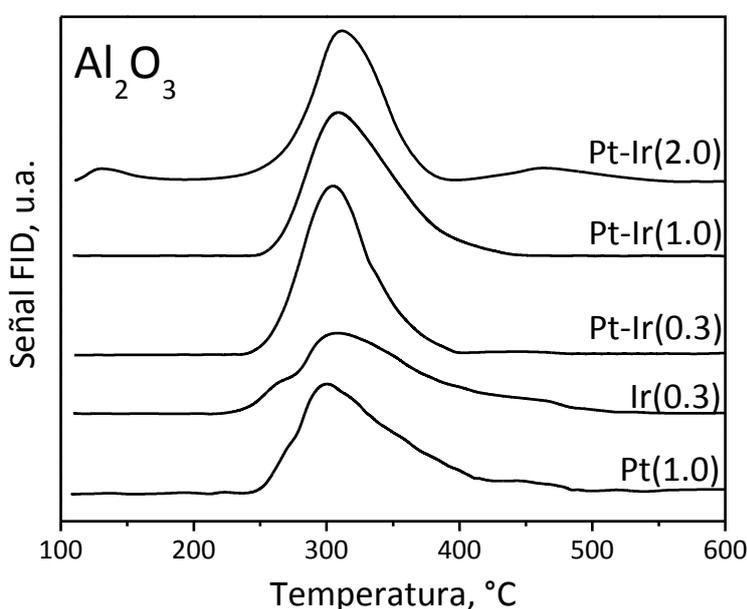


Figura 2. Perfiles de TPD de catalizadores Pt-Ir/Al₂O₃.

Se puede observar en la Figura 2 que la posición del pico máximo de desorción de la piridina se desplaza ligeramente a mayores temperaturas a medida que aumenta el contenido de Ir. Esto indica que el agregado de Ir favorece la formación de sitios de mayor fuerza ácida.

Hay que recordar aquí que cierta supresión de la acidez puede ser deseable con el fin de favorecer la hidrogenólisis endocíclica en lugar de los enlaces exocíclicos. La ruptura de los enlaces C-C exocíclicos puede ser debido a las reacciones de craqueo en

los sitios ácidos fuertes del soporte. Un nivel de acidez excesiva también puede conducir a la isomerización de parafinas lineales con pérdida de índice de cetano. Hemos reportado en el Capítulo 1 (Introducción) que las isoparafinas poseen menor índice de cetano que las parafinas lineales.

3.4 Caracterización por HCP y DCH

La Tabla 3 muestra los valores de conversión obtenidos en la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano (HCP), la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (DCH) y la relación de las conversiones de CP y CH para la serie de catalizadores soportados en alúmina. La DCH ocurre con un 100% de selectividad a benceno y no se observa la desactivación de los catalizadores. Por lo tanto, los valores reportados de conversión son el promedio de los valores obtenidos durante una hora de reacción (12 puntos). Por otro lado, en la HCP la actividad cae rápidamente durante el experimento debido a la inevitable deposición de coque, de modo que los datos de conversión que se observan en la Tabla 3 son los encontrados a los 5 minutos de reacción dado que la función metálica no se encuentra modificada apreciablemente por la deposición de coque.

La DCH es una reacción no demandante (insensible a la estructura) por lo tanto los detalles morfológicos de la fase metálica no tienen mayor influencia. Como se ve en la Tabla 3, la actividad deshidrogenante del catalizador monometálico de Pt es mayor que la encontrada para el catalizador monometálico de Ir. La mejor performance del catalizador monometálico de Pt era esperada, ya que es conocido que este metal es más activo para la deshidrogenación que el Ir [6-9]. Además, la carga metálica del catalizador monometálico de Ir es menor. Puede observarse en la Tabla 3 que a medida que aumenta el tenor de Ir en los catalizadores bimetálicos aumenta la conversión de ciclohexano. Esto se debe a que ambos metales poseen actividad deshidrogenante, por lo tanto al aumentar la cantidad total de átomos activos (Pt+Ir) aumenta la actividad deshidrogenante. Sin embargo, la actividad no aumenta en forma proporcional a la carga metálica total considerando las actividades individuales de cada

elemento. Esto indicaría que ambos metales están en interacción y que probablemente el tamaño de las partículas metálicas aumente con la carga metálica. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Ali y col. [7] quienes estudiaron Pt-Ir soportado en Al_2O_3 .

Tabla 3. Valores de conversión durante la reacción de HCP y DCH ($T_{\text{red}}=T_{\text{rxn}}=300\text{ }^\circ\text{C}$) de los catalizadores de Pt-Ir(x)/ Al_2O_3 .

Catalizador	Conversión CP%	Conversión CH%	CP/CH
Pt(1.0)/ Al_2O_3	11.4	20.3	0.56
Pt-Ir(0.3)/ Al_2O_3	60.9	52.4	1.16
Pt-Ir(1.0)/ Al_2O_3	91.3	63.9	1.43
Pt-Ir(2.0)/ Al_2O_3	94.8	84.3	1.12
Ir(0.3)/ Al_2O_3	36.3	15.2	2.39

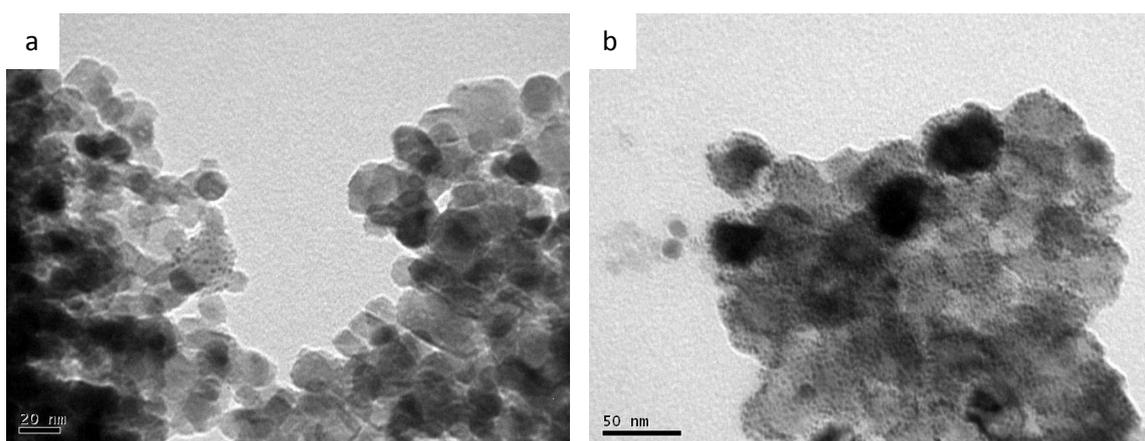
La reacción de hidrogenólisis es conocida por ser una reacción sensible a la estructura o “demandante”, por lo tanto cristales de metales altamente dispersos tienen baja actividad para esta reacción [10]. Es sabido que el Ir tiene mayor actividad hidrogenolítica que el Pt [11] y también que los ensambles bimetálicos Pt-Ir son mucho más activos que estos metales por separado [6]. Puede observarse en la Tabla 3 que la actividad hidrogenolítica aumenta con el contenido de Ir. La actividad del catalizador monometálico de Ir es mayor que el monometálico de Pt [11] como era esperado, aún cuando la carga de Pt es mayor.

Es interesante analizar la relación CP/CH (parámetro de reacción demandante/no demandante). Los catalizadores monometálicos de Pt e Ir poseen una relación CP/CH que está de acuerdo a sus actividades intrínsecas, es decir el Pt tiene mayor capacidad deshidrogenante y menor actividad hidrogenolítica que el Ir. En el caso de los catalizadores bimetálicos parece existir un óptimo, dado que el catalizador con una relación Pt/Ir=1 es el que posee la mayor relación CP/CH. En el caso de los catalizadores de Pt-Re soportados en alúmina ha sido reportado un efecto sinérgico

en la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano dado que un ensamble de átomos de Pt y de Re es más activo que los metales por separados [12, 13]. De acuerdo a estos autores, la razón del efecto sinérgico puede atribuirse a que el calor de adsorción de los hidrocarburos en la superficie del metal es decisivo en la formación del complejo metal-substrato que sufrirá la ruptura del enlace C-C. Por lo tanto, en nuestros catalizadores de Pt-Ir/Al₂O₃, un ensamble conteniendo solo átomos de Pt posee menor calor de adsorción que un ensamble constituido solo por átomos de Ir, mientras que un ensamble de partículas bimetálicas tendría en valor justo para favorecer la adsorción de los intermediarios de reacción que conducen a la ruptura del enlace C-C. Los resultados experimentales muestran que el ensamble óptimo de Pt e Ir es el que tiene igual cantidad de ambos metales.

3.5 Caracterización por Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM)

La Figura 3 representa imágenes de TEM de los catalizadores monometálicos Pt/Al₂O₃ y Ir/Al₂O₃ y bimetálicos. Se puede observar que todos poseen una distribución uniforme de las partículas metálicas. No se observan grandes aglomerados de partículas.



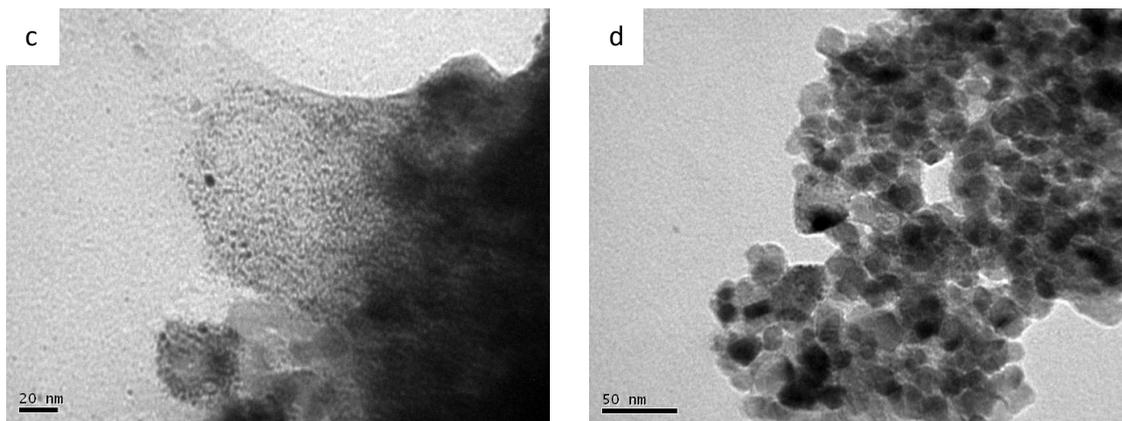


Figura 3. Imágenes representativas de TEM. a. Pt/Al₂O₃, b. Ir/Al₂O₃, c. Pt-Ir(1.0)/Al₂O₃, d. Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃.

3.6 Caracterización por isomerización de n-pentano (In-C₅)

Como se ha mencionado anteriormente esta reacción permite evaluar la función ácida del catalizador; a medida que la acidez aumenta, la actividad es mayor.

Se realizaron experiencias a fin de determinar la temperatura óptima de reacción. Se encontró que a altas temperaturas de reacción (500 °C) la conversión en los catalizadores ensayados era muy alta (cercana al 100 %) y la selectividad a CH₄ estaba entre 80 y 90 %. Es decir, la actividad hidrogenolítica era tan alta que los productos de isomerización eran prácticamente cero. En consecuencia, las condiciones no eran adecuadas para determinar la función ácida de los catalizadores. Finalmente, por medio de experiencias adicionales; se encontró la temperatura óptima de reacción, la cual se fijó en 300 °C.

A continuación se presentan los valores de conversión y selectividad a distintos productos obtenidos durante la reacción de n-C₅ a 300 °C. Esta parafina normal reacciona sobre el catalizador dando los siguientes productos:

- ✓ i-pentano, por la reacción de isomerización bifuncional controlada por la función ácida.

- ✓ gases C₂ y C₃, por reacción de craqueo controlada parte por el metal y parte por el ácido.
- ✓ ciclopentano, producido por deshidrociclización en el metal.
- ✓ metano, producido por la reacción de hidrogenólisis que ocurre sobre el metal.

La Figura 4 presenta los valores de conversión de n-C₅ a los 5 minutos de reacción en función de la acidez total obtenida por TPD de piridina. Se puede observar que la conversión aumenta con la acidez de los catalizadores de acuerdo a lo mencionado previamente, es decir, que la reacción es controlada por los sitios ácidos del catalizador.

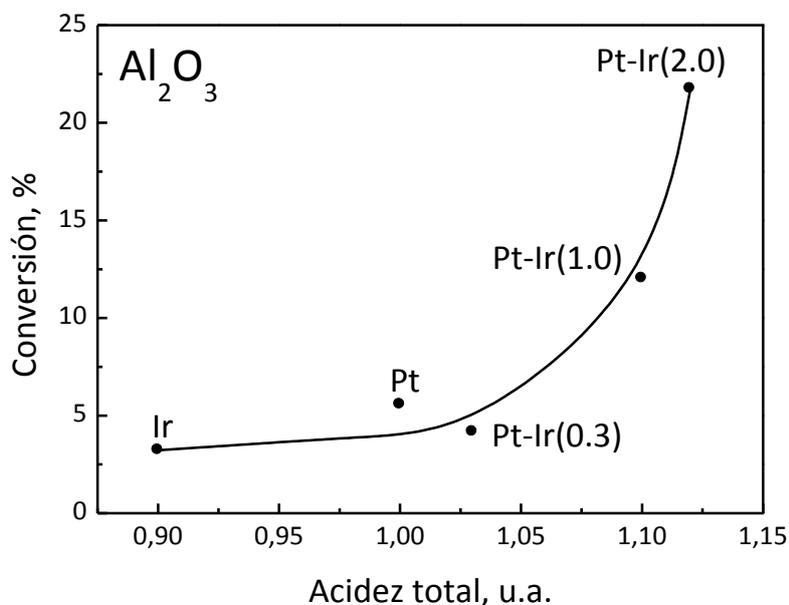


Figura 4. Conversión de n-C₅ en función de la acidez total.

La tabla 4 muestra los valores de conversión y la selectividad a metano, propano e isómeros de C₅ obtenidos a los 5 minutos de la reacción de Isomerización de nC₅. Aquí se puede apreciar más fácilmente, que la conversión aumenta con el contenido de Ir, el catalizador más activo es Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃, ya que es el que posee la mayor acidez.

El CH₄ se produce mayormente por la reacción de hidrogenólisis, que como ha sido demostrado previamente, es mayor en los catalizadores bimetalicos. Además, la selectividad a CH₄ aumenta con el contenido de Ir, lo cual está de acuerdo con los valores reportados en la Tabla 3. Sin embargo, la selectividad a metano del catalizador monometálico de Pt es mayor que la del catalizador monometálico de Ir contrariamente a lo reportado en la Tabla 3. Esto podría deberse a la distinta reactividad de las moléculas de n-C₅ y ciclopentano. Además, parte del metano podría ser formado por la reacción de craqueo sobre los sitios ácidos del catalizador, que como ha sido reportado en Tabla 2, el catalizador Ir/Al₂O₃ posee la menor acidez de la serie. La formación de propano se debe a la reacción de craqueo que se produce principalmente en los sitios ácidos del catalizador. Por lo tanto, la mayor selectividad a propano que tiene el catalizador Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃ se podría justificar por su mayor acidez como ha sido determinada por TPD de piridina. La formación de isómeros de C₅ se debe a la reacción de isomerización que ocurre por medio de un mecanismo bifuncional metal-ácido donde la etapa más lenta de la reacción es la isomerización de olefinas que ocurre sobre los sitios ácidos del catalizador. La mayor selectividad a isómeros de C₅ del catalizador Ir(0.3)/Al₂O₃ podría justificarse considerando que posee un adecuado balance entre ambas funciones. Si la acidez es alta produce mucho craqueo disminuyendo la selectividad a compuestos de i-C₅.

Tabla 4. Valores de conversión y selectividad durante la reacción de i-C₅ (T_{red}=T_{rxn}=300 °C) de los catalizadores de Pt-Ir(x)/Al₂O₃.

Catalizador	Conversión	Selectividad		
		Metano, %	Propano (%)	Isómeros de C ₅ (%)
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	5.56	3.91	25.58	10.24
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	4.17	5.41	31.29	12.02
Pt-Ir(1.0)/Al ₂ O ₃	12.03	6.00	33.91	5.49
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	21.74	7.93	39.00	5.83
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	3.23	1.12	12.30	17.40

Es interesante analizar la variación de la selectividad a propano y a isómeros de C₅ en función de la acidez total de los catalizadores. La Figura 5 muestra que la selectividad a propano aumenta con la acidez total mientras que la selectividad a isómeros de C₅ disminuye. Estos resultados son aparentemente contradictorios dado que ambos productos (isómeros de C₅ y propano) son catalizados por sitios ácidos. Sin embargo, es necesario considerar que la reacción de craqueo que conduce a la formación de propano es catalizada por los sitios de fuerte acidez mientras que la reacción de isomerización que produce los isómeros de C₅ es catalizada por los sitios menor fuerza ácida [10] Esto resultados indican que el aumento de la acidez favorece la reacción de craqueo debido a que como se ha mostrado en la Figura 2 también se produce un aumento de la fuerza de la acidez. Por otro lado, el aumento de la acidez es debido al aumento de la carga metálica (principalmente por el Ir). Como ha sido reportado en la Tabla 3 el aumento del tenor de Ir incrementa la actividad deshidrogenante de los catalizadores. En consecuencia se formaría mayor cantidad de olefinas, las cuales son más fáciles de craquear que las parafinas [10].

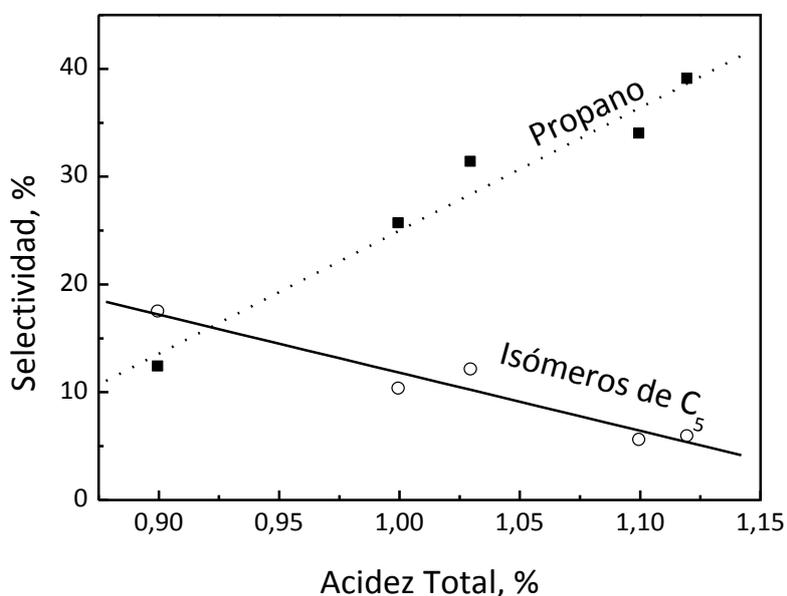


Figura 5. Selectividad a propano y a isómeros de C₅ en función de la acidez total del catalizador.

3.7 Caracterización por Quimisorción de CO

Tabla 5. Valores de dispersión obtenidos durante la Quimisorción de CO ($T_{red}=400$ °C, $T_{rxn}=30$ °C) de los catalizadores de Pt-Ir(x)/Al₂O₃.

Catalizador	Dispersión, %
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	54
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	43
Pt-Ir(1.0)/Al ₂ O ₃	45
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	56
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	44

En la tabla 5 se muestra la dispersión obtenida por quimisorción de CO. Se puede observar que todos los catalizadores poseen aproximadamente la misma dispersión metálica, la cual varía entre 43 y 56 %.

3.8 Caracterización por Apertura de MCP

Los valores de conversión obtenidos en la reacción de apertura de MCP se muestran en la Figura 6. Se puede observar que ambos catalizadores monometálicos poseen baja actividad mientras que en los catalizadores bimetalicos la conversión aumenta con el contenido de Ir. Por otro lado, los catalizadores más activos (Pt-Ir(1.0)/Al₂O₃ y Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃) sufren una desactivación significativa que se atribuye a la deposición y acumulación de coque. La desactivación es tan severa que al final de la reacción el catalizador más activo es el que posee 1 % de Ir.

La Figura 7 presenta los valores de selectividad a 2MP, 3MP y n-C₆ de los catalizadores estudiados a los 15 minutos de reacción (es decir, con muy baja cantidad de coque depositado en la superficie del catalizador). Se puede observar que ambos catalizadores monometálicos tienen buena selectividad a n-C₆ siendo el catalizador monometálico de Ir el más selectivo. Contrariamente a lo esperado, el agregado de Ir al catalizador de Pt produce una disminución de la selectividad a n-C₆. Esto está en

concordancia con los resultados de TPR que muestran que el Pt y el Ir están en fuerte interacción formando ensambles de Pt e Ir. Por lo tanto, la actividad catalítica que exhiben no es la suma de las actividades individuales de los átomos puros.

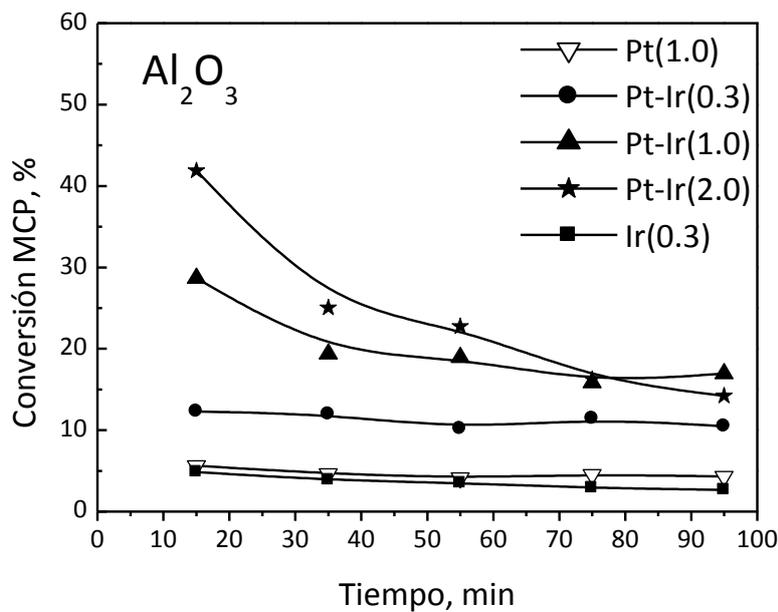


Figura 6: Conversión de MCP en función del tiempo para los catalizadores Pt-Ir/Al₂O₃.
 (T_{red}=T_{rxn}= 250 °C)

Las selectividades a 2MP y 3MP (Figura 7) muestran un comportamiento inverso al de la selectividad a n-C₆, es decir, el catalizador monometálico de Pt es más selectivo a 2MP y 3MP que el catalizador de Ir pero el agregado de Ir al catalizador de Pt conduce a catalizadores más selectivos a 2MP y 3MP. Esto podría deberse, como se ha mencionado, a la fuerte interacción que existe entre el Pt y el Ir que conduce a catalizadores con propiedades catalíticas diferentes a los formados por átomos puros de Ir y Pt.

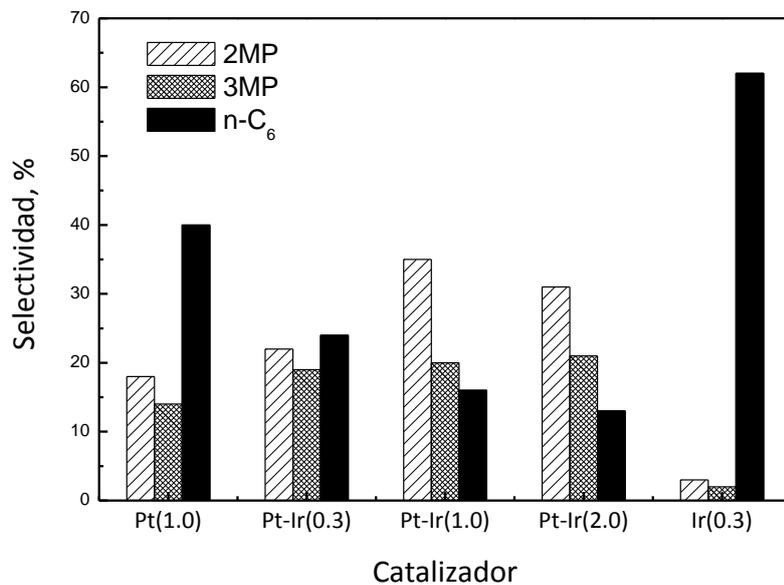


Figura 7: Selectividad a 2MP, 3MP y n-C₆ de los catalizadores Pt-Ir/Al₂O₃. (T_{red}=T_{rxn}= 250 °C) a los 15 minutos de reacción.

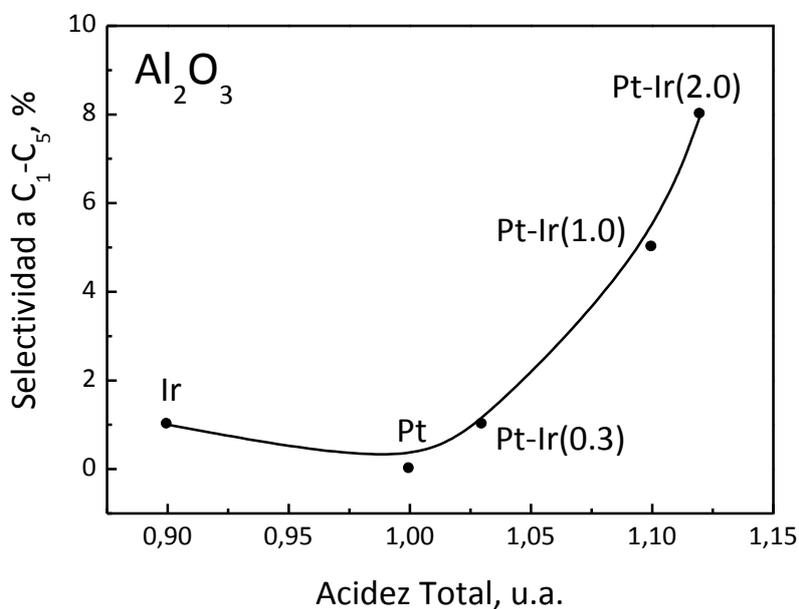


Figura 8: Selectividad a C₁-C₅ de los catalizadores Pt-Ir/Al₂O₃. (T_{red}=T_{rxn}= 250 °C) a los 15 minutos de reacción.

La Figura 8 presenta los valores de la selectividad a C₁-C₅ a los 15 minutos de reacción en función de la acidez total de los catalizadores determinada por TPD de piridina. C₁-C₅ son formados por craqueo en los sitios ácidos del catalizador y una parte (C₁) por hidrogenólisis sobre la función metálica. Exceptuando el catalizador monometálico de Ir, se puede observar que la actividad de craqueo aumenta con la acidez de los catalizadores. La mayor selectividad a C₁-C₅ mostrada por el catalizador monometálico de Ir puede ser atribuida a su mayor capacidad hidrogenolítica que produce mayor cantidad de metano que el monometálico de Pt.

Es interesante analizar la selectividad a benceno y a productos de apertura de anillo (RO) presentados en la Figura 9. Las selectividades a benceno son comparables en ambos catalizadores monometálicos al igual que la de los catalizadores bimetalicos. Es importante señalar que la formación de benceno a partir de MCP requiere además de la deshidrogenación la reacción de ciclización de la molécula de seis átomos de carbono. Por lo tanto, ambos sitios de reacción son requeridos.

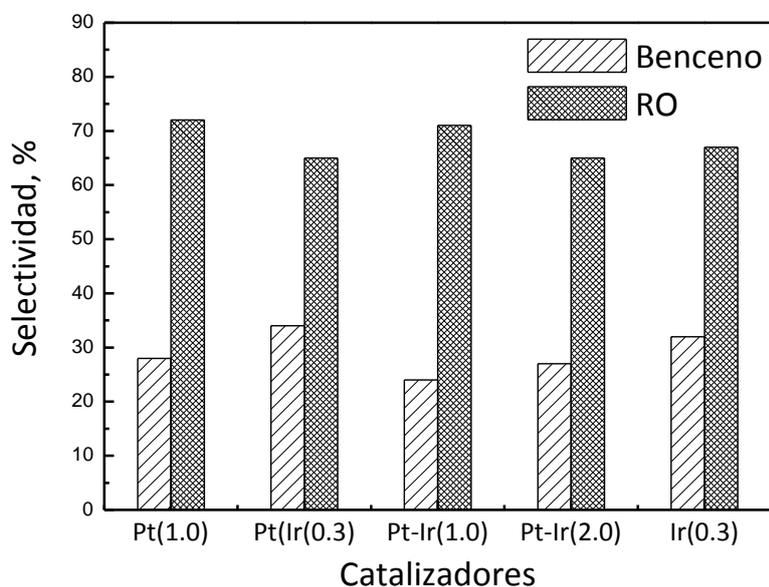


Figura 9: Selectividad a benceno y a RO de los catalizadores Pt-Ir/Al₂O₃. (T_{red}=T_{rxn}= 250 °C) a los 15 minutos de reacción.

La formación de aromáticos en catalizadores de metales nobles soportados fue estudiada por Dees y col. [14]. Ellos fueron capaces de determinar la contribución de sitios metálicos y ácidos de los catalizadores Pt/Al₂O₃, Pt-Co/Al₂O₃ y Pt-Re/Al₂O₃ y encontraron que se formó exclusivamente 2MP y 3MP en los sitios metálicos de los catalizadores, mientras ciclohexano, benceno y n-C₆ requieren de la presencia de ambos sitios, metálicos y ácidos. Luego, en el catalizador de Ir soportado, la reacción puede proceder a través de un mecanismo bifuncional. También se encontró que para el catalizador monometálico de Pt la formación de benceno y n-C₆ está acompañada por la producción de algunos isómeros como 2MP y 3MP, mostrando un camino de reacción complejo donde la hidrogenólisis tiene un rol más importante. Los productos de apertura de anillo (RO) incluyen 2MP, 3MP y n-C₆. Se puede observar en la Figura 9 que la selectividad a productos de RO es prácticamente la misma en todos los catalizadores estudiados. Esto podría ser el resultado de que, en algunos catalizadores es favorecida la formación de 2MP y 3MP, mientras que en otros la formación de n-C₆ (Figura 7). Sin embargo, el catalizador monometálico de Pt presenta la mayor selectividad a productos de apertura del anillo de la serie.

La relación o distribución de los productos de la reacción es muy importante para determinar el mecanismo de reacción. Maire y col. [15] concluyen que la distribución de productos en la reacción de RO depende del mecanismo de reacción. De acuerdo con el *mecanismo no selectivo*, el cual ocurre en partículas pequeñas de metal, se espera obtener la misma probabilidad de romper cualquier enlace cíclico, obteniendo una relación molar n-C₆:2MP:3MP de 2:2:1. Por otro lado, si se da el *mecanismo selectivo*, en el que la ruptura de enlaces endocíclicos sustituidos está prohibida, la relación de estos productos podría ser 0:2:1. Este mecanismo puede proceder en agregados metálicos de mayor tamaño. Un mecanismo alternativo, *parcialmente selectivo*, con una distribución de productos intermedia también puede ser posible.

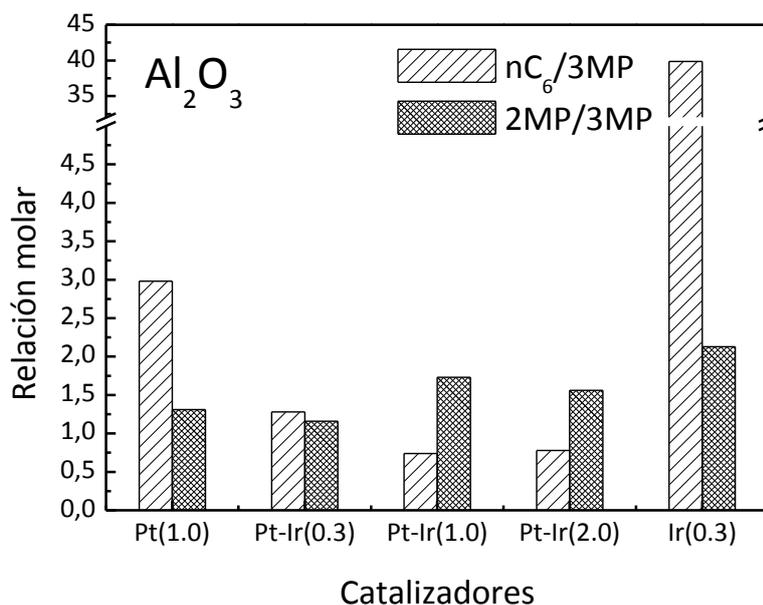


Figura 10: Relación molar n-C₆/3MP y 2MP/3MP a los 15 minutos de reacción.

De acuerdo a los valores de las relaciones de n-C₆/3MP y 2MP/3MP reportados en la Figura 10 se puede concluir que todos los catalizadores bimetálicos incluidos en este estudio muestran un comportamiento intermedio con respecto al mecanismo de reacción, ya que los valores de la relación n-C₆/3MP se encuentran entre 0 y 2. Sin embargo, el mecanismo selectivo se vuelve más importante cuando aumenta la carga de Ir, disminuyendo la relación molar n-C₆/3MP al aumentar el contenido de Ir.

3.9 SRO de Decalina

La decalina utilizada en las reacciones posee un 37.5 % del isómero cis, por lo tanto una relación trans/cis de 1.63. Los valores de conversión y los porcentajes de cis y trans decalina obtenidos luego de 6 horas de reacción de todos los catalizadores soportados en alúmina estudiados en este capítulo se encuentran en la Tabla 6.

Las relaciones trans/cis decalina obtenidas fueron mayores a la relación inicial (1.63), esto puede deberse a la mayor reactividad del isómero cis-decalina [15-17] y a la reacción de isomerización cis/trans [18]. La Cis-decalina es convertida más selectivamente a productos de apertura de anillo que la trans decalina que es convertida principalmente en productos de craqueo [15].

Tabla 6. Conversión y porcentaje de Cis y Trans decalina luego de la reacción de SRO a distintas temperaturas. Condiciones experimentales: P=30 atm, 1360 rpm, 6 h, $V_{dec}=25$ ml, $m_{cat}=1$ g.

Catalizador	Temp., °C	Conversión	Trans Decalina, %	Cis Decalina, %	Trans/Cis
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	300	3.3	83.9	12.8	6.55
	325	4.3	83.6	12.1	6.91
	350	11.3	75.8	12.9	5.88
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	300	3.9	86.1	10.0	8.61
	325	4.4	85.9	9.7	8.86
	350	13.4	75.1	11.5	6.53
Pt-Ir(1.0)/Al ₂ O ₃	300	7.6	82.1	10.3	7.97
	325	9.5	79.6	10.9	7.30
	350	26.9	64.2	8.9	7.21
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	300	7.1	82.5	10.4	7.93
	325	10.1	77.9	12.0	6.49
	350	28.5	61.2	10.3	5.94
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	300	2.7	83.4	13.9	6.00
	325	7.2	84.5	8.3	10.18
	350	15.1	73.1	11.8	6.19

Se puede observar en la Tabla 6 que la conversión de decalina aumenta con el incremento de la carga de Ir y con la temperatura, siendo el catalizador Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃ el más activo de la serie. El aumento de la conversión con la temperatura de reacción es fácilmente justificado teniendo en cuenta que la reacción es irreversible (produce metano entre otros productos que dificulta la reconstrucción de la molécula de decalina), por lo tanto un aumento de la temperatura favorece el aumento de la velocidad de reacción. La mayor actividad con el aumento de la carga metálica está de

acuerdo con los resultados ya reportados en este capítulo (HCP, Apertura de MCP, DCH, In-C₅) y con las medidas de acidez.

Los productos de la reacción de decalina fueron clasificados considerando el criterio utilizado por Santikunaporn y col. [15] y Chandra Mouli y col. [19], mencionados en el Capítulo 3 (Productos de craqueo (C₁-C₉), Productos de apertura del anillo (RO) C₁₀, Productos de contracción del anillo (RC), productos deshidrogenados pesados (DH)).

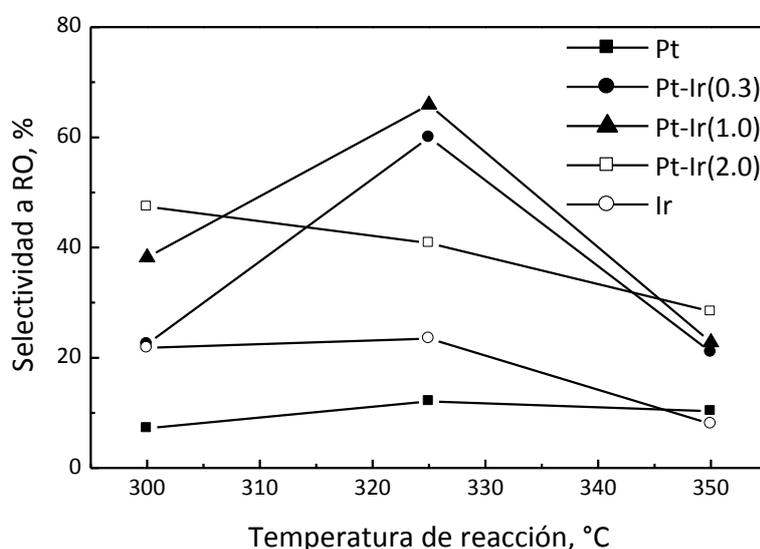


Figura 11. Selectividad a productos de apertura del anillo (RO) en función de la temperatura a las 6 horas de reacción.

La Figura 11 presenta la selectividad a productos de apertura del anillo (RO) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores estudiados. Se puede observar que el catalizador con la menor actividad hidrogenolítica (monometálico de Pt, Tabla 3) es el único que incrementa, aunque ligeramente, la selectividad a productos de RO con la temperatura, mientras que el resto de los catalizadores, excepto Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃, presentan un valor óptimo a 325 °C (inclusive el monometálico de Ir pero menos marcado). A fin de analizar la presencia del máximo

de RO en función de la temperatura de reacción es necesario considerar la selectividad a los otros productos de reacción. Las Figuras 12, 13 y 14 presentan los valores de selectividad a productos de deshidrogenación (DH), productos de craqueo (PC) y productos de contracción del anillo (RC) en función de la temperatura a las 6 horas de reacción, respectivamente.

La reacción de deshidrogenación que produce entre otros compuestos naftaleno es reversible y endotérmica, por lo tanto un aumento de la temperatura de reacción la favorece [10]. La formación de naftaleno es indeseable [20]. De acuerdo a las leyes de la termodinámica es esperable un aumento en la selectividad a productos deshidrogenados con el aumento de la temperatura de reacción. Esto ocurre con la mayoría de los catalizadores, excepto con los catalizadores Pt-Ir(0.3) y Pt-Ir(1.0) donde se observa un mínimo en la selectividad a productos DH a 325 °C. Estos catalizadores mostraron la máxima selectividad a productos de RO (Figura 10) a 325 °C.

La selectividad a productos de craqueo debería aumentar con la temperatura de reacción dado que las reacciones de craqueo poseen una alta energía de activación [10]. Sin embargo, los resultados experimentales muestran una fuerte disminución del craqueo con la temperatura en el catalizador monometálico de Ir y en el bimetálico Pt-Ir(0.3)/Al₂O₃ mientras que los otros catalizadores presentan una pequeña variación.

La reacción de contracción del anillo es catalizada por los sitios ácidos del catalizador. Debería formar anillos de cinco átomos de carbono, los cuales debido a la tensión de los enlaces C-C serían más fáciles de romper formado los productos deseados. Estos productos serían intermedios, por lo tanto, los catalizadores más activos deberían producir baja cantidad de ellos. Su evolución con la temperatura de reacción es compleja dado que por un lado, un aumento de la temperatura de reacción los favorece, por otro lado es favorecida la transformación de estos productos intermedios en otros compuestos. No obstante, puede observarse en la Figura 14 que a 350 °C (mayor temperatura de reacción estudiada) los catalizadores que mayor selectividad a productos de contracción del anillo producen son los bimetálicos Pt-Ir(1.0) y Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃ que son los de mayor acidez total (Tabla 2).

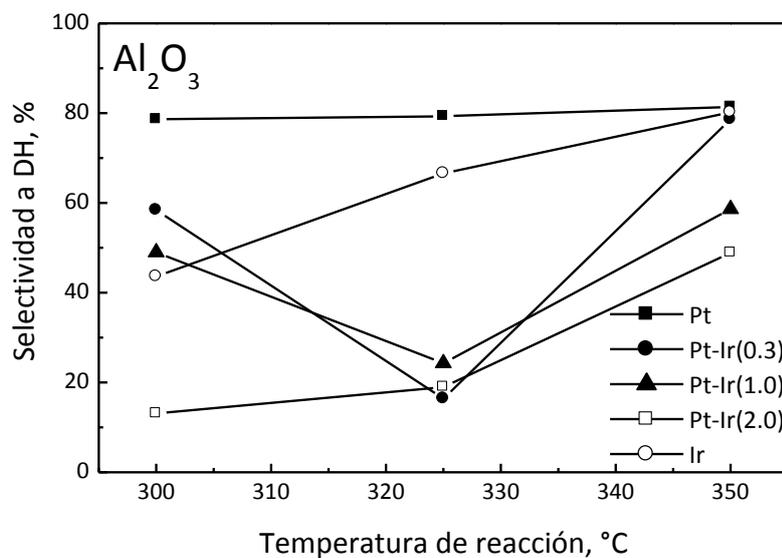


Figura 12. Selectividad a productos de deshidrogenación (DH) en función de la temperatura a las 6 horas de reacción.

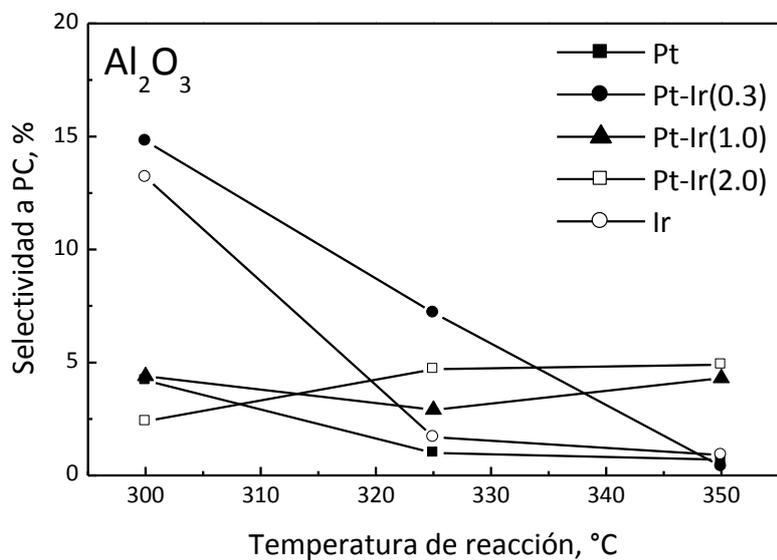


Figura 13. Selectividad a productos de craqueo (PC) en función de la temperatura a las 6 horas de reacción.

Del análisis de las Figuras 11 – 14 puede concluirse que a altas temperaturas de reacción se favorecen las reacciones de deshidrogenación, la selectividad a productos de craqueo que debería aumentar con la temperatura no ocurre como era esperable posiblemente porque antes ocurre la reacción de deshidrogenación formado compuestos constituidos por anillos aromáticos que son más estables termodinámicamente. La selectividad a productos de apertura del anillo tiene un máximo a 325 °C debido a que a altas temperaturas se favorecen las reacciones de deshidrogenación. La mejor selectividad a productos de RO se obtuvo con el catalizador Pt-Ir(1.0)/Al₂O₃ que fue el catalizador que mostró la mayor relación CP/CH de los catalizadores bimetálicos.

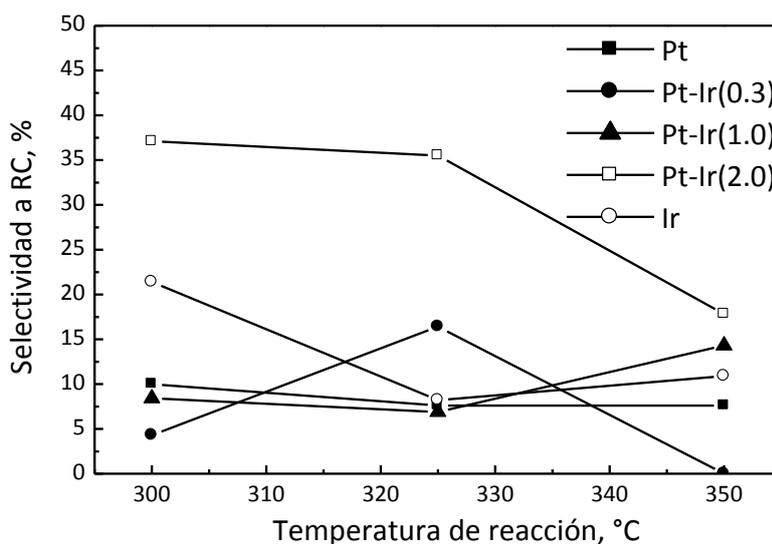


Figura 14. Selectividad a productos de contracción del anillo (RC) en función de la temperatura a las 6 horas de reacción.

4. Conclusiones

De acuerdo a los resultados de reducción a temperatura programada se encontró que los catalizadores de Pt-Ir soportados sobre alúmina preparados por la técnica de coimpregnación poseen una fuerte interacción Pt-Ir y sólo una débil

interacción de metal-soporte debido a la baja temperatura de reducción observada en los catalizadores bimetálicos.

La acidez del catalizador depende de la carga de metal. Se encontró que el aumento de la carga de metálica produce un leve aumento de la acidez y de la fuerza ácida.

Las reacciones de deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano mostraron que los catalizadores soportados de alúmina eran activos, en ambas reacciones. Se observó un aumento de la actividad con la carga metálica. El catalizador con mayor relación CP/CH (reacción demandante /no demandante) fue el Pt-Ir(1.0)/Al₂O₃ indicando que existe una relación óptima que favorece más la hidrogenólisis que la deshidrogenación.

La reacción de isomerización de n-pentano mostró una relación directa entre conversión y la selectividad a propano con la acidez total de los catalizadores determinada por TPD de piridina. Sin embargo, la selectividad a isómeros de C₅ disminuyó con el aumento de la acidez total probablemente debido a la formación de sitios ácidos fuertes que favorecen el craqueo en lugar de la isomerización.

En la apertura del anillo de metilciclopentano los valores de n-C₆/3MP y 2MP/3MP mostraron que la reacción ocurre a través de un mecanismo denominado en la bibliografía intermedio o parcialmente selectivo. El mecanismo selectivo se favorece por un aumento de la carga metálica, posiblemente debido a un aumento en el tamaño de los ensambles metálicos.

La actividad en la apertura de decalina aumentó con la carga de metal y la temperatura de reacción. El catalizador que mostró mejor selectividad a los productos deseados (es decir de apertura de anillo) fue el Pt-Ir(1.0)/Al₂O₃.

5. Bibliografía

- [1] V.A. Mazzieri, J.M. Grau, J.C. Yori, C.R. Vera, C.L. Pieck, Appl. Catal. A 354 (2009) 161.
- [2] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, J.M. Grau, P. Reyes, J.M. Parera, Appl. Catal. A 269 (2004) 91.

- [3] C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot P, *Appl. Catal. A* 275 (2004) 25.
- [4] B.H. Isaac, E.E. Petersen, *J. Catal.* 85 (1984).
- [5] B.C. Gates; J.R. Katzer; A.G.C. Schuit, *Chem. Catal. Processes*; McGraw-Hill: New York, (1979).
- [6] V.M. Benitez, M. Boutzeloit, A. Mazzieri, C. Especel, F. Epron, C.R. Vera, P. Marécot, C.L. Pieck, *Appl. Catal. A* 319 (2007) 210.
- [7] L.I. Ali LI, A.A. Ali, S.M. Aboul-Fotouh, A.K. Aboul-Gheit, *Appl. Catal. A* 177 (1999) 99.
- [8] S. Capula Colindres, J.R. Vargas García, J.A. Toledo Antonio, C. Angeles Chavez, *J. Alloys and Compounds* 483 (2009) 406.
- [9] G.B. McVicker, P.J. Collins, J.J Ziemiak, *J. Catal.* 74 (1982) 156.
- [10] J.M. Parera, N.S. Fígoli, *Reactions in the commercial reformer*, in *Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology*, ed by Antos GJ, Aitani AM and Parera JM. Marcel Dekker Inc., New York Cap 3 (1995) 45.
- [11] B.H. Davis BH, *Catal. Today* 53 (1999) 443-516.
- [12] S.M. Augustine, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 116 (1989) 184.
- [13] S.M. Agustine, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 106 (1987) 417.
- [14] M.J. Dees, M.H.B. Bol, V. Ponec, *Appl. Catal.* 64 (1990) 279.
- [15] G. Maire, G. Plouidy, J.C. Prudhomme, F.G. Gault, *J. Catal.* 4 (1965) 556.
- [16] M. Santikunaporn, J.E. Herrera, S. Jongpatiwut, D.E. Resasco, W.E. Alvarez, E.L. Sughrue, *J. Catal.* 228 (2004) 100.
- [17] E.F. Sousa-Aguiar, C.J.A. Mota, M.L. Valle Murta, M. Pinhel da Silva, D. Forte da Silva, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 104 (1996) 267.
- [18] R.C. Schucker, *J. Chem. Eng. Data* 26 (1981) 239.
- [19] K. Chandra Mouli, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 304 (2009) 77.
- [20] K. Chandra Mouli, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, Z. Ring, *Appl. Catal. A* 321 (2007) 17.

Capítulo 5

Catalizadores soportados en Titania

Catalizadores soportados en Titania

En este Capítulo se presenta el estudio de los catalizadores soportados en titanio en la reacción de apertura del anillo de decalina. Se muestran los resultados experimentales de los catalizadores monometálicos de Pt e Ir y de los catalizadores bimetálicos de Pt-Ir caracterizados por diversas técnicas y reacciones test. En todos los casos la concentración de Pt se mantuvo constante (1 % en peso) mientras que la carga de Ir se varió de modo de estudiar su influencia sobre las propiedades del catalizador de Pt.

1. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon de acuerdo a la técnica descrita en el Capítulo 3 siendo activados por calcinación luego de su impregnación a 500 °C y reducidos a 450 °C. Los catalizadores preparados fueron los siguientes:

Pt(1.0)/TiO₂

Pt-Ir(0.3)/TiO₂

Pt-Ir(1.0)/TiO₂

Pt-Ir(2.0)/TiO₂

Ir(0.3)/TiO₂

Como se mencionó anteriormente los catalizadores monometálicos y el catalizador Pt-Ir(2.0)/TiO₂ fueron también activados por calcinación a 400 °C y

reducidos a 300 °C.

2. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron por las siguientes técnicas ya descritas en el capítulo 3, Experimental:

- # Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES).
- # Determinación del contenido de Cloro por Espectrofotometría.
- # Reducción a Temperatura Programada (TPR).
- # Microscopía de Transmisión electrónica (TEM)
- # Quimisorción de CO.
- # Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD-piridina).

Las reacciones Test utilizadas para evaluar los catalizadores se mencionan a continuación siendo las condiciones experimentales descritas en el Capítulo 3:

- # Deshidrogenación de ciclohexano (DHC).
- # Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP).
- # Isomerización de n-pentano (In-C₅).
- # Reacción de Apertura de Metilciclopentano (MCP).
- # Reacción de Apertura selectiva de decalina (SRO).

3. Resultados y Discusión

3.1. Contenido metálico y de cloro

El análisis químico de los catalizadores realizado por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivo (ICP-OES) para el contenido metálico y Espectrofotometría por el método del tiocianato de mercurio para el contenido de

cloro mostraron que los porcentajes experimentales de los contenidos metálicos y de cloro de cada muestra eran similares a los teóricamente esperados como puede observarse en la Tabla 1.

Tabla 1: Porcentaje másico de Pt e Ir determinado por ICP-OES y porcentaje de Cl de los catalizadores soportados en TiO₂.

Catalizador	Porcentaje de Pt	Porcentaje de Ir	Porcentaje de Cl
Pt(1.0)/TiO ₂	0.95	-	0.89
Pt-Ir(0.3)/TiO ₂	0.95	0.22	0.91
Pt-Ir(1.0)/TiO ₂	0.92	0.95	0.89
Pt-Ir(2.0)/TiO ₂	0.99	1.84	0.90
Ir(0.3)/TiO ₂	-	0.28	0.88

3.2. Caracterización del soporte por Difracción de rayos X

La TiO₂ presenta tres fases cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica) (Figura 1). De acuerdo a la regla electrostática de valencia, cada átomo de Oxígeno es compartido por tres octaedros. Para el rutilo cada octaedro tiene dos lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres y en la anatasa cuatro los lados compartidos por octaedros [1]. Por lo anterior, el rutilo es la forma más estable de la TiO₂, por ello muchos compuestos cristalizan presentando estos dos tipos de estructuras, mientras que muy pocos ejemplos se conocen de materiales que presentan estructuras anatasa y brookita. Con el fin de determinar que fases cristalinas presenta la TiO₂ preparada y como influye la temperatura de calcinación se realizaron experiencias de difracción de rayos X.

En la Figura 2 se muestran los resultados de los análisis de difracción de rayos X realizados a la TiO₂ tratada a distintas temperaturas de calcinación. Las muestras calcinadas a 300 °C y 500 °C corresponden a la TiO₂ sintetizado en laboratorio,

mientras que la muestra calcinada a 600 °C corresponde a la TiO₂ comercial obtenido de bibliografía [2].

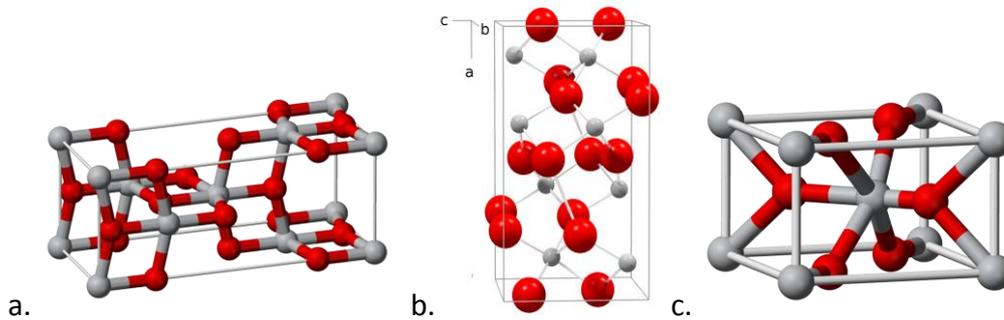


Figura 1. Estructuras cristalinas de TiO₂. a. Anatasa. b. Brookita c. Rutilo
 (Rojo: Titanio, Gris: Oxígeno)

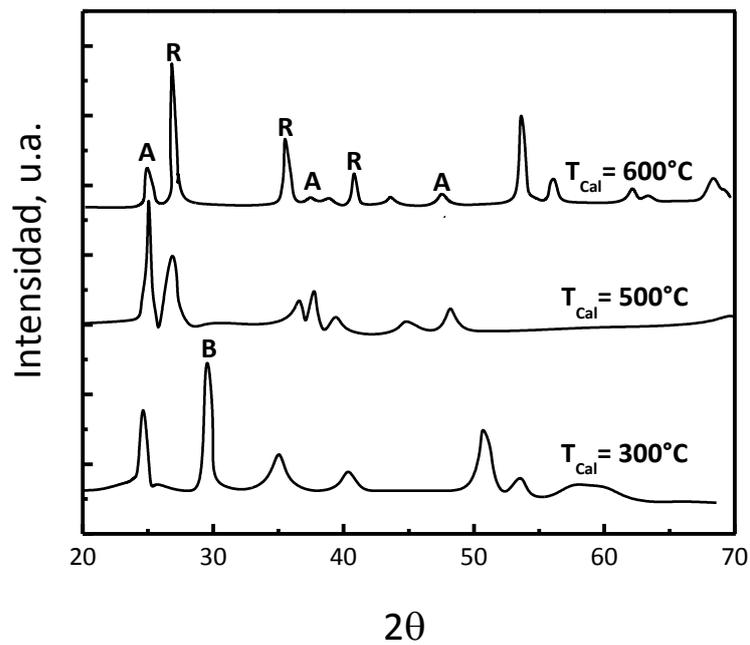


Figura 2. Perfiles de difracción de TiO₂ calcinada a diferentes temperaturas, donde **A:** Anatasa (ficha: 21-1272), **B:** Brookita (ficha: 29-1360), **R:** Rutilo (ficha: 21-1276)

Se puede observar en la muestra calcinada a 300 °C un pico de difracción débil a $\theta=25^\circ$ asociada a la fase anatasa y un pico de mayor intensidad a 30° correspondiente

a la fase brookita. En la muestra calcinada a 500 °C aparece un pico de difracción correspondiente a la fase rutilo a 27° mientras que no se observan picos debido a la fase brookita. El espectro de la muestra calcinada a 600 °C corresponde a una muestra comercial donde se puede observar que coexisten todas las fases conocidas de la TiO₂ (rutilo, anatasa y brookita). De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X la muestra calcinada a 500 °C presentó mayoritariamente fase anatasa.

3.3. Determinación de la superficie específica del soporte

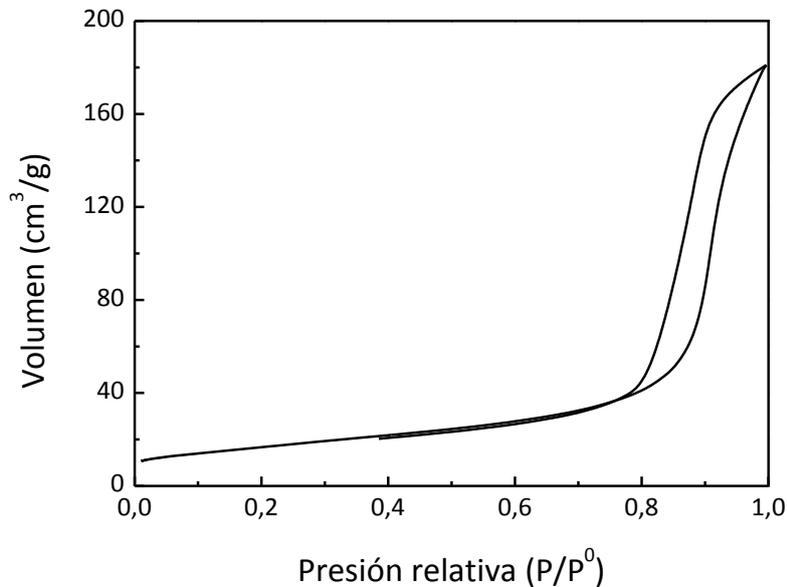


Figura 3. Isotherma de adsorción de TiO₂

La superficie específica y distribución de radio de poro del soporte calcinado a 500 °C fue determinado usando el método BET descrito en el Capítulo 3. Se puede observar en la Figura 3 que la TiO₂ presenta una típica isoterma de adsorción tipo IV, que se asigna a materiales mesoporosos con poros de diámetro en el rango de 2-50 nm; con histéresis tipo HI, la cual corresponde a materiales porosos que consisten en

aglomerados compactos de forma regular y distribución de tamaño de poros estrecha. Se determinó que la superficie específica es de $60 \text{ m}^2/\text{g}$ y su radio medio de poro es de 75 \AA con una distribución gaussiana siendo su volumen de poros $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Figura 4).

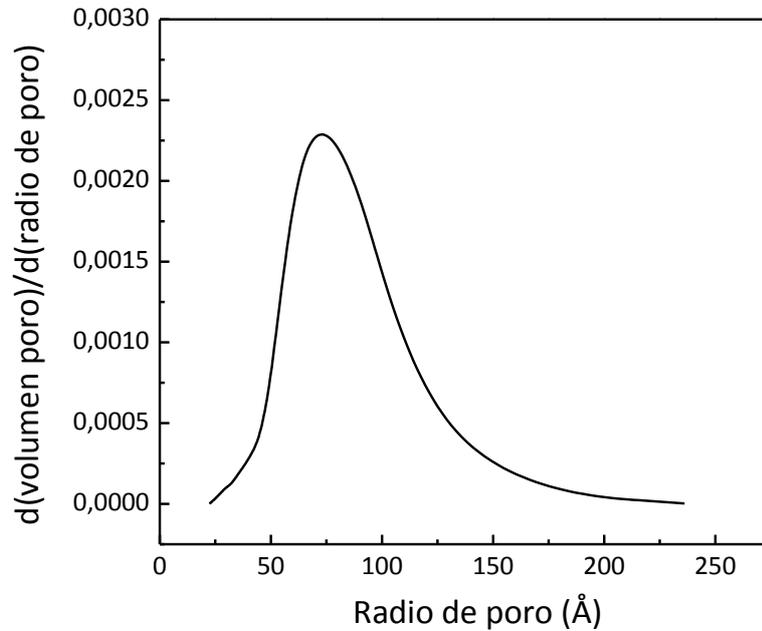


Figura 4. Distribución del radio medio de poro de TiO_2

3.4. Caracterización por TPR

La Figura 5 presenta los perfiles de reducción a temperatura programada de los catalizadores mono y bimetálicos soportados en TiO_2 . Se puede observar que el catalizador monometálicos de Pt presenta un pico de reducción centrado a $215 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el monometálico de Ir se encuentra centrado a $255 \text{ }^\circ\text{C}$. El consumo de H_2 indica que el 100 % del Ir(IV) y el 100 % de Pt(IV) se reducen al estado metálico.

Los catalizadores bimetálicos de Pt-Ir(0.3)/ TiO_2 y Pt-Ir(1.0)/ TiO_2 presentan un gran pico de reducción entre $170 - 190 \text{ }^\circ\text{C}$ y una zona de reducción muy amplia a mayor temperatura ($300-600 \text{ }^\circ\text{C}$). Los picos de reducción a baja temperatura podrían ser debidos a la presencia de ensambles Pt-Ir, mientras que la zona más ancha a mayor temperatura de reducción puede ser atribuida a la reducción del soporte [3]. El

catalizador Pt-Ir(2.0)/TiO₂ tiene dos picos de reducción: el primer pico a 205 °C podría ser adjudicado a los ensambles de Pt-Ir ricos en Pt y el segundo pico a 291 °C podría corresponder a la reducción los ensambles Pt-Ir ricos en Ir o a las especies de Ir segregadas [3]. Es importante señalar que los catalizadores bimetálicos presentan un gran pico de reducción a una temperatura menor que los catalizadores monometálicos. Esto indicaría la formación de grandes cristales o partículas de Pt e Ir con baja interacción con el soporte debido a que se reducen a menor temperatura. El consumo de hidrógeno mostró que el 100 % del Pt(IV) y el Ir(IV) se reducen a Pt° e Ir°, respectivamente. Además, que parte del soporte se reduce.

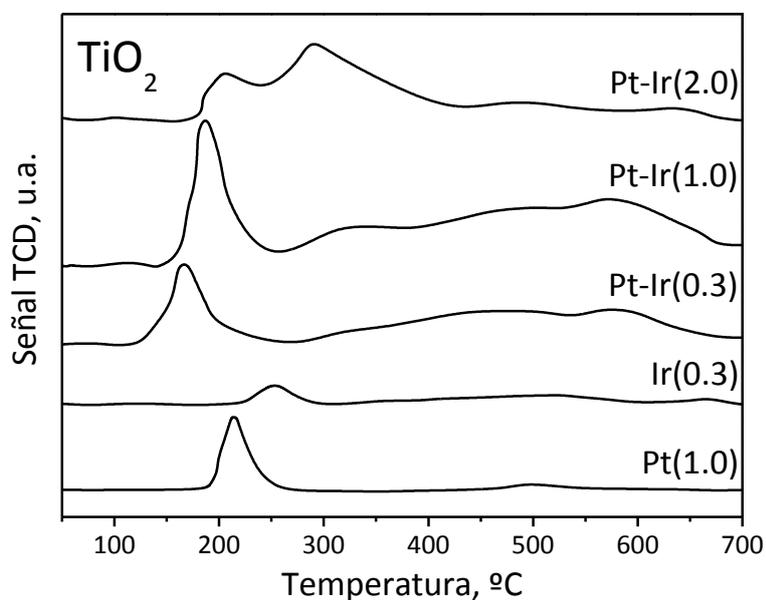


Figura 5. Perfiles de TPR de catalizadores Pt-Ir(x)/TiO₂.

3.5. Caracterización por TPD de Piridina

La técnica de Desorción a Temperatura Programada de piridina nos da información sobre la acidez del soporte y la distribución de la fuerza ácida. El área bajo la curva de desorción es proporcional a la acidez total.

Tabla 2. Áreas de TPD de Piridina normalizadas de los catalizadores de Pt-Ir(x)/TiO₂

Catalizador	Área relativa de TPD de Piridina
Pt(1.0)/TiO ₂	1.00
Pt-Ir(0.3)/TiO ₂	0.86
Pt-Ir(1.0)/TiO ₂	0.81
Pt-Ir(2.0)/TiO ₂	0.82
Ir(0.3)/TiO ₂	0.89

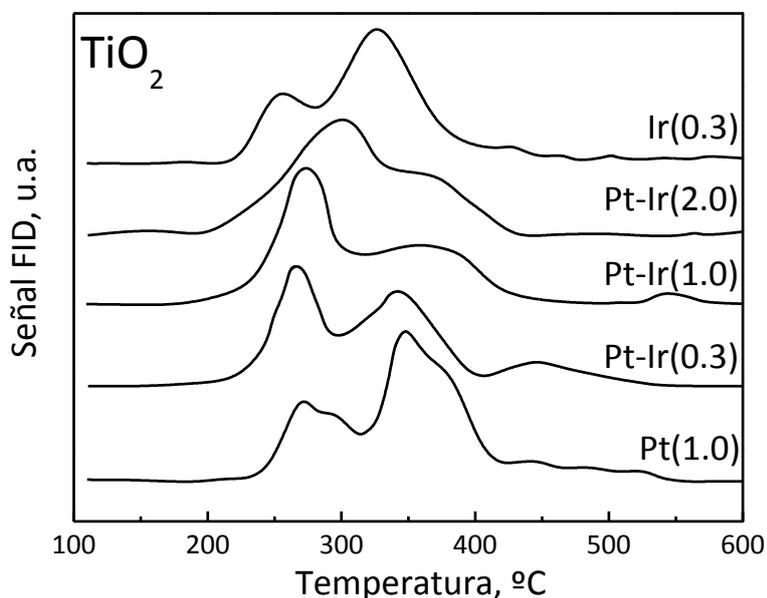


Figura 6. Perfiles de TPD de catalizadores Pt-Ir/TiO₂.

Los valores relativos de acidez total se encuentran referidos al catalizador monometálico Pt/TiO₂ y se muestran en la Tabla 2. Se puede observar que el catalizador monometálico de Pt posee mayor acidez total que el catalizador monometálico de Ir. Además, se observa que la acidez de los catalizadores bimetalicos Pt-Ir/TiO₂ disminuye con el aumento del contenido de Ir. Teniendo en cuenta la acidez característica de los óxidos de Ir, el aparente comportamiento anómalo de la acidez total encontrado en la TiO₂ puede deberse al bloqueo parcial de los sitios ácidos como

consecuencia de la migración de las especies TiO_x ($x < 2$) durante el proceso de reducción del catalizador [3].

En la Figura 6 se muestran los perfiles de TPD de Piridina, en los que se observa la fuerza de los sitios ácidos presentes en esta serie de catalizadores. En todos los catalizadores se distinguen dos zonas de desorción de piridina atribuidas a sitios de diferente fuerza ácida.

3.6. Caracterización por HCP y DCH

La Tabla 3 muestra los valores de conversión obtenidos en las reacciones de deshidrogenación de ciclohexano (DCH) e hidrogenólisis de ciclopentano (HCP) de los catalizadores previamente activados por calcinación a 500 °C. La DCH procede con 100% de selectividad a benceno y no se observa desactivación del catalizador. Por lo tanto, los valores de conversión reportados son promedios de una hora de reacción (12 puntos). Por otro lado, la actividad en la reacción de HCP cae rápidamente durante la corrida por una inevitable deposición de coque, por lo que la conversión que se muestra en la Tabla 3 es la que se encontró luego de 5 minutos de reacción.

Tabla 3. Valores de conversión de ciclopentano (HCP) y ciclohexano (DCH) de los catalizadores de Pt-Ir(x)/TiO₂ activados por calcinación a 500 °C y reducidos a 450 °C. Temperatura de reacción y reducción previa 300 °C.

Catalizador	Conversión CP, %	Conversión CH, %	CP/CH
Pt(1.0)/TiO ₂	8.1	17.7	0.46
Pt-Ir(0.3)/TiO ₂	44.8	35.1	1.28
Pt-Ir(1.0)/TiO ₂	79.0	40.4	1.96
Pt-Ir(2.0)/TiO ₂	92.0	44.1	2.09
Ir(0.3)/TiO ₂	26.3	12.7	2.07

Como se ha señalado en capítulos anteriores la DCH es una reacción no demandante (insensible a la estructura) por lo que los detalles morfológicos de la fase metálica no tienen mayor influencia. Como se muestra en la Tabla 3 la actividad deshidrogenante del catalizador monometálico de Pt es mayor que la del monometálico de Ir. La mejor performance del catalizador de Pt era de esperar, ya que es conocido que este metal es más activo para la deshidrogenación que el Ir [4-7]. Además la carga metálica del catalizador monometálico de Ir es menor, por lo tanto si poseen similares valores de dispersión metálica, la cantidad de átomos superficiales es menor

Los resultados obtenidos están de acuerdo con los reportados por Capula Colindres y col. [6] quienes estudiaron catalizadores de Pt-Ir soportado en TiO_2 , y encontraron que los catalizadores bimetalicos de Pt-Ir son claramente más activos que los monometálicos, y la actividad aumenta al aumentar el contenido de Ir. Esto podría ser debido simplemente al aumento de la carga metálica total dado que el Ir posee actividad deshidrogenante.

La hidrogenólisis es conocida por ser una reacción sensible o demandante a la estructura. Los cristales de gran tamaño poseen mayor actividad hidrogenolítica que los cristales de menor tamaño [8]. Es sabido que el Ir tiene mayor actividad hidrogenolítica que el Pt [9] y también que los ensambles bimetalicos Pt-Ir son mucho más activos que estos metales por separado [4].

La Tabla 3 muestra que al aumentar el contenido de Ir aumenta la conversión en la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano. La actividad del catalizador monometálico de Ir es mayor que la del monometálico de Pt [9] como era de esperar, aún cuando la carga de Pt es mayor.

Los valores de la relación CP/CH (parámetro de reacción demandante/no demandante) presentados en la Tabla 3 muestran que los catalizadores monometálicos de Pt e Ir poseen una relación CP/CH que está de acuerdo a sus actividades intrínsecas, es decir el Pt tiene mayor capacidad deshidrogenante y menor actividad hidrogenolítica que el Ir. En el caso de los catalizadores bimetalicos la mayor

relación CP/CH se obtiene con el catalizador con una relación Ir/Pt=2. Sin embargo, es remarcable que en el catalizador con una relación Ir/Pt=1, la relación CP/CH es ligeramente inferior.

La Tabla 4 presenta también los valores de conversión de ciclopentano y de ciclohexano obtenidos en las mismas condiciones de reacción que los reportados en la Tabla 3 pero los catalizadores fueron activados por calcinación a 400 °C y reducción a 300 °C.

Como se observa en la Tabla 4, los catalizadores calcinados a 400 °C y reducidos a 300 °C, es decir a menor temperatura, presentan mayor actividad deshidrogenante e hidrogenolítica que los activados por calcinación a 500 °C y reducción a 450 °C. Esto puede explicarse considerando, que a mayor temperatura durante la etapa de activación de los catalizadores, las especies TiO_x migran sobre la superficie metálica bloqueando los sitios metálicos activos, por lo tanto a menor temperatura hay mayor cantidad de especies activas sobre la superficie, ocasionando una mayor actividad. Además como se verá más adelante las altas temperaturas favorecen la formación de interacciones fuertes entre metal y soporte (SMSI).

Tabla 4. Valores de conversión de ciclopentano (HCP) y ciclohexano (DCH) de los catalizadores de Pt-Ir(x)/TiO₂ activados por calcinación a 400 °C y reducidos a 300 °C. Temperatura de reacción y reducción previa 300 °C.

Catalizador	Conversión CP, %	Conversión CH, %	CP/CH
Pt(1.0)/TiO ₂	8.9	55.6	0.16
Pt-Ir(2.0)/TiO ₂	70.6	30.7	2.30
Ir(0.3)/TiO ₂	38.1	17.2	2.22

Nótese que la relación CP/CH es mayor en el catalizador Pt-Ir(2.0) activado a 400 °C que la del activado a 500 °C, lo cual está de acuerdo con la hipótesis de la

migración de las especies de TiO_x y el carácter demandante – no demandante de las reacciones de hidrogenólisis y deshidrogenación.

Con el fin de estudiar la influencia de la temperatura de reducción durante la preparación de los catalizadores, se realizaron distintas experiencias variando la temperatura de reducción. La Tabla 5 muestra la conversión de ciclopentano y ciclohexano para el catalizador Pt-Ir(1.0)/ TiO_2 activado a tres temperaturas de reducción diferentes (300, 400 y 500 °C). De acuerdo a los resultados TPR (Figura 5) se espera que todo el Pt e Ir sean reducidos a sus estados metálicos a esa temperatura de reducción. Solo el catalizador Pt-Ir(2.0)/ TiO_2 presenta un pico de reducción a 292 °C que se extiende a mayores temperatura atribuido a la reducción de especies de Pt e Ir. Sin embargo, debe considerarse que la reducción previa a la reacción se realiza por un periodo de 2 horas mientras que el TPR es un proceso dinámico. Por lo tanto, se espera que todo el Pt y el Ir se reduzcan al estado metálico durante el tratamiento previo.

Tabla 5. Valores promedios de conversión de ciclohexano, conversión de ciclopentano a los 5 minutos de reacción, quimisorción de hidrógeno, y tamaño promedio de partícula determinado por TEM para el Catalizador Pt-Ir(1.0)/ TiO_2 reducido a 300, 400 y 500 ° C.

Experiencia	Temperatura de Reducción, °C		
	300	400	500
Deshidrogenación Ciclohexano (conversión, %)	40.4	32.4	18.4
Hidrogenólisis Ciclopentano (conversión, %)	79.0	52.4	11.7
Quimisorción de Hidrógeno (H/M, %)	40	40	16
Diámetro promedio de partícula (nm, de H/M)	2.0	2.0	5.3
Diámetro promedio de partícula (nm, de TEM)	1.6	2.3	2.3

Se puede observar que tanto la actividad hidrogenolítica como la deshidrogenante disminuyen al aumentar la temperatura de reducción para este catalizador soportado en TiO_2 , siendo la actividad hidrogenolítica la más afectada por ser una reacción demandante. Por otro lado, también se observa una disminución de la accesibilidad metálica (es decir, menor capacidad de quimisorber H_2) con el aumento

de la temperatura de reducción. Nótese que entre 300 y 400 °C no se produce una reducción de la capacidad de quimisorber H_2 . Sin embargo, a 500 °C se produce una drástica disminución.

Este comportamiento observado con el tratamiento de reducción en los catalizadores soportados en TiO_2 podría ser explicado por tres fenómenos que se producirían por efecto de la temperatura de reducción: a) migración de las especies de la TiO_x ($x < 2$) [10-15], b) interacción fuerte metal soporte (SMSI, strong metal support interaction) o c) sinterización de la fase metálica.

El fenómeno de la migración de las partículas de TiO_x implica que se produce una reducción parcial de los óxidos de titania los cuales migran hacia los sitios de Pt e Ir. Esto podría crear nuevos sitios activos en la interfaz Pt- TiO_2 y podría también destruir parcialmente los ensambles Pt-Ir responsables de la actividad hidrogenolítica y deshidrogenante [15]. Poondi y col. [14] afirman que la ruptura de enlaces C-C es suprimida por la destrucción de los ensambles de átomos de Pt debido a que alta temperatura de reducción se produce la migración de las especies TiO_x hacia la superficie de Pt.

Por otro lado, Tauster y col. [16] han reportado que las propiedades electrónicas de los metales nobles pueden ser fuertemente afectadas por la interacción con la superficie de TiO_2 , siendo esta interacción favorecida por tratamientos a alta temperatura. Encontraron que las propiedades químicas se ven drásticamente afectadas por esta interacción, concluyendo que al aumentar la temperatura de reducción de los catalizadores de metales nobles soportados en TiO_2 disminuyen la adsorción y la dispersión de los mismos, debido a la formación de un enlace metal noble-cationes o átomos Ti, involucrando la formación de compuestos intermetálicos por la superposición de orbitales "d" ocupados del catión del metal noble con orbitales "d" vacantes de Ti^{+4} . Burch [17] distinguió interacciones débiles, medias y fuertes (WMSI, MMSI y SMSI). Las interacciones de Van der Waals juegan un rol en WMSI, los metales en los canales de zeolitas pueden ser denominadas como MMSI mientras SMSI (strong metal support interaction) podrían ocurrir en metales soportados sobre óxidos reducibles [16]. Las SMSI pueden ser creadas luego de una

reducción a temperaturas mayores de 477 °C. Los cambios en las propiedades catalíticas de estos catalizadores pueden ser causados por sus interacciones electrónicas con los sitios metálicos (SMSI) o por la creación de sitios activos de mezcla metal-Ti (sinergia) [17]. Los efectos sinérgicos son aumentados por la movilidad de parte de las especies reducidas de TiO_x que pueden migrar hacia las partículas metálicas y así crear más sitios de interfaz metal-soporte. En conjunto, las interacciones fuertes metal soporte aparecen aparentemente como dos fenómenos diferentes: por un lado la decoración del metal por el soporte móvil suboxidado luego de reducción a alta temperatura. Esto disminuye la accesibilidad de la superficie metálica y en consecuencia la capacidad de adsorción de H_2 y de CO como así también la actividad catalítica en reacciones de hidrocarburos. Por el otro lado, los catalizadores metálicos pueden formar compuestos intermetálicos con el soporte reducido.

Otra posible explicación de la baja actividad metálica podría ser consecuencia de la sinterización del Pt e Ir durante los tratamientos a alta temperatura.

3.7. Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se realizaron experimentos de TEM a fin de analizar la influencia de la temperatura de reducción sobre el tamaño de partículas, de modo de verificar la hipótesis de la migración de la TiO_x ($x < 2$) o la sinterización. En la Tabla 5 puede observarse la accesibilidad y el diámetro promedio de partícula del catalizador Pt-Ir(1.0)/ TiO_2 activado a tres temperaturas de reducción.

El tamaño promedio de las partículas fue determinado midiendo al menos 140 partículas de cada muestra analizada, de al menos 5 microfotografías usando la formula:

$$d = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

Donde:

d_i = diámetro de la partícula i

n_i = Fracción relativa de las partículas de tamaño i.

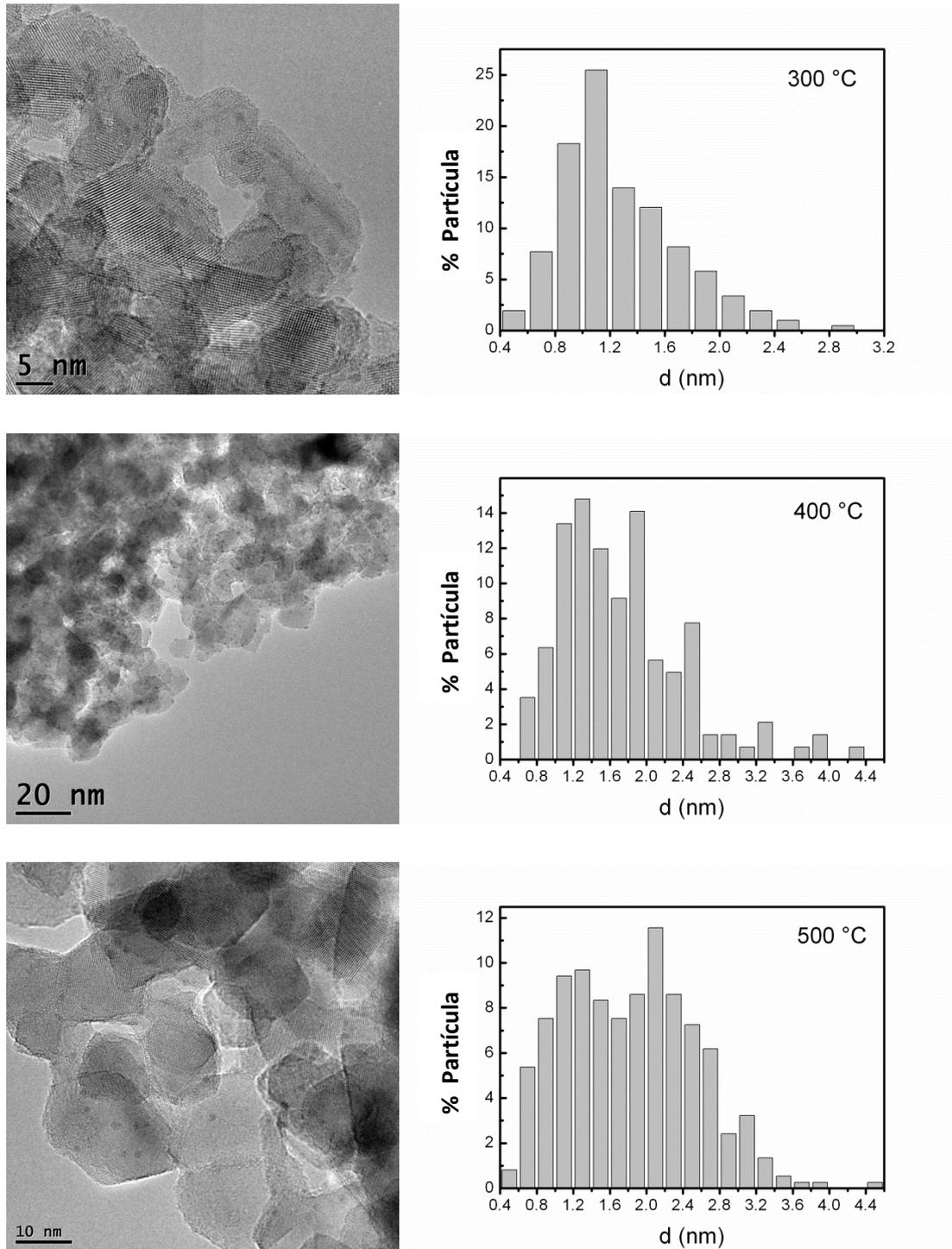


Figura 7. Imágenes representativas de TEM y distribución del tamaño de partícula del Catalizador Pt-Ir(1.0)/TiO₂.

La Figura 7 representa imágenes de TEM de catalizadores Pt-Ir(1.0)/TiO₂, como así también, la correspondiente distribución del tamaño de partícula obtenida para las

tres temperaturas de reducción. Las observaciones de las tres muestras de TEM conducen a resultados similares. Se observan dos tipos de poblaciones metálicas: (i) partículas de Pt bien dispersas en TiO_2 , de tamaño del orden de 1 nm, (ii) partículas de Ir en ciertos cristales de TiO_2 . Estos agregados de partículas de Ir pueden ser numerosos y/o de partículas de gran tamaño en el caso de la muestra tratada a 500 °C.

El histograma y el tamaño promedio de partículas (Tabla 4) muestra que al aumentar la temperatura de tratamiento de 300 °C a 400 °C se producen grandes cambios en el tamaño de partículas. Sin embargo, un mayor aumento de temperatura no modifica el tamaño promedio de partícula.

El tamaño de partícula fue también calculado de la relación H/Pt utilizando la ecuación propuesta por White [18] siendo los valores reportados en la Tabla 4. La muestra tratada a 500 °C muestra grandes diferencias entre el tamaño de partícula calculado por TEM y la relación H/Pt debido a la migración de las partículas de TiO_x ($x < 2$).

Considerando los resultados reportados en la Tabla 5 y la Figura 7, se puede concluir que la migración de las partículas de TiO_x ($x < 2$) ocurre a alta temperatura.

3.8. Caracterización por isomerización de n-pentano (In-C₅)

La Figura 8 presenta la evolución de la conversión de n-C₅ en función del tiempo para los catalizadores Pt-Ir/ TiO_2 . Se puede observar que la actividad (conversión) disminuye con el tiempo de reacción debido a la formación y acumulación progresiva de coque [19]. De acuerdo a los valores de acidez reportados en la Tabla 2, el catalizador monometálico de Pt debería ser el más activo y el bimetálico Pt-Ir(1.0)/ TiO_2 debería ser el menos activo. Esto se cumple para el catalizador de Pt(1.0)/ TiO_2 pero el menos activo es el monometálico de Ir. Se puede observar que en el caso de los catalizadores bimetálicos la actividad disminuye a medida que aumenta el tenor de Ir. Teniendo en cuenta que la acidez disminuye con el tenor de Ir (Tabla 2) se puede concluir que no existe una relación entre la acidez y los valores de conversión de n-C₅.

Esto podría deberse a que los valores de conversión obtenidos no solo se deben a la actividad de la función ácida del catalizador sino también a una contribución importante de la función metálica que provee los intermediarios deshidrogenados que son más fáciles de craquear. Por otro lado, como consecuencia de la alta actividad hidrogenolítica de los ensambles Pt-Ir (aunque se encuentren parcialmente bloqueados por la migración de las especies de TiO_x del soporte) la producción de metano es elevada, aumentando por este motivo los valores de conversión observados.

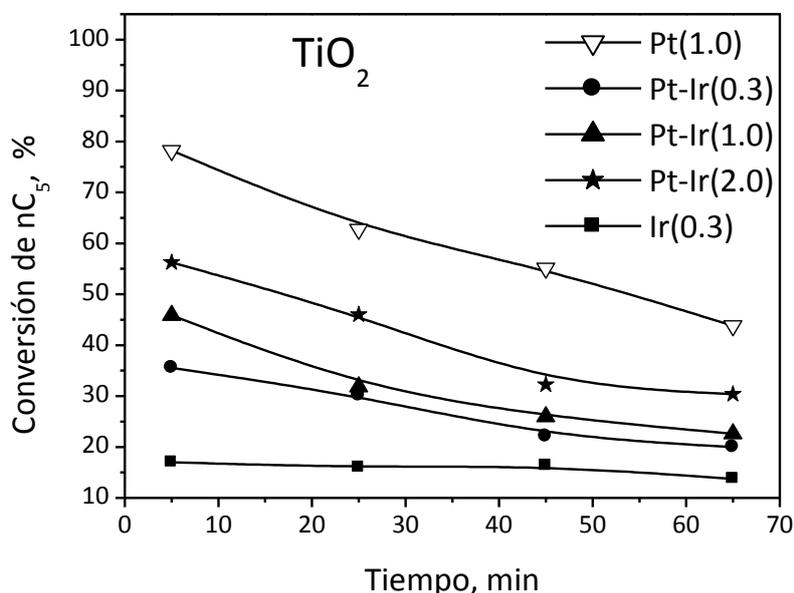


Figura 8. Valores de conversión durante la reacción de Isomerización de n-C₅ a 500 °C de los catalizadores de Pt-Ir(x)/TiO₂. Previamente reducidos a 500 °C.

La Tabla 6 presenta los valores de selectividad a metano, propano e isómeros de C₅. Como se ha señalado la formación de metano se atribuye a la actividad hidrogenolítica de la función metálica, la formación de propano se debe a la función ácida que se produce por hidrocraqueo de productos de menor peso molecular y la formación de isómeros de C₅ que son producidos por un mecanismo bifuncional donde la etapa más lenta es controlada por la función ácida [20].

Los valores de selectividad a metano son menores por la migración de especies de TiO_x que se produce al reducir el catalizador a altas temperaturas que produce el bloqueo de las especies de Pt e Ir [3, 10-13]. Además, la falta de correlación de los valores de actividad con la acidez podrían deberse a la alta temperatura de reacción utilizada donde la actividad de la función metálica podría modificar la distribución de los productos de la reacción.

Se observa en la Tabla 6 que a pesar de todos los inconvenientes (migración de las especies de TiO_x , alta actividad hidrogenolítica) la selectividad a isómeros de C_5 disminuye con el tenor de Ir (es decir con la disminución de la acidez, Tabla 2). Sin embargo, el catalizador monometálico de Pt que es el de mayor acidez de la serie, posee la menor selectividad a isómeros de C_5 . Esto podría deberse a que posee sitios ácidos fuertes (Figura 6) por lo tanto se favorecen las reacciones de craqueo (formación de propano) en lugar de las reacciones de isomerización que como se ha señalado en capítulos anteriores ambas reacciones son catalizadas por los sitios ácidos pero de distinta fuerza ácida.

Tabla 6: Valores de conversión, selectividad a metano, propano e isómeros de C_5 a los 5 minutos de reacción. $T_{red} = T_{rxn} = 500\text{ }^\circ\text{C}$.

Catalizador	Conversión	Selectividad		
		Metano, %	Propano, %	Isómeros de C_5 , %
Pt(1.0)/ TiO_2	78.24	12.83	25.39	2.64
Pt-Ir(0.3)/ TiO_2	35.54	8.88	22.74	16.18
Pt-Ir(1.0)/ TiO_2	45.83	7.11	14.93	12.90
Pt-Ir(2.0)/ TiO_2	56.26	9.37	9.88	4.11
Ir(0.3)/ TiO_2	17.00	0.86	1.57	5.72

A fin de disminuir la migración de las especies de TiO_x que ocurre durante la etapa de reducción y que es favorecida a altas temperaturas de reducción se realizaron las experiencias de isomerización de n- C_5 a $300\text{ }^\circ\text{C}$ con un tratamiento de pre-

reducción a 300 °C. La Figura 9 presenta la variación de la conversión de n-C₅ en función del tiempo para todos los catalizadores estudiados.

Se puede observar que los catalizadores bimetálicos son más activos que los monometálicos y que el aumento del tenor de Ir conduce a un aumento de la conversión. Considerando los valores de acidez total reportados en la Tabla 2, se puede concluir que no existe una relación directa entre los valores de conversión de n-C₅ y los valores de acidez. Esto puede deberse al aporte de la función ácida sobre los valores de conversión, la reacción también produce metano. El cual se forma a través de la reacción de hidrogenólisis (es decir, ruptura del enlace C-C externo) y es catalizada exclusivamente por la función metálica.

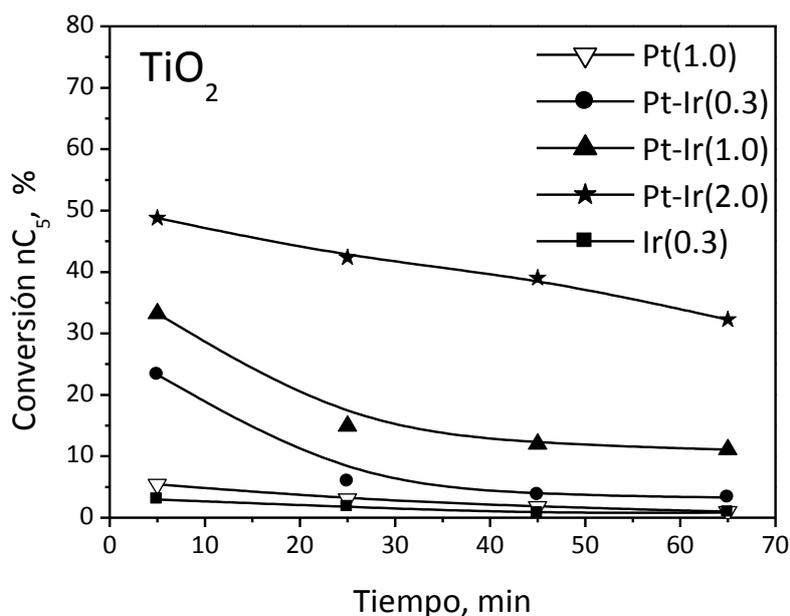


Figura 9. Valores de conversión durante la reacción de Isomerización de n-C₅ (T_{red}=T_{rxn}=300 °C) de los catalizadores de Pt-Ir(x)/TiO₂.

Es interesante analizar la influencia de la temperatura de reacción en la conversión inicial (5 minutos) de n-C₅. Se puede observar en la Figura 10 que siempre los valores de conversión obtenidos a 500 °C son mayores de los correspondientes catalizadores a 300 °C. Esto era esperable, sin embargo, en los catalizadores

bimetálicos la diferencia de conversión no es muy grande a pesar que los valores se obtuvieron a muy diferente temperatura de reacción ($\Delta T_{rxn}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Esto demuestra la importancia de la migración de las especies de TiO_x . A altas temperaturas de reacción, se produce mayor migración de especies de TiO_x que bloquean parcialmente la fase metálica pero la alta temperatura de reacción conduce a valores de conversión elevados. A baja temperatura de reacción hay menor migración de especies de TiO_x , en consecuencia la fase metálica posee mayor cantidad de átomos superficiales activos para la reacción pero la menor temperatura de reacción conduce a conversiones menores.

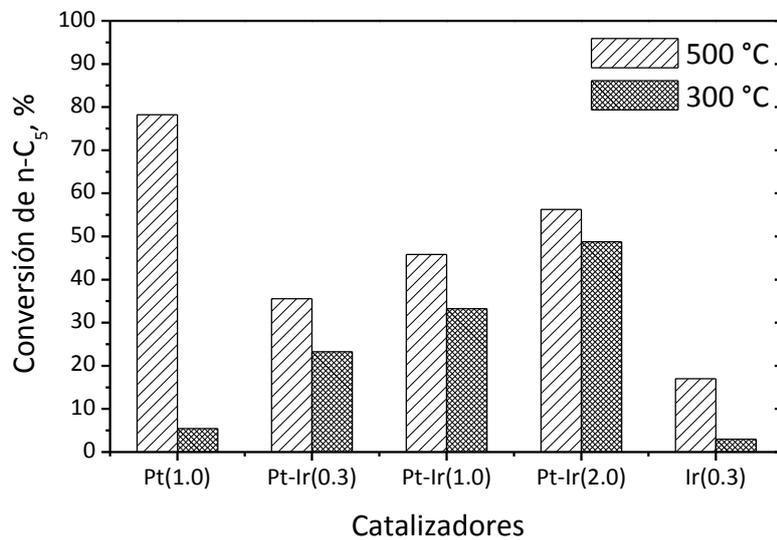


Figura 10. Valores de conversión de $n\text{-C}_5$ a los 5 minutos de reacción obtenidos a 500 y 300 °C.

La Tabla 7 presenta los valores de selectividad a metano (producido por la función metálica), propano (producido por hidrocraqueo en la función ácida) y $i\text{-C}_5$ (producidos por un mecanismo bifuncional controlado por la función ácida). La elevada selectividad a metano que muestran todos los catalizadores no permite ver una relación directa entre selectividad a $i\text{-C}_5$ y acidez. Además, la reacción de craqueo (que produce C_3 sobre los sitios de mayor fuerza ácida) también contribuye a disminuir la selectividad a $i\text{-C}_5$.

Tabla 7: Valores de conversión, selectividad a metano, propano e isómeros de C₅ a los 5 minutos de reacción ($T_{red}=T_{rxn}=300\text{ °C}$).

Catalizador	Conversión	Selectividad		
		Metano, %	Propano, %	Isómeros de C ₅ , %
Pt(1.0)/TiO ₂	5.45	11.73	23.18	12.34
Pt-Ir(0.3)/TiO ₂	23.27	18.90	15.03	18.10
Pt-Ir(1.0)/TiO ₂	33.23	24.34	26.30	17.70
Pt-Ir(2.0)/TiO ₂	48.76	26.38	23.28	22.90
Ir(0.3)/TiO ₂	2.98	12.39	17.89	26.41

3.9. Caracterización por Quimisorción de CO

En la Tabla 8 se muestran los valores de dispersión de los catalizadores soportados en TiO₂, obtenidos por quimisorción de CO. Es importante señalar que los catalizadores fueron previamente reducidos a 300 °C antes de proceder a determinar los valores de quimisorción. Puede observarse que el catalizador monometálico de Pt es el que tiene la mayor dispersión, mientras que el monometálico de Ir es el que presenta la menor dispersión. En el caso de los catalizadores bimetálicos la dispersión disminuye al aumentar el contenido de Ir. Esto podría deberse a que se forman partículas de Pt-Ir con alta interacción. Al aumentar el tenor de Ir se producen partículas más grandes.

Tabla 8. Valores de dispersión obtenidos durante la Quimisorción de CO ($T_{red}=300\text{ °C}$, $T_{rxn}=100\text{ °C}$) de los catalizadores de Pt-Ir(x)/TiO₂.

Catalizador	Dispersión, %
Pt(1.0)/TiO ₂	60
Pt-Ir(0.3)/ TiO ₂	49
Pt-Ir(1.0)/ TiO ₂	39
Pt-Ir(2.0)/ TiO ₂	33
Ir(0.3)/ TiO ₂	21

3.10. Caracterización por apertura de metilciclopentano (MCP)

Los resultados de conversión obtenidos en la reacción de apertura de MCP de los catalizadores activados por calcinación a 500 °C y reducción a 450 °C se muestran en la Figura 11. Se puede observar que la conversión aumenta con el aumento de la carga de Ir en los sistemas bimetálicos y que en todos los casos los catalizadores sufren desactivación por depósito de coque. Los catalizadores monometálicos tienen una actividad baja y comparable.

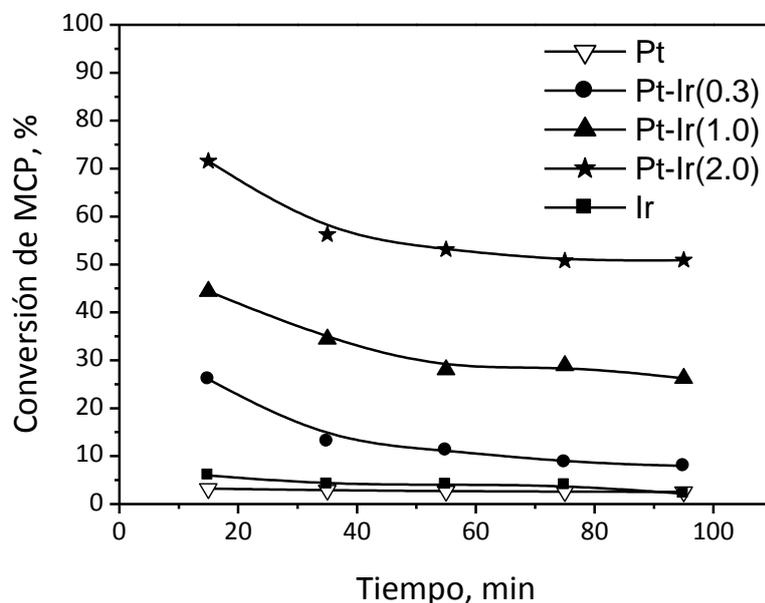


Figura 11: Conversión de MCP en función del tiempo para los catalizadores Pt-Ir(x)/TiO₂.

$T_{red} = T_{rxn} = 250\text{ °C}$, $P = 1\text{ atm}$, $t = 95\text{ min}$.

Los valores de selectividad hacia los productos obtenidos a los 15 minutos de reacción (es decir con muy baja cantidad de coque depositado en la superficie del catalizador) se muestran en la Tabla 9. Se puede observar que el catalizador monometálico de Ir tiene buena selectividad hacia n-C₆. El catalizador monometálico de Pt tiene menor selectividad a n-C₆ que el de Ir y mayor selectividad a sus isómeros (2MP y 3MP). La selectividad a benceno es comparable en ambos catalizadores

monometálicos. No hay producción en cantidad significativa de productos de hidrogenólisis profunda (C_1-C_5) para estos catalizadores. Un aumento en la carga de Ir en los catalizadores bimetálicos causa un aumento en la formación hidrocarburos livianos, de 2MP y 3MP. La selectividad hacia 2MP alcanza el mayor valor para catalizadores con la misma carga de Pt e Ir.

Maire y col. [15] quienes trabajaron con catalizadores de Pt soportado en Al_2O_3 , concluyeron que la distribución de productos en la reacción de RO depende del mecanismo de reacción. De acuerdo con el mecanismo no selectivo, el cual ocurre en partículas pequeñas de metal, se espera obtener la misma probabilidad de romper cualquier enlace cíclico, obteniendo una relación molar $n-C_6:2MP:3MP$ de 2:2:1. Por otro lado, si se da el mecanismo selectivo, en el que la ruptura de enlaces endocíclicos sustituidos están prohibidos, la relación de estos productos podría ser 0:2:1. Este mecanismo puede proceder en agregados metálicos de mayor tamaño. Un mecanismo alternativo, parcialmente selectivo, con una distribución de productos intermedia también puede ser posible.

Tabla 9. Selectividad a 2MP, 3MP, nC_6 , C_1-C_5 y benceno (Bz) de los catalizadores Pt-Ir(x)/ TiO_2 a los 15 minutos de reacción de SRO de MCP. Catalizadores calcinados a 500 °C y reducidos a 450 °C. $T_{red} = T_{rxn} = 250$ °C.

Catalizador	Selectividad, %					Relación Molar		
	2MP	3MP	nC_6	C_1-C_5	Bz	RO	$n-C_6/3MP$	2MP/3MP
Pt(1.0)/ TiO_2	16	7	41	0	36	64	6.34	2.51
Pt-Ir(0.3)/ TiO_2	48	25	13	3	12	86	0.53	1.95
Pt-Ir(1.0)/ TiO_2	65	25	5	3	2	95	0.18	2.60
Pt-Ir(2.0)/ TiO_2	54	30	6	8	2	90	0.20	1.81
Ir(0.3)/ TiO_2	0	0	75	0	25	75	-	-

De los catalizadores soportados en TiO_2 , Pt-Ir(1.0)/ TiO_2 tiene la mayor selectividad a productos de RO ($n-C_6+2MP+3MP$).

A fin de evaluar la influencia de la temperatura de activación de los catalizadores soportados en TiO_2 se realizaron experiencias de apertura de MCP de los catalizadores monometálicos de Pt e Ir y del bimetalico de Pt-Ir(2.0) que fue el más activo de los catalizadores bimetalicos (Figura 11). La Figura 12 presenta la conversión en función del tiempo de reacción de estos catalizadores. Se puede observar que el catalizador bimetalico calcinado a menor temperatura posee mayor conversión que el correspondiente catalizador bimetalico calcinado a 500°C y reducido a 450°C . En el caso de los monometálicos, las actividades resultaron ser ligeramente superior cuando se activó a menor temperatura.

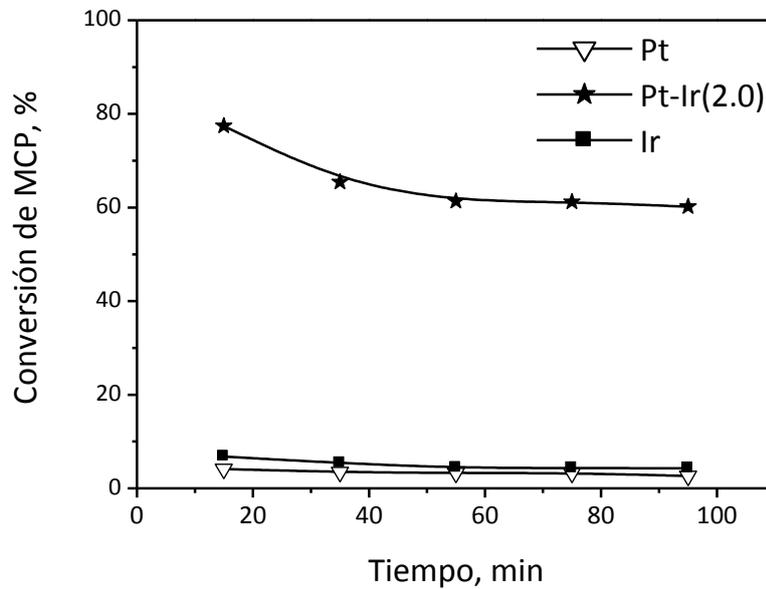


Figura 12: Conversión de MCP en función del tiempo para los catalizadores Pt-Ir(x)/ TiO_2 .
 Catalizadores calcinados a 400°C y reducidos a 300°C . $T_{\text{red}} = T_{\text{rxn}} = 250^\circ\text{C}$.

La Tabla 10 presenta las selectividades a diversos productos de la reacción a los 15 minutos de reacción. Se puede observar que la activación a distinta temperatura produce una distribución distinta de los productos de reacción debido a que la migración de las especies de TiO_x modifica las propiedades de la fase activa.

Tabla 10. Selectividad a 2MP, 3MP, nC₆, C₁-C₅ y benceno (Bz) de los catalizadores calcinados a 400 °C y reducidos a 300 °C a 15 minutos de reacción de SRO de MCP. T_{red} = T_{rxn} = 250 °C.

Catalizador	Selectividad, %					Relación Molar		
	2MP	3MP	nC ₆	C ₁ -C ₅	Bz	RO	n-C ₆ /3MP	2MP/3MP
Pt(1.0)/TiO ₂	25	12	35	3	25	72	2.92	2.08
Pt-Ir(2.0)/TiO ₂	40	30	10	17	3	80	0.33	1.33
Ir(0.3)/TiO ₂	40	23	16	5	16	79	0.69	1.74

3.11. Apertura selectiva del anillo de Decalina

Tabla 11. Conversión y porcentaje de Cis y Trans Decalina luego de la reacción de SRO a las distintas temperaturas de reacción. Catalizadores calcinados a 500 °C y reducidos a 450 °C. Condiciones experimentales: P=30 atm, 1360 rpm, 6 h, V_{dec}=25 ml, m_{cat}=1 g.

Catalizador	Temp., °C	Conversión	Trans Decalina, %	Cis Decalina, %	Trans/Cis
Pt(1.0)/TiO ₂	300	0.70	83.88	15.42	5.44
	325	5.90	79.44	14.66	5.42
	350	10.08	76.13	13.79	5.52
Pt-Ir(0.3)/TiO ₂	300	1.90	87.36	10.74	8.13
	325	2.10	87.08	10.82	8.05
	350	15.10	74.61	10.29	7.25
Pt-Ir(1.0)/TiO ₂	300	2.20	88.25	9.55	9.24
	325	5.4	82.02	12.58	6.52
	350	21.5	70.06	8.44	8.30
Pt-Ir(2.0)/TiO ₂	300	6.50	80.40	13.10	6.14
	325	9.10	79.39	11.51	6.90
	350	24.60	66.29	9.11	7.28
Ir(0.3)/TiO ₂	300	2.40	53.44	44.16	1.21
	325	7.90	50.43	41.67	1.21
	350	10.00	61.25	28.75	2.13

La conversión y los porcentajes de cis y trans decalina obtenidas a las 6 horas de reacción para todos los catalizadores de esta serie activados por calcinación a 500 °C y reducción a 450 °C se presentan en la Tabla 11 y en la Tabla 12 se observan los catalizadores activados por calcinación a 400 °C y reducción a 300 °C. Se recuerda que la decalina utilizada en los experimentos posee un 37.5 % del isómero cis, por lo tanto una relación trans/cis=1.63. Se puede observar en las Tablas 11 y 12 que la relación trans/cis obtenida luego de la reacción es mayor que la relación inicial (1.63). Mayores relaciones trans/cis podrían deberse a la mayor reactividad del isómero cis [21, 22] y también a las reacciones de isomerización cis/trans [23]. Ha sido reportado que la cis-decalina es más selectivamente convertida en productos de apertura que la trans-decalina, la cual es convertida principalmente en productos de craqueo [21]. Además, se puede observar que la relación trans/cis decalina de los catalizadores bimetalícos es mayor que las de los monometalícos de Pt e Ir. La conversión aumenta con la temperatura de reacción y con la carga metálica como era esperable de acuerdo a los datos de DCH, HCP, In-C₅ y apertura de MCP.

Comparando los valores reportados en la Tabla 11 con los de la Tabla 12 se puede observar que la activación a menor temperatura (400 °C) produce catalizadores más activos.

Tabla 12. Conversión y porcentaje de Cis y Trans Decalina luego de la reacción de SRO a 325 °C. Catalizadores calcinados a 400 °C y reducidos a 300 °C. Condiciones experimentales: P=30 atm, 1360 rpm, 6 h, V_{dec}=25 ml, m_{cat}=1 g.

Catalizador	Temp., °C	Conversión	Trans Decalina, %	Cis Decalina, %	Trans/Cis
Pt(1.0)/TiO ₂	325	6.7	82.09	11.21	7.32
Pt-Ir(2.0)/TiO ₂	325	23.42	68.19	8.39	8.13
Ir(0.3)/TiO ₂	325	8.11	77.97	13.92	5.60

Los productos de la reacción de decalina fueron clasificados considerando el criterio utilizado por Santikunaporn y col. [21] y Chandra Mouli y col. [24]. Los mismos ya fueron enumerados en el Capítulo 3 (Productos de craqueo (PC), Productos de

apertura del anillo (RO) C₁₀, Productos de contracción del anillo (RC) y productos deshidrogenados pesados (entre ellos el naftaleno) (DH).

La Figura 13 presenta la selectividad a productos de apertura del anillo (RO) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores estudiados. Se puede observar que la selectividad disminuye con el aumento de la temperatura de reacción. Esto puede deberse a que a altas temperaturas son favorecidas las reacciones de deshidrogenación (Figura 14).

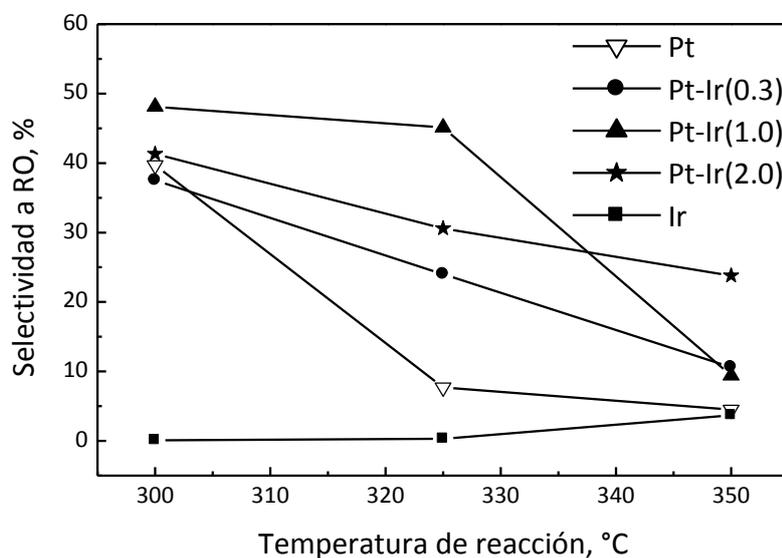


Figura 13. Selectividad a productos de apertura del anillo (RO) en función de la temperatura a las 6 horas de reacción.

El catalizador monometálico de Ir tiene muy baja selectividad a productos de apertura del anillo debido a que solo deshidrogena la molécula de decalina (Figura 14). El catalizador bimetalico de mejor selectividad a RO fue el de relación atómica Ir/Pt = 1.

La selectividad a productos deshidrogenados (DH) aumenta con la temperatura de reacción dado que como se ha mencionado anteriormente es una reacción reversible y endotérmica. El catalizador monometálico de Ir en las condiciones de

reacción usadas produce casi exclusivamente compuestos deshidrogenados y en cantidades superiores a las del monometálico de Pt. Del mismo modo, se puede observar que en el caso de los catalizadores bimetálicos la formación de productos deshidrogenados sigue el orden inverso a la DCH presentada en la Tabla 3. Este comportamiento podría explicarse por las migraciones de parte del soporte (como TiO_x) hacia la fase metálica durante la etapa de activación de los catalizadores, en consecuencia la actividad metálica es modificada. No obstante, en los catalizadores bimetálicos el aumento de la carga de Ir también aumenta la actividad hidrogenolítica, en consecuencia la menor formación de productos deshidrogenados podría deberse a la ruptura de los enlaces C-C por hidrogenólisis.

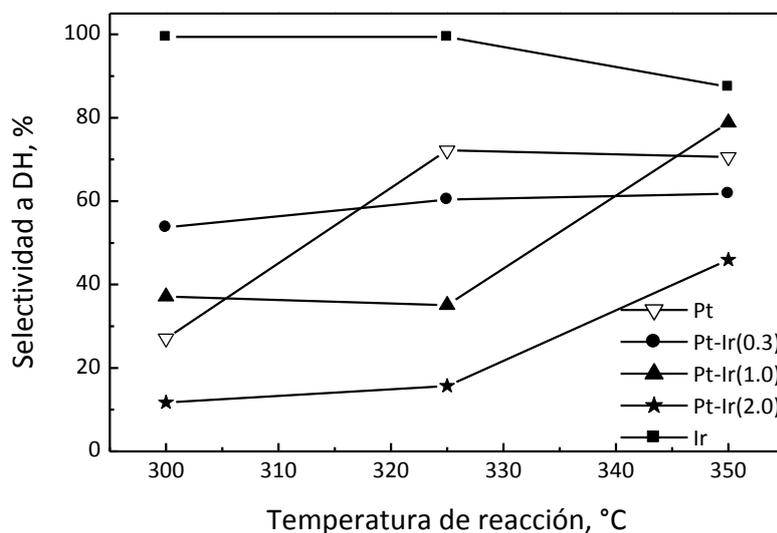


Figura 14. Selectividad a productos de deshidrogenación (DH) en función de la temperatura a las 6 horas de reacción.

La selectividad a productos de craqueo (PC) a diferentes temperaturas de reacción se encuentra en la Figura 15. La formación de productos de craqueo debería aumentar con la temperatura de reacción dado que las reacciones de craqueo poseen una alta energía de activación [8]. Sin embargo, los resultados experimentales muestran una fuerte disminución del craqueo al comparar los valores de selectividad a 300 y 350 °C. Esto podría deberse a que otras reacciones (principalmente la

deshidrogenación) son también favorecidas a mayor temperatura de reacción. La competición entre las distintas reacciones hace que en algunos catalizadores se encuentre un óptimo de selectividad a PC los 325 °C.

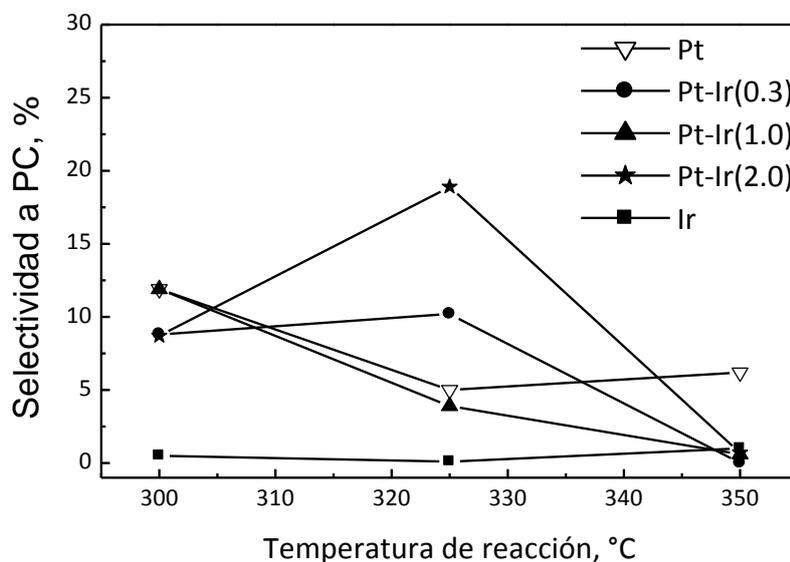


Figura 15. Selectividad a productos de craqueo (PC) en función de la temperatura a las 6 horas de reacción.

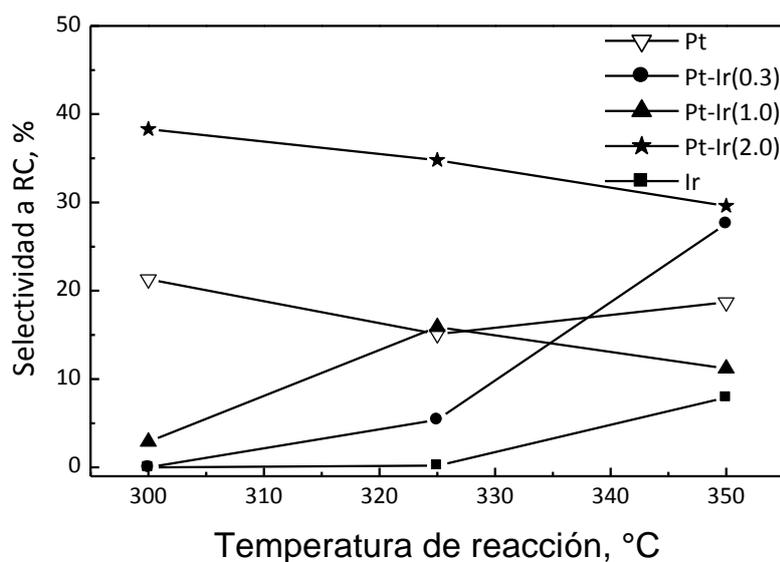


Figura 16. Selectividad a productos de contracción del anillo (RC) en función de la temperatura a las 6 horas de reacción.

La reacción de contracción del anillo es catalizada por los sitios ácidos del catalizador formando anillos de cinco átomos de carbono. Estos debido a la tensión de los enlaces C-C serían más fáciles de romper formando los productos deseados. Por lo tanto, los productos de contracción del anillo son productos intermedios. Es esperable que los catalizadores más activos produzcan baja cantidad de ellos. Su evolución con la temperatura de reacción es compleja dado que, por un lado, un aumento de la temperatura de reacción la favorece, por otro lado, es favorecida la transformación de estos productos intermedios en otros compuestos. Puede observarse en la Figura 16 que el catalizador más activo de la serie, Pt-Ir(2.0), en la reacción de apertura de decalina (Tabla 10) sigue una tendencia decreciente con la temperatura de reacción. Esto se debe a que el incremento de la actividad de la función metálica con la temperatura transforma estos compuestos intermedios en otros. El catalizador Pt-Ir(0.3) tiene una evolución con la temperatura de reacción opuesta, esto se debe a que posee la mayor acidez total de los catalizadores bimetalicos (Tabla 2) que favorece la formación de productos de RC con una baja actividad deshidrogenante e hidrogenolítica (Tabla 3), por lo tanto menor transformación de estos compuestos intermediarios de reacción. Los otros catalizadores siguen una evolución intermedia con la temperatura de reacción.

Tabla 13. Valores de selectividad a RO, PC, RC y DH obtenidos en la reacción de decalina a 325 °C luego de 6 horas de reacción.

Catalizador	Temperatura de activación		Selectividad			
	Calcinación	Reducción	RO, %	PC, %	RC, %	DH, %
Pt(1.0)/TiO ₂	500 °C	450 °C	7.7	5.0	15.1	72.2
Pt-Ir(2.0)/TiO ₂	500 °C	450 °C	30.6	18.9	34.8	15.7
Ir(0.3)/TiO ₂	500 °C	450 °C	0.3	0.1	0.2	99.4
Pt(1.0)/TiO ₂	400 °C	300 °C	49.5	0.0	37.4	13.0
Pt-Ir(2.0)/TiO ₂	400 °C	300 °C	69.4	15.7	5.3	9.6
Ir(0.3)/TiO ₂	400 °C	300 °C	20.1	0.0	18.6	61.3

Los resultados de apertura de decalina hasta aquí analizados muestran que la mejor conversión de decalina fue obtenida para el catalizador Pt-Ir(2.0). y la mejor selectividad a productos de RO obtenida fue con el catalizador Pt-Ir(1.0). Con respecto al nivel de temperatura, las mejores selectividades fueron obtenidas a diferentes temperaturas. A mayor temperatura, ocurren las reacciones de deshidrogenación produciendo principalmente naftaleno que es un producto indeseable de la reacción [25].

Es interesante analizar la influencia de la temperatura de activación en la selectividad de la reacción de decalina de los catalizadores monometálicos y del bimetálico más activo. La Tabla 13 presenta una comparación de los valores de selectividad de los catalizadores activados por diferentes tratamientos de calcinación y reducción. Se recuerda que los resultados de conversión reportados en las Tablas 11 y 12 mostraron una superior actividad de los catalizadores activados a menor temperatura.

Se puede observar que los catalizadores activados a menor temperatura poseen mayor selectividad a productos de apertura de anillo y menor formación de compuestos deshidrogenados, comparados con los activados a temperaturas más altas. También se observa una menor selectividad a productos de craqueo. Esto indica que el tratamiento de activación es importante no solo porque modifica la actividad sino también porque modifica la selectividad a los diferentes productos de la reacción.

4. Conclusiones

Se encontró que en el soporte TiO_2 los catalizadores de Pt-Ir preparados por la técnica de coimpregnación tienen una fuerte interacción Pt-Ir y una débil interacción metal-soporte, evidenciada por las bajas temperaturas de reducción observadas para los catalizadores bimetálicos a pesar del tipo de soporte utilizado.

Las experiencias de TPD mostraron que la acidez total disminuye con el aumento del tenor de Ir. La distribución de sitios ácidos mostró dos zonas de desorción debido a sitios de diferente acidez.

La actividad determinada en la reacción de In-C₅ no mostró una correlación directa entre acidez y conversión, tampoco con los productos de isomerización. Esto probablemente se deba a las migraciones de las especies de TiO_x y a la alta actividad metálica que enmascara los resultados de la reacción.

Las reacciones de DCH e HCP mostraron el cubrimiento parcial de los sitios metálicos por la migración de las especies TiO_x ($x < 2$) durante la fase reducción y la sinterización de la fase metálica, afectando las conversiones de estas reacciones.

Se encontró que la RO de MCP ocurre a través de un mecanismo intermedio, parcialmente selectivo con un aumento de actividad al aumentar la carga de Ir. El mecanismo selectivo fue favorecido con una mayor carga metálica, posiblemente debido al aumento en el tamaño de agregados metálicos.

La actividad para la RO de decalina aumenta al aumentar la carga metálica y la temperatura de reacción. Los catalizadores activados a menor temperatura poseen mayor selectividad a productos de apertura de anillo y menor formación de compuestos deshidrogenados. También se observó una menor selectividad a productos de craqueo. Esto indica que el tratamiento de activación es importante no solo porque modifica la actividad sino también porque modifica la selectividad a los diferentes productos de la reacción.

El catalizador más selectivo a productos de apertura de la serie TiO₂, en la reacción de apertura de la decalina fue Pt-Ir(2.0)/TiO₂, calcinado a 400 °C y reducido a 300 °C.

5. Bibliografía

- [1] U. Müller. *Inorganic Structural Chemistry*. 2a ed. Ed. John Wiley & Sons. Ltda. England. (2007), 57.
- [2] L. M. Torres Martínez, M. A. Ruiz Gómez, *Ingenierías* 14 (2011), 53, 23.
- [3] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, *J. Catal.* 240 (2006) 114.
- [4] V.M. Benitez, M. Boutzeloit, A. Mazzieri, C. Especel, F. Epron, C.R. Vera, P. Marécot, C.L. Pieck, *Appl. Catal. A* 319 (2007) 210.
- [5] L.I. Ali Li, A.A. Ali, S.M. Aboul-Fotouh, A.K. Aboul-Gheit, *Appl. Catal. A* 177 (1999) 99.
- [6] S. Capula Colindres, J.R. Vargas García, J.A. Toledo Antonio, C. Angeles Chavez, *J. Alloys and Compounds* 483 (2009) 406.
- [7] G.B. McVicker, P.J. Collins, J.J. Ziemiak, *J. Catal.* 74 (1982) 156.
- [8] J.M. Parera, N.S. Fígoli, *Reactions in the commercial reformer*, in *Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology*, ed by Antos GJ, Aitani AM and Parera JM. Marcel Dekker Inc., New York (1995) 45.
- [9] B.H. Davis BH, *Catal. Today* 53 (1999) 443.
- [10] J.B.E. Anderson, R. Burch, J.A. Cairns, *J. Catal.* 107 (1987) 351.
- [11] K. Hayek, R. Kramer, Z. Paál, *Appl. Catal. A* 162 (1997) 1.
- [12] F. Pesty, H.P. Steinrück, T.E. Madey, *Surface Science* 339 (1995) 83.
- [13] Z.M. Liu, M.A. Vannice, *Surf. Sci.* 350 (1996) 45.
- [14] D. Poondi, M.A. Vannice, *J. Mol. Catal.* 124 (1997) 79.
- [15] G. Maire, G. Plouidy, J.C. Prudhomme, F.G. Gault, *J. Catal.* 4 (1965) 556.
- [16] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, *J. American Chem. Soc.* 100 (1978) 170.
- [17] R. Burch, in: Z. Pafil, P.G. Menon (Eds.), *Hydrogen Effects in Catalysis*, Dekker, New York, (1988), 347.
- [18] M.G. White, 88 (1991).
- [19] P. Marécot, J. Barbier, *Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology*, G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera (Eds.), Marcel Dekker, Inc, New York (1995)
- [20] R. J. Verderone; C. L. Pieck; M. R. Sad; J. M. Parera, *Appl. Catal.* 21 (1986) 239.

- [21] M. Santikunaporn, J.E. Herrera, S. Jongpatiwut, D.E. Resasco, W.E. Alvarez, E.L. Sughrue, *J. Catal.* 228 (2004) 100.
- [22] E.F. Sousa-Aguiar, C.J.A. Mota, M.L. Valle Murta, M. Pinhel da Silva, D. Forte da Silva, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 104 (1996) 267.
- [23] R.C. Schucker, *J. Chem. Eng. Data* 26 (1981) 239.
- [24] K. Chandra Mouli, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 304 (2009) 77.
- [25] K. Chandra Mouli, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, Z. Ring, *Appl. Catal. A* 321 (2007) 17.

Capítulo 6

Catalizadores soportados en Sílice

Catalizadores soportados en Sílice

En el presente Capítulo se presenta un estudio de los catalizadores soportados en sílice para la apertura del anillo de decalina. Se discuten los resultados obtenidos a partir de las experiencias realizadas a los catalizadores monometálicos Pt e Ir y los catalizadores bimetalógicos de Pt-Ir. En todos los casos la concentración de Pt se mantuvo constante (1 % en peso) mientras que la carga del Ir se varió de modo de estudiar su influencia sobre las propiedades del catalizador de Pt.

1. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon por coimpregnación según la técnica descrita en el capítulo 3. Los catalizadores preparados fueron los siguientes:

Pt(1.0)/SiO₂

Pt-Ir(0.3)/SiO₂

Pt-Ir(1.0)/SiO₂

Pt-Ir(2.0)/SiO₂

Ir(0.3)/SiO₂

2. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron por las siguientes técnicas ya descritas en

el Capítulo Experimental:

- # Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES).
- # Determinación del contenido de Cloro por Espectrofotometría.
- # Reducción a Temperatura Programada (TPR).
- # Quimisorción de CO.
- # Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD-piridina).

Las reacciones Test utilizadas para caracterizar los catalizadores ya descritas en el capítulo Experimental se mencionan a continuación:

- # Deshidrogenación de ciclohexano (DHC).
- # Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP).
- # Isomerización de n-pentano (In-C₅).
- # Reacción de Apertura de Metilciclopentano (MCP).
- # Reacción de Apertura Selectiva de Decalina (SRO)

3. Resultados y Discusión

3.1. Contenido metálico y de cloro

El análisis químico de los catalizadores realizado por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivo (ICP-OES) para determinar el contenido metálico y por Espectrofotometría para el contenido de cloro muestra que los porcentajes experimentales de los contenidos metálicos de todas las muestra son similares a los teóricamente esperados como puede observarse en la Tabla 1. El tenor de cloro fue prácticamente el mismo en todos los catalizadores variando entre 0.81 y 0.91 %. Esto se debe a que el aporte de cloro realizado durante la etapa de impregnación por los precursores metálicos utilizados (H_2PtCl_6 y H_2IrCl_6) se elimina durante la etapa de calcinación de los catalizadores.

Tabla 1: Porcentaje másico de Pt e Ir determinado por ICP-OES y porcentaje de Cl de los catalizadores soportados en SiO₂.

Catalizador	Porcentaje de Pt	Porcentaje de Ir	Porcentaje de Cl
Pt(1.0)/SiO ₂	0.96	-	0.83
Pt- Ir(0.3)/SiO ₂	0.95	0.22	0.90
Pt- Ir(1.0)/SiO ₂	1.07	0.97	0.86
Pt- Ir(2.0)/SiO ₂	0.98	1.83	0.89
Ir(0.3)/SiO ₂	-	0.296	0.81

3.2. Determinación de la superficie específica del soporte

Las características estructurales del soporte (SiO₂) fueron determinadas por sortometría de adsorción. Se utilizó el método BET para calcular la superficie específica y el radio medio de poro usando el método BJH. Las Figuras 1 y 2 presentan los resultados obtenidos.

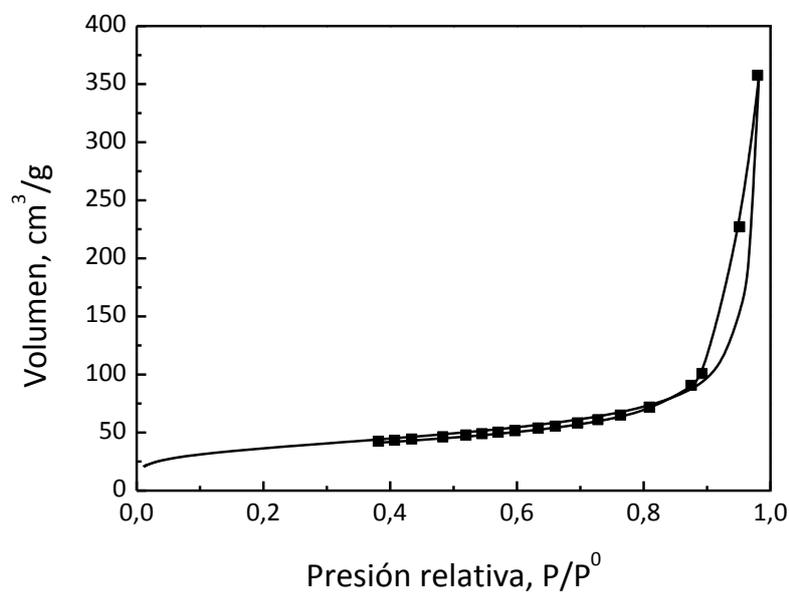


Figura 1. Isotherma de adsorción de SiO₂

Se encontró que la superficie específica es de 130 m²/g, el volumen de poro de

0.31 cm³/g y el radio de poro medio 110 Å. Se puede observar que la distribución de radio de poro es gaussiana.

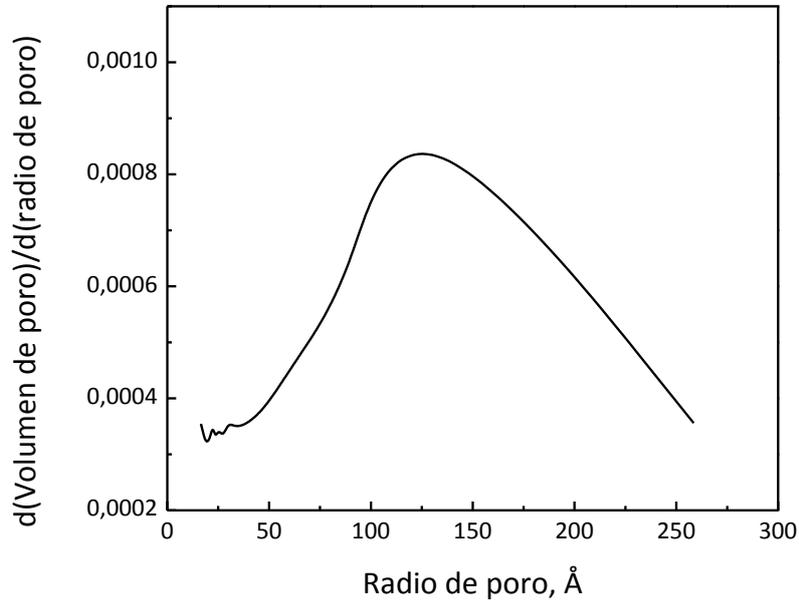


Figura 2. Distribución del radio medio de poro de SiO₂

3.3. Caracterización por TPR

La Figura 3 presenta los perfiles de TPR de los catalizadores soportados en SiO₂, monometálicos y bimetálicos de Pt e Ir. Se puede observar que en el caso de los monometálicos, el Pt presenta un pico cercano a los 250 °C debido a la reducción de los óxidos de Pt al Pt⁰, mientras que en el Ir el pico de consumo de H₂ se da alrededor de los 220 °C que es asignado a la reducción del IrO₂ a Ir metálico [1].

En el caso de los catalizadores bimetálicos el pico de reducción se va desplazando a menores temperaturas a medida que aumenta el tenor de Ir en concordancia con la menor temperatura de reducción de los óxidos de Ir. Sin embargo, debe notarse que el corrimiento a menor temperatura de reducción con el agregado del Ir hace que la reducción de los óxidos de Pt e Ir se produzca a menor temperatura

que la de los óxidos de Ir puro. Además, se observa que para el mayor contenido de Ir, aparecen dos picos. El corrimiento del pico a menores temperaturas se podría deber a la formación de partículas metálicas con baja interacción con el soporte como ha sido reportado por Carnevillier y col. [2]. Es remarcable que el catalizador de Pt-Ir(2.0)/SiO₂ posee un gran pico de reducción centrado alrededor de los 200 °C. Esto es indicativo que el Pt y el Ir están en fuerte interacción.

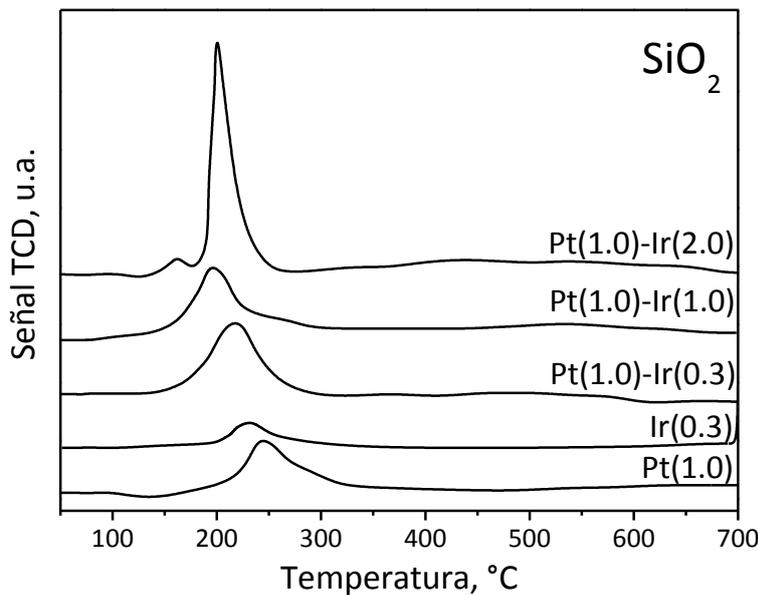


Figura 3. Perfiles de TPR de catalizadores Pt-Ir(x)/SiO₂.

3.4. Caracterización por TPD de Piridina

Como ha sido señalado en capítulos anteriores, la cantidad de piridina desorbida en función de la temperatura da información acerca de la cantidad total de sitios ácidos y la distribución de fuerza ácida. El área bajo la curvas representa la acidez total de los catalizadores. En la Tabla 2 se reportan los valores de acidez total de los catalizadores estudiados relativa al catalizador monometálico de Pt.

Al igual que lo reportado en el Capítulo 4 referido a los catalizadores soportados en Al₂O₃, se puede observar en la Tabla 2 que la acidez aumenta

ligeramente con el agregado de Ir. Una menor acidez de los catalizadores, es deseable ya que se busca direccionar la capacidad hidrogenolítica de la fase metálica (Pt-Ir) hacia la ruptura de enlace C-C endocíclico e inhibir la ruptura exocíclica. Esta última, además, puede deberse a la reacción de craqueo en sitios ácidos del soporte. Por otro lado, los sitios ácidos del soporte podrían isomerizar las parafinas lineales disminuyendo el índice de cetano.

Tabla 2. Áreas de TPD de Piridina normalizadas de los catalizadores de Pt-Ir(x)/SiO₂

Catalizador	Área relativa de TPD de Piridina
Pt(1.0)/SiO ₂	1.00
Pt-Ir(0.3)/SiO ₂	1.03
Pt-Ir(1.0)/SiO ₂	1.06
Pt-Ir(2.0)/SiO ₂	1.10
Ir(0.3)/SiO ₂	0.94

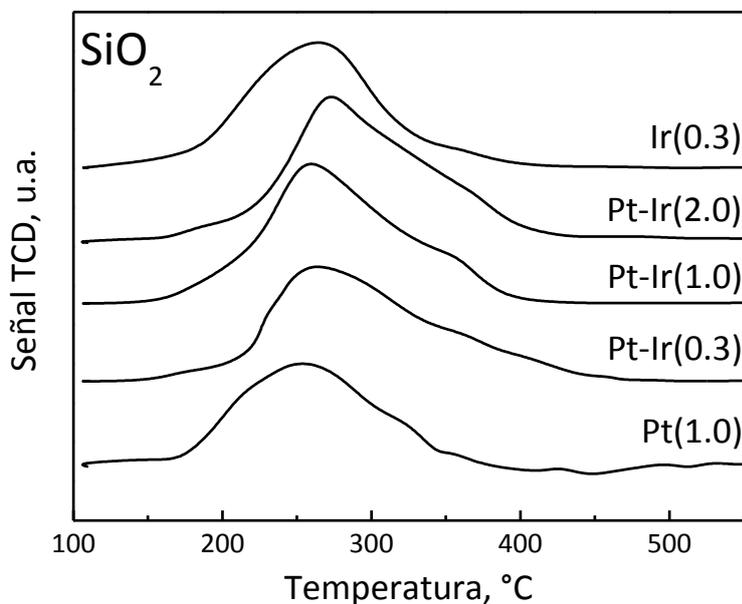


Figura 4. Perfiles de TPD de catalizadores Pt-Ir(x)/SiO₂

Se puede observar en la Figura 4 que el pico máximo de desorción de piridina en todos los catalizadores se encuentra entre los 200 y 300 °C. Además, el máximo del pico de desorción se desplaza a mayores temperaturas con el aumento de la carga de Ir indicando que el agregado de Ir al catalizador de Pt conduce a la formación de sitios de mayor fuerza ácida.

3.5. Caracterización por HCP y DCH

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, la reacción de DCH posee 100 % de selectividad a benceno y no sufre desactivación durante toda experiencia (1 hora) por ese motivo en la Tabla 3 se reportan los valores de conversión promedio, mientras que la reacción de hidrogenólisis produce una serie de productos (n-pentano, propano, etano, metano, etc) y se desactiva rápidamente por la deposición de coque. Por lo tanto, se reportan los datos a los 5 minutos de reacción. Además, hemos señalado que la hidrogenólisis es una reacción sensible a la estructura, es decir necesita un conjunto de átomos de metal con una dada configuración. Cristales muy dispersos tienen poca actividad hidrogenolítica [3]. Es conocido que el Ir posee mayor actividad hidrogenolítica que el Pt y que un ensamble de Pt-Ir es mucho más activo que los metales por separado [4]. Se puede observar en la Tabla 3 que a mayor contenido de Ir mayor es la actividad hidrogenolítica. A pesar que el Ir posee mayor actividad hidrogenolítica que el Pt [4], se puede observar que la actividad hidrogenolítica de los catalizadores monometálicos de Pt es superior a los monometálicos de Ir. Esto puede deberse simplemente al hecho que la carga de Pt es el triple que la de Ir.

Es interesante analizar los resultados de DCH. Esta reacción es no demandante, es decir que no necesita un ensamble especial de átomos. Podemos ver en la Tabla 3 que la actividad en DCH disminuye con el agregado de Ir. La tendencia observada en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano con el agregado de Ir se debe a que el Ir posee actividad deshidrogenante menor que el Pt [4], por lo tanto su agregado produce una disminución de la actividad de los catalizadores. De acuerdo a los

resultados de TPR, el Pt y el Ir se encuentran en fuerte interacción produciendo una “dilución” de los átomos de Pt por átomos de Ir. Esto conduce a catalizadores menos activos en DCH pero más activos en HCP. Debe señalarse que por TPR se demostró una fuerte interacción Pt-Ir y la formación de partículas bimetalicas debido a su menor temperatura de reducción.

La relación CP/CH (parámetro actividad hidrogenolítica/actividad deshidrogenante) es mayor en el catalizador monometálico de Ir que en la del catalizador monometálico de Pt, lo cual está de acuerdo a las actividades intrínsecas de cada metal para estas reacciones. La relación CP/CH aumenta con el contenido de Ir en los catalizadores bimetalicos de acuerdo a su mayor tamaño de partícula que favorece la reacción de hidrogenólisis y desfavorece la reacción de deshidrogenación. Además, la formación de ensambles de Pt e Ir favorece la reacción de HCP como ha sido señalado en el Capítulo 4.

Tabla 3. Valores de conversión durante la reacción de HCP ($T_{red}=500 - T_{rxn}=300$ °C) y DCH ($T_{red}=500 - T_{rxn}=350$ °C) de los catalizadores de Pt-Ir(x)/SiO₂.

Catalizador	Conversión CP%	Conversión CH%	CP/CH
Pt(1.0)/SiO ₂	32.9	84.4	0.39
Pt-Ir(0.3)/ SiO ₂	73.4	74.4	0.99
Pt-Ir(1.0)/SiO ₂	91.2	71.8	1.27
Pt-Ir(2.0)/SiO ₂	98.0	67.9	1.44
Ir(0.3)/SiO ₂	24.3	44.6	0.54

3.6. Caracterización en isomerización de n-pentano (In-C₅)

Ya hemos señalado en capítulos anteriores que la reacción de In-C₅ permite evaluar la acidez de los catalizadores dado que la reacción de isomerización, si bien

procede por un mecanismo bifuncional metal-ácido, la etapa más lenta de la reacción, es decir la etapa controlante ocurre sobre la función ácida.

La Figura 5 presenta los valores de conversión de n-C₅ en función del tiempo de reacción de los catalizadores estudiados.

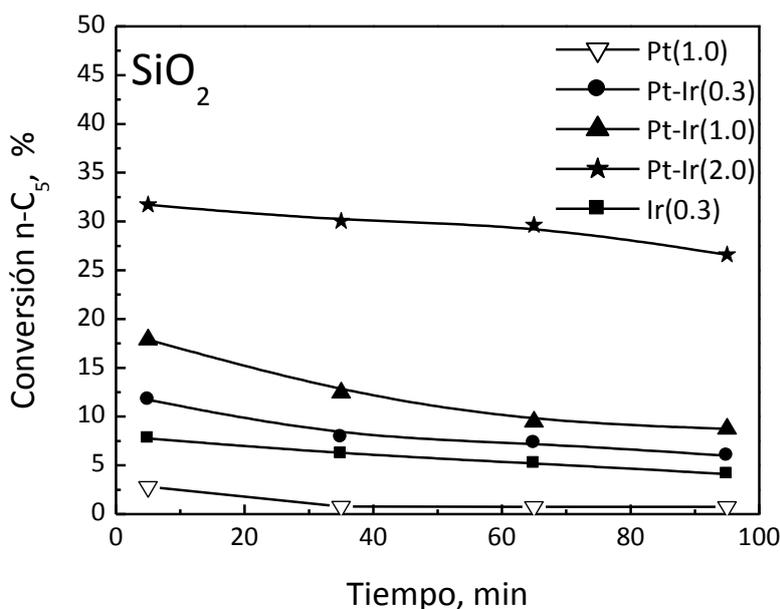


Figura 5. Valores de conversión durante la reacción de Isomerización de n-C₅ (T_{red}=T_{rxn}=300 °C) de los catalizadores de Pt-Ir(x)/SiO₂

Se puede observar que en todos los catalizadores se produce una disminución de la conversión con el tiempo de reacción debido a la formación y acumulación de coque. Además, se observa que los catalizadores más activos son los bimetálicos de Pt e Ir y que la actividad aumenta con el tenor de Ir. En el caso de los catalizadores monometálicos, el catalizador de Ir es más activo que el de Pt. Es remarcable la mayor actividad del catalizador Pt-Ir(2.0)/SiO₂ probablemente debido a su mayor actividad metálica (que produce metano) que es potenciada por la formación de propano. El cual se produce por craqueo en los sitios de mayor acidez del catalizador.

La Figura 6 presenta los valores de conversión de n-C₅ a los 5 minutos de reacción en función de la acidez total de los catalizadores determinada por TPD de piridina. La conversión aumenta con la acidez de los catalizadores de la misma forma

que lo hace con la carga metálica. El catalizador monometálico de Ir presenta una conversión de n-C₅ que es mayor a la que debería tener de acuerdo a su acidez. Esto puede deberse a la alta selectividad a metano que posee este catalizador debido a su fuerte actividad hidrogenolítica como puede verse en la Tabla 4.

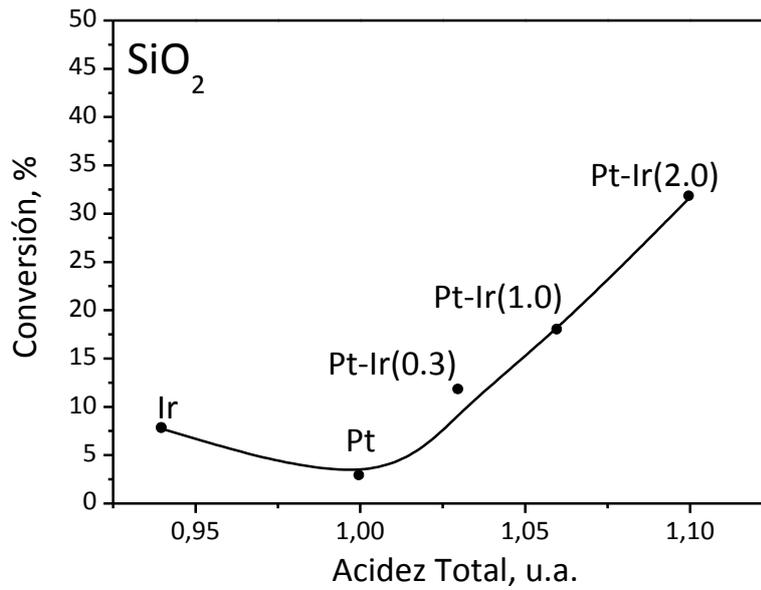


Figura 6. Conversión de n-C₅ a los 5 minutos de reacción en función de la acidez total determinada por TPD de piridina.

En la tabla 4 pueden observarse los valores de selectividad a metano, propano e isómeros de C₅ obtenidos a los 5 minutos de reacción. Los resultados muestran que la selectividad a i-C₅ disminuye con el contenido de Ir en los catalizadores bimetales, mientras que en el caso de los monometálicos la formación de isómeros de C₅ es mayor en el catalizador de Pt. Se puede observar en la Tabla 4 que la selectividad a metano aumenta con la cantidad de Ir en los catalizadores bimetales y que el catalizador monometálico de Ir posee una selectividad muy elevada a metano. La formación de metano es debida a la reacción de hidrogenólisis que es catalizada por la función metálica. Es conocido que el Ir posee mayor capacidad hidrogenolítica que el Pt y que los ensambles de Pt e Ir son más activos que los metales puros. Se puede concluir que los resultados de selectividad a metano reportados en la Tabla 4 están de acuerdo con lo esperado.

La formación de propano se debe a la reacción de craqueo que se produce en los sitios de mayor fuerza ácida del catalizador. De los valores reportados en la Tabla 4 se deduce que el catalizador Pt-Ir(0.3)/SiO₂ es el que posee la mayor cantidad de sitios de fuerte acidez.

Tabla 4: Valores de conversión y selectividad a metano, propano e isómeros de C₅ a 5 minutos de reacción (T_{red}=T_{rxn}=300 °C)

Catalizador	Selectividad		
	Metano, %	Propano, %	Isómeros de C ₅ , %
Pt(1.0)/SiO ₂	4.32	9.33	13.8
Pt-Ir(0.3)/SiO ₂	6.2	30.7	12.3
Pt-Ir(1.0)/SiO ₂	9.8	21.6	9.4
Pt-Ir(2.0)/SiO ₂	17.6	36.6	9.5
Ir(0.3)/SiO ₂	14.0	28.4	8.5

La Figura 7 presenta la variación de la selectividad a propano e isómeros de C₅ en función de la acidez total de los catalizadores determinada por TPD de piridina.

Se puede observar que la selectividad a isómeros de C₅ pasa por un máximo en función de la acidez de los catalizadores. La presencia del máximo se debe no solo a la acidez de los catalizadores sino también a la muy distinta composición de la fase metálica de los mismos. Los catalizadores bimetálicos poseen alta actividad hidrogenolítica produciendo metano, disminuyendo la selectividad a isómeros de C₅. Además, el agregado de Ir produce catalizadores con sitios ácidos más fuertes (Figura 4), los cuales poseen mayor actividad en craqueo que produce propano. Sin embargo, la selectividad a propano no tiene una tendencia definida con la acidez de los catalizadores.

La Figura 8 presenta la variación de la selectividad a propano en función de la temperatura del máximo del pico de desorción de piridina. Se recuerda que cuando mayor es la temperatura de desorción, mayor es la fuerza ácida de los sitios del catalizador. Como puede observarse la formación de propano se justifica por una mayor fuerza ácida de los catalizadores.

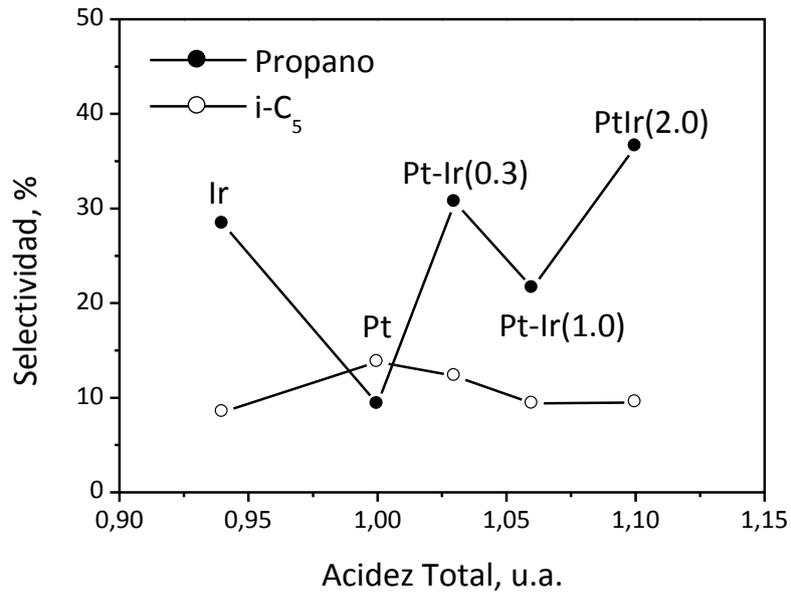


Figura 7. Selectividad a propano e isómeros de C₅ en función de la acidez total de los catalizadores

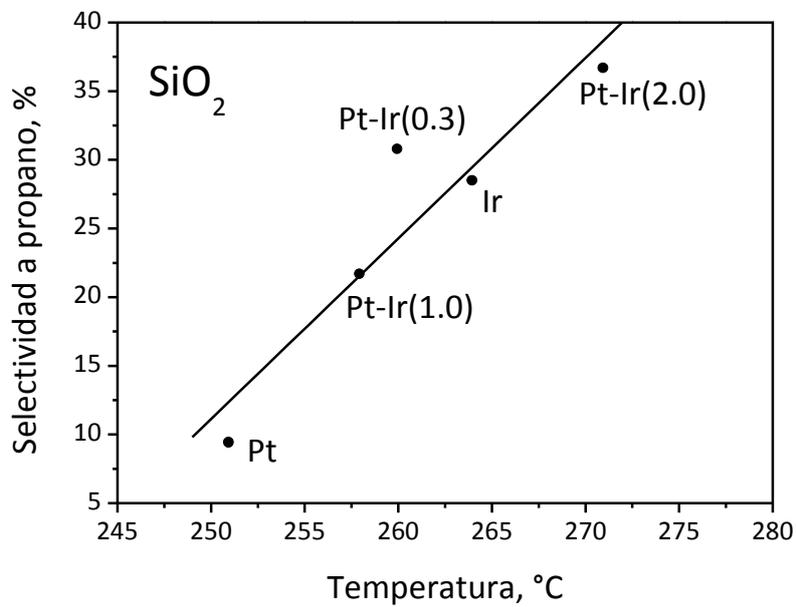


Figura 8. Selectividad a propano en función del pico máximo de desorción de piridina

3.7. Caracterización por Quimisorción de CO

En la tabla 5 se muestran los valores de dispersión de los catalizadores soportados en SiO₂ obtenidos por quimisorción de CO. Los valores de dispersión metálica fueron calculados considerando que a saturación de CO la estequiometría de quimisorción es CO/Pt=1 y CO/Ir=1. Se puede observar que la dispersión metálica disminuye con el agregado de Ir probablemente debido a que durante la etapa de reducción de los catalizadores las especies de Pt e Ir migran, agrupándose y formando cristales de Pt e Ir con fuerte interacción metálica. Esto está de acuerdo con los resultados de TPR, de HCP y DCH reportados anteriormente en este Capítulo.

Tabla 5. Valores de dispersión obtenidos durante la Quimisorción de CO ($T_{red}=400$ °C, $T_{rxn}=30$ °C) de los catalizadores de Pt-Ir(x)/SiO₂.

Catalizador	Dispersión, %
Pt(1.0)/SiO ₂	67
Pt-Ir(0.3)/ SiO ₂	46
Pt-Ir(1.0)/ SiO ₂	42
Pt-Ir(2.0)/ SiO ₂	28
Ir(0.3)/ SiO ₂	45

3.8. Caracterización por MCP

Los valores de conversión de MCP en función del tiempo de reacción se presentan en la Figura 9. Se puede observar que la conversión de MCP en todos los catalizadores disminuye con el tiempo de reacción. Esto se debe a una fuerte desactivación debido a la deposición de coque. Además, puede verse que los catalizadores monometálicos poseen menor actividad que los bimetálicos, siendo Ir/SiO₂ más activo que Pt/SiO₂. Esto está de acuerdo con los resultados de actividad hidrogenolítica de los catalizadores presentados en el punto 3.5 de este capítulo. En el

caso de los catalizadores bimetálicos la actividad aumenta con el tenor de Ir, lo cual está directamente relacionado con los resultados de HCP.

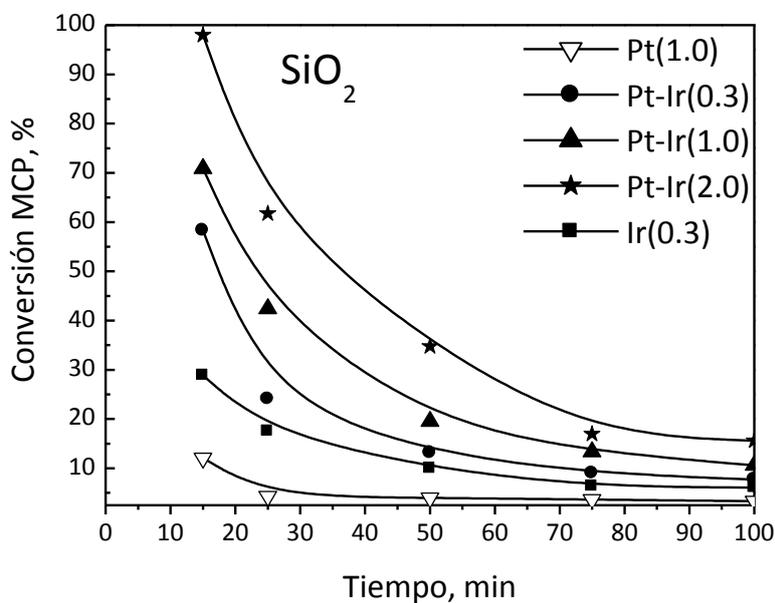


Figura 9: Conversión de MCP en función del tiempo para los catalizadores Pt-Ir(x)/SiO₂.
 (T_{red}=T_{rxn}=250 °C)

Como se ha mencionado en capítulos previos, Maire y col.[5] mostraron que la distribución de productos de apertura del anillo depende de los posibles mecanismos de reacción. De acuerdo al mecanismo no selectivo (sobre partículas de metal pequeñas) hay igual probabilidad de romper los enlaces cíclicos y la distribución estadística de productos es 2/5 de n-C₆, 2/5 de 2MP y 1/5 de 3MP. Por lo tanto, la relación n-C₆/3MP y 2MP/3MP debería ser igual a 2. El mecanismo selectivo (que ocurre sobre grandes partículas metálicas) produce solamente 2MP y 3MP, la ruptura del enlace endocíclico sustituido es imposible. En este caso la relación n-C₆/3MP sería cero y la relación 2MP/3MP debería ser 2. Existiría un tercer mecanismo que es parcialmente selectivo produciendo una distribución de productos intermedia entre el mecanismo selectivo y el no selectivo.

La Figura 10 muestra los valores de selectividad a 2 metil pentano (2MP), 3 metil pentano (3MP) y n-hexano (n-C₆) a los 15 minutos de reacción. Es remarcable el comportamiento diferente del catalizador monometálico de Pt que tiene alta selectividad a n-C₆ y baja selectividad a 2MP, mientras que el catalizador monometálico de Ir posee un comportamiento inverso. El agregado de Ir al catalizador de Pt conduce catalizadores donde las selectividades a 2MP, 3MP y n-C₆ poseen la misma tendencia que la del catalizador monometálico de Ir. Se puede observar, además, que el catalizador Pt-Ir(2.0)/SiO₂ posee muy baja selectividad a 2MP, 3MP y n-C₆. Esto se debe a que posee la mayor acidez total y la mayor actividad hidrogenolítica de la serie. Estas dos características conducen a una elevada formación de metano y productos de craqueo como puede observarse en la Figura 11.

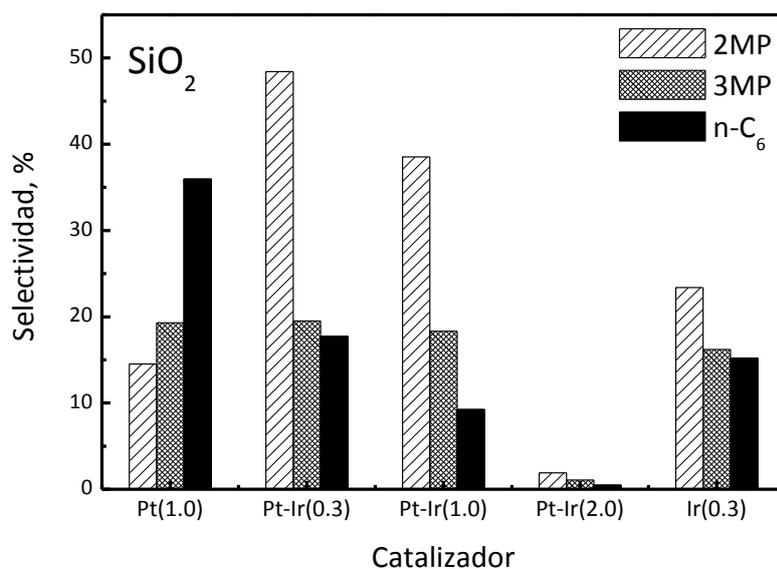


Figura 10: Selectividad a 2MP, 3MP y n-C₆ de los catalizadores Pt-Ir/SiO₂ a los 15 minutos de reacción. ($T_{\text{red}}=T_{\text{rxn}}= 250\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Es llamativa la formación de aromáticos que muestran los catalizadores. Esto podría deberse a la acidez del soporte que favorece un mecanismo de deshidrociclización metal-ácido. La selectividad depende de la competencia de dos

reacciones: isomerización y RO a las correspondientes parafinas (2MP, 3MP, n-C₆) [6]. Además, debemos considerar que debido a las condiciones de reacción seleccionadas se produce la hidrogenólisis profunda que conduce a la formación de compuestos livianos (C₁-C₅). El catalizador Pt-Ir(2.0)/SiO₂ posee una baja selectividad a RO debido a su gran capacidad hidrogenolítica que produce principalmente hidrocarburos livianos (C₁-C₅).

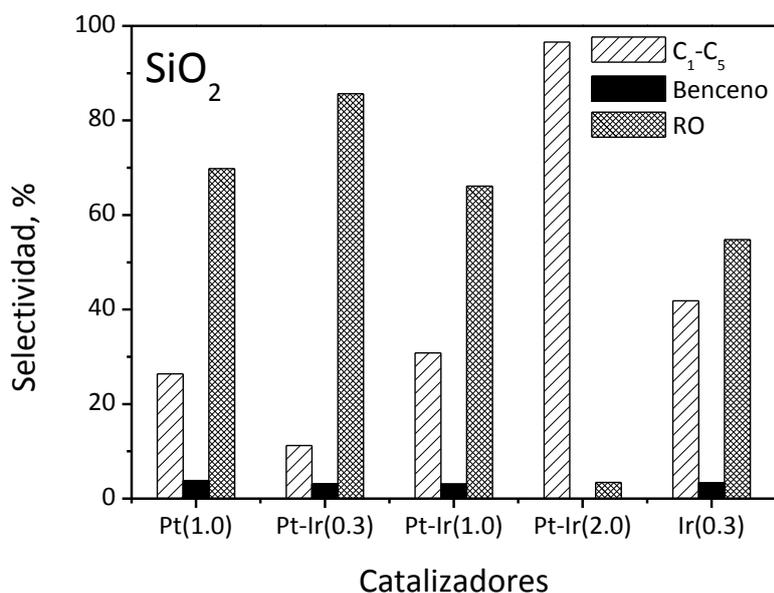


Figura 11: Selectividad a C₁-C₅, benceno y productos de apertura (RO) de los catalizadores Pt-Ir(x)/SiO₂ a los 15 minutos de reacción (T_{red}=T_{rxn}= 250 °C).

Se puede observar en la Figura 11 que la selectividad a benceno de toda la serie es baja. Como se ha mencionado en el Capítulo 4, la formación de aromáticos necesita de los dos tipos de sitios catalíticos (metálicos y ácidos) para transformar un anillo de 5 átomos de carbono a uno de 6 átomos de carbono. La SiO₂ posee menor acidez que la alúmina y por lo tanto produce menos aromáticos como se verá en el Capítulo 7 donde se comparan las actividades de los catalizadores preparados en distintos soportes.

En los catalizadores bimetálicos la selectividad a C₁-C₅ aumenta con el tenor de Ir, como era esperable, debido al aumento de la acidez que aumenta el craqueo y la actividad hidrogenolítica que produce el agregado de Ir. La selectividad a productos de RO (2MP + 3MP + n-C₆) es mayor en el catalizador Pt-Ir(0.3)/SiO₂ probablemente porque posee un adecuado balance metal/ácido para esta reacción.

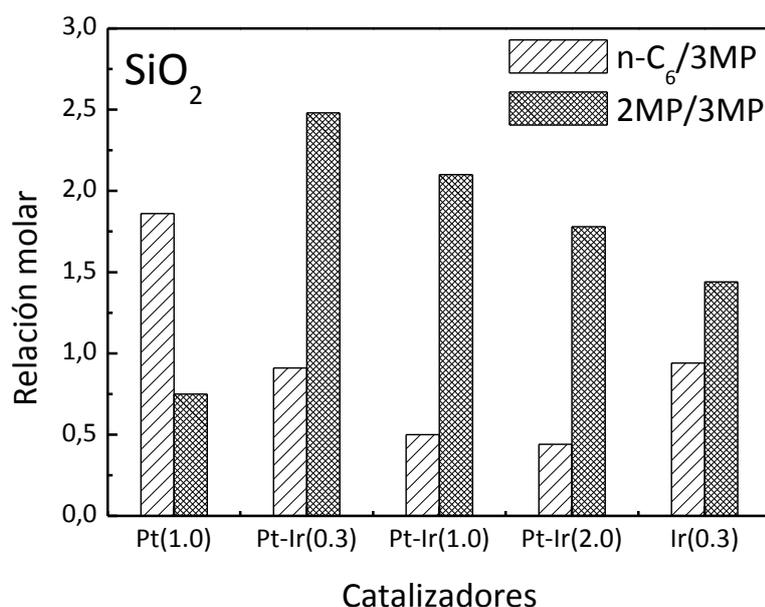


Figura 12: Relación molar n-C₆/3MP y 2MP/3MP de los catalizadores Pt-Ir(x)/SiO₂ a los 15 minutos de reacción (T_{red}=T_{rxn}= 250 °C).

Dado los valores presentados en la Figura 12 se puede decir que todos los catalizadores presentan un comportamiento intermedio dado que la relación n-C₆/3MP se encuentra entre cero y dos, siendo el catalizador Pt-Ir(2.0) el que se aproxima más al mecanismo selectivo. Se puede postular que la ocurrencia del mecanismo no selectivo podría deberse a cierta acidez del soporte que transforme los productos primarios de la reacción de hidrogenólisis en otros compuestos. Por ejemplo, produzca el craqueo o la deshidrociclización enmascarando los resultados.

3.9. SRO de Decalina

La Tabla 6 presenta los valores de conversión de decalina y la cantidad final de cis y trans decalina y su relación luego de 6 horas de reacción. Se recuerda que la decalina utilizada en los experimentos posee un 37.5 % del isómero cis, por lo tanto una relación trans/cis=1.63. Se puede observar en la Tabla 6 que la relación trans/cis es mayor que la relación inicial (1.63). Mayores relaciones trans/cis podrían deberse a la mayor reactividad del isómero cis [7, 8] y también a las reacciones de isomerización cis/trans [9]. Ha sido reportado que la cis-decalina es más selectivamente convertida en productos de apertura que las trans-decalina, la cual es convertida principalmente en productos de craqueo [7]. Además, se puede observar que la relación trans/cis decalina de los catalizadores bimetálicos es mayor que las de los monometálicos de Pt e Ir. Es notable la baja relación trans/cis decalina del catalizador monometálico de Ir y que en todos los catalizadores bimetálicos la mayor relación trans/cis decalina se obtiene a 325 °C.

Además, se puede observar en la Tabla 6 que la conversión aumenta notablemente con la temperatura y con la carga de Ir como era esperable. Estos resultados están de acuerdo con los resultados obtenidos para MCP, HCP e In-C₅. Siendo el catalizador más activo el de Pt-Ir(2.0)/SiO₂ a 350 °C.

Al igual que en capítulos anteriores los productos de la reacción de decalina fueron clasificados considerando el criterio utilizado por Santikunaporn y col. [7] y Chandra Mouli y col. [10, 11], es decir: Productos de craqueo (PC), Productos de apertura del anillo (RO) C₁₀, Productos de contracción del anillo (RC) y productos deshidrogenados pesados (entre ellos el naftaleno) (DH).

La Figura 13 presenta la selectividad a productos de apertura del anillo (RO) en función de la temperatura de reacción de los catalizadores estudiados. Es importante señalar que los catalizadores monometálicos de Pt y de Ir no han producido compuestos de RO a las tres temperaturas ensayadas, en consecuencia su selectividad a RO fue cero. En el caso del catalizador monometálico de Pt esto probablemente se deba a que el Pt posee baja capacidad hidrogenolítica y el soporte (SiO₂) posee muy

baja acidez. En consecuencia, no tiene ni los sitios metálicos ni ácidos para promover otras reacciones como la hidrogenólisis, la isomerización y el craqueo. Algo similar ocurre con el catalizador monometálico de Ir pero este posee cierta capacidad hidrogenolítica para romper los enlaces C-C de la decalina para que la selectividad a productos deshidrogenados no sea del 100 % (Figura 14).

Tabla 6. Conversión y porcentaje de Cis y Trans Decalina luego de la reacción de SRO a las distintas temperaturas de reacción. Condiciones experimentales: P= 1 atm, t=6 h, 1360 rpm, $V_{dec} = 25$ ml, $m_{cat} = 1$ g.

Catalizador	Temp., °C	Conversión	Trans Decalina, %	Cis Decalina, %	Trans/Cis
Pt(1.0)/SiO ₂	300	4.6	50.61	44.79	1.13
	325	5.5	74.39	20.11	3.7
	350	6.8	80.50	12.70	6.34
Pt-Ir(0.3)/SiO ₂	300	1.1	89.10	9.80	9.09
	325	6.1	86.40	7.50	11.52
	350	7.9	79.20	12.90	6.14
Pt-Ir(1.0)/SiO ₂	300	1.6	88.10	10.30	8.55
	325	7.7	86.50	5.80	14.91
	350	11.3	72.51	16.19	4.48
Pt-Ir(2.0)/SiO ₂	300	4.6	84.10	11.30	7.44
	325	9.9	78.10	12.00	6.51
	350	20.5	68.90	10.60	6.5
Ir(0.3)/SiO ₂	300	4.4	45.02	50.58	0.89
	325	5.9	44.83	49.27	0.91
	350	6.1	58.06	35.84	1.62

Evidentemente, la actividad hidrogenolítica superior, de los ensambles de Pt e Ir comparada con los metales puros explica la mayor selectividad de los catalizadores bimetalicos. La selectividad disminuye con el aumento de la temperatura de reacción porque a mayores temperaturas se favorece la deshidrogenación que conduce a la formación de naftaleno (Figura 14).

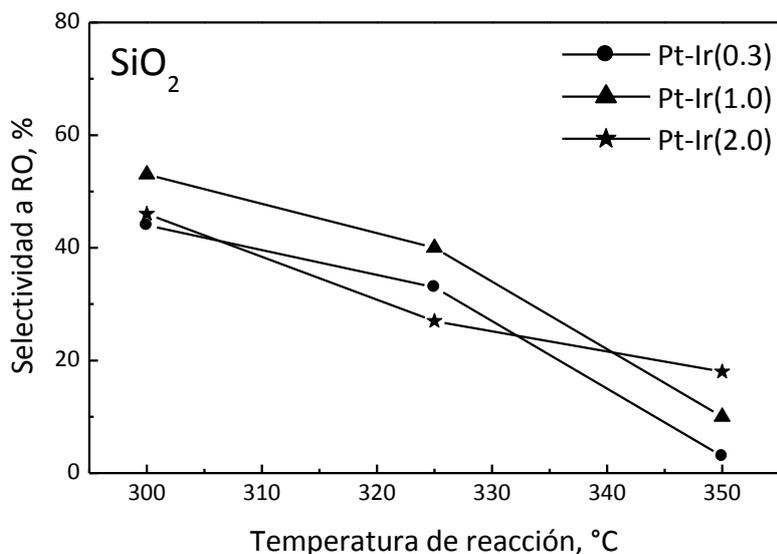


Figura 13. Selectividad a productos de apertura del anillo (RO) en función de la temperatura a las 6 horas de reacción.

Además, se puede observar que el catalizador bimetalico que presentó mayor relación CP/CH (Pt-Ir(1.0)/ Al_2O_3) presenta la mejor selectividad a baja temperatura de reacción (300 $^{\circ}\text{C}$), mientras que a alta temperatura de reacción (350 $^{\circ}\text{C}$) el catalizador Pt-Ir(2.0) es el que posee la mayor selectividad a RO. En conclusión, los productos de apertura del anillo (RO) disminuyen con el aumento de la temperatura de reacción debido a que su formación es un compromiso entre el aumento de las reacciones de deshidrogenación, hidrogenólisis de los enlaces C-C y craqueo sobre la débil función ácida de los catalizadores.

La Figura 14 muestra los valores de la selectividad a productos deshidrogenados en función de la temperatura de reacción de todos los catalizadores de la serie. Se observa que la selectividad a productos de DH aumenta con la temperatura de reacción. De acuerdo a las leyes de la termodinámica es esperable un aumento en la selectividad a productos deshidrogenados con el aumento de la temperatura de reacción debido a que la reacción de deshidrogenación es reversible y endotérmica, por lo tanto un aumento de la temperatura de reacción la favorece [3].

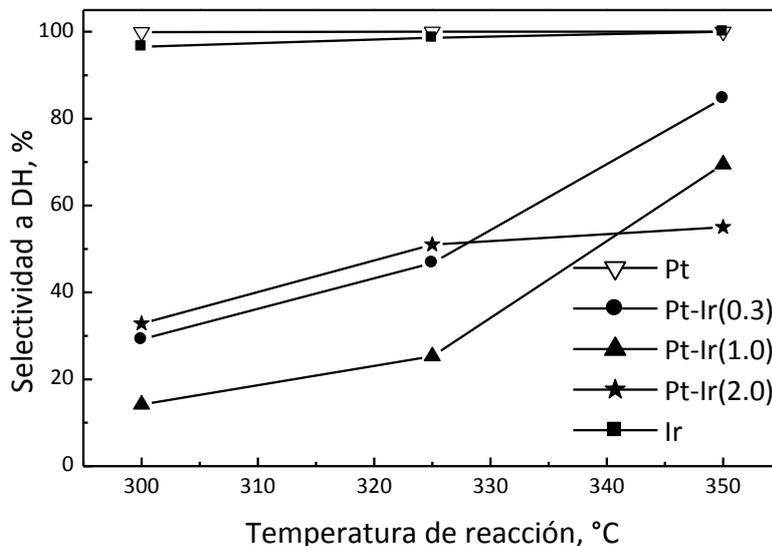


Figura 14. Selectividad a productos de deshidrogenación (DH) en función de la temperatura a las 6 horas de reacción.

Se puede decir, que todos los catalizadores tienen muy alta selectividad (> 50 %) a productos deshidrogenados a 350 °C, excepto el catalizador Pt-Ir(2.0) que posee alta actividad hidrogenolítica (Tabla 3), lo cual modifica la selectividad a otros productos de reacción.

Se muestran en la Figura 15 los valores de la selectividad a productos de craqueo a las tres temperaturas de reacción de los catalizadores estudiados. La selectividad a productos de craqueo de los catalizadores monometálicos de Pt e Ir fue muy baja (<0.5%) y no se han graficado para simplificar la figura. La baja selectividad a productos de craqueo del catalizador monometálico de Pt y la alta selectividad que posee el catalizador Pt-Ir(0.3) indican que la reacción no solo se produce en los sitios ácidos del catalizador. La diferencia en la acidez total en ambos catalizadores es de solo el 6 % (Tabla 2) y uno de ellos posee la mínima selectividad a PC y el otro la máxima de los catalizadores soportados en SiO₂. Por lo tanto, los productos de craqueo incluyen a productos de hidrogenólisis múltiples de la molécula de decalina.

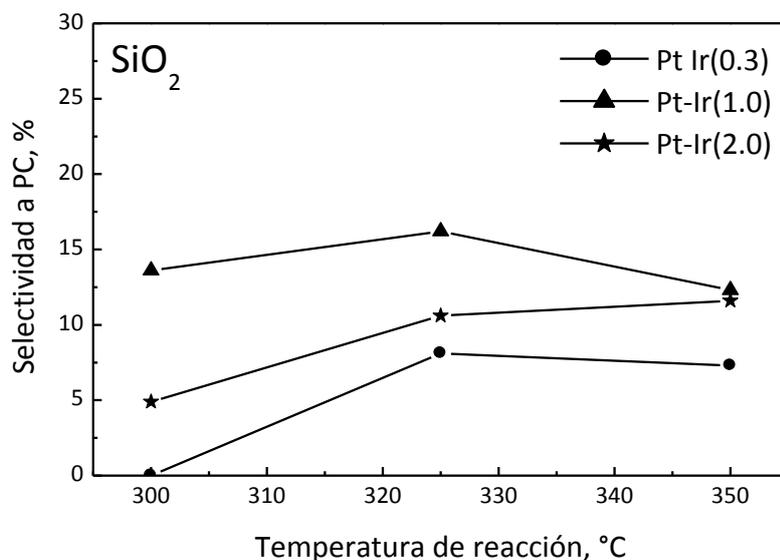


Figura 15. Selectividad a productos de craqueo (PC) en función de la temperatura a las 6 horas de reacción.

La selectividad a productos de craqueo debería aumentar con la temperatura de reacción dado que las reacciones de craqueo catalizadas por los sitios ácidos del soporte poseen una alta energía de activación [3]. El aumento con la temperatura de reacción solo acontece con el catalizador Pt-Ir(2.0). Los otros dos catalizadores bimetalicos presentan un máximo de selectividad a PC a 325 °C. Esto podría deberse que a altas temperaturas de reacción se favorece la formación de compuestos deshidrogenados (principalmente naftaleno) que son más estables que la decalina. Se recuerda que las reacciones de deshidrogenación son muy rápidas y se alcanza rápidamente el equilibrio termodinámico [3].

La Figura 16 presenta los valores de selectividad a productos de contracción del anillo a las tres temperaturas de reacción estudiada. Entre los productos obtenidos con el catalizador monometálico de Pt no se detectó la presencia de compuestos de contracción de anillo debido a que como se ha reportado, solo produce compuestos deshidrogenados (Figura 14). Algo similar ocurre con el catalizador monometálico de Ir, no obstante se observa una pequeña cantidad de compuestos de contracción del anillo.

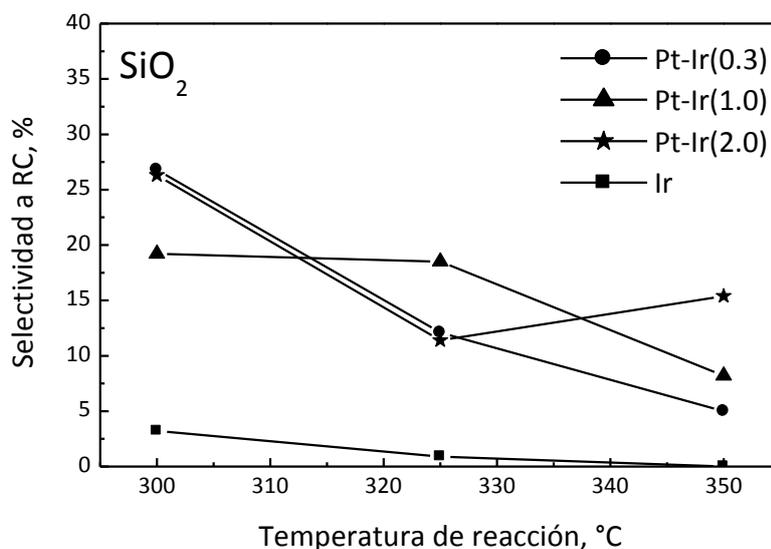


Figura 16. Selectividad a productos de contracción del anillo (RC) en función de la temperatura a las 6 horas de reacción.

Como se ha señalado en capítulos anteriores, la reacción de contracción del anillo es catalizada por los sitios ácidos del catalizador. Debería formar anillos de 5 átomos de carbono, los cuales debido a la tensión de los enlaces C-C serían más fáciles de romper formado los productos deseados. Por lo tanto, los compuestos de contracción de anillo son productos intermedios de la reacción, en consecuencia, los catalizadores más activos deberían producir baja cantidad de ellos. Su evolución con la temperatura de reacción es compleja dado que por un lado un aumento de la temperatura de reacción la favorece, por otro lado es favorecida la transformación de estos productos intermedios en otros compuestos.

Se puede observar en la Figura 16 que a mayor temperatura de reacción menor es la selectividad a productos de RC. Esto indica que estos productos intermedios son transformados en otros productos de reacción.

Del análisis de las Figuras 13 a 16 puede concluirse que a altas temperaturas de reacción se favorecen las reacciones de deshidrogenación, la selectividad a productos

de craqueo que debería aumentar con la temperatura no ocurre como era esperable posiblemente porque antes ocurre la reacción de deshidrogenación formado compuestos constituidos por anillos aromáticos que son más estables termodinámicamente. La selectividad a productos de apertura del anillo disminuye con la temperatura. La mejor selectividad a productos de RO se obtuvo con el catalizador Pt-Ir(1.0)/SiO₂.

4. Conclusiones

Se encontró que los catalizadores de Pt-Ir soportados en SiO₂ preparados por coimpregnación poseen una fase metálica con fuerte interacción Pt-Ir y débil interacción con el soporte. Evidencia de ello es la baja temperatura de reducción de los catalizadores bimetálicos.

La acidez del soporte varía con la carga metálica, produciéndose un ligero aumento de la acidez y de la fuerza ácida a medida que aumenta la carga de Ir.

La reacción de In-C₅ mostró que la selectividad a isómeros de C₅ no correlaciona con la acidez del catalizador como era esperable debido a la fuerte actividad de la fase metálica. Sin embargo, los valores de selectividad a propano (producido por craqueo) correlacionan con la temperatura del pico máximo de desorción de la piridina.

A pesar de la baja acidez del soporte, la reacción de apertura de MCP se produce por un mecanismo de reacción intermedio entre el selectivo y el no selectivo. La actividad aumenta con el contenido de Ir. La selectividad a RO es mayor en el catalizador de Pt-Ir(0.3) /SiO₂.

Por último se encontró que la conversión de decalina aumenta significativamente con la carga metálica y la temperatura de reacción. Existe un compromiso entre los diferentes productos de reacción, a alta temperatura se favorece la deshidrogenación y el craqueo mientras que a menores temperatura de reacción se obtiene mayor selectividad a los productos deseados (RO) aunque con

menor conversión. La mejor selectividad a productos de RO se obtuvo con el catalizador Pt-Ir(1.0)/SiO₂.

5. Bibliografía

- [1] T. Nanba, S. Shinohara, S. Masukawa, J. Uchisawa, A. Ohi, A. Obuchi; *Appl. Catal. B* 84 (2008) 420.
- [2] C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, S. Subramanian, J.A. Schwarz; *Appl. Catal. A* 74 (1991) 65.
- [3] J.M. Parera, N.S. Fígoli, In: G.J. Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera (Ed). *Catalitic Naphta Reforming: Science and Tecnology*, New York: Marcel Dekker Inc (1995), Cap.3.
- [4] V. Benitez, M. Boutzeloit, V.A. Mazzieri, C. Especel, F. Epron, C.R. Vera, P. Marécot, C.L. Pieck; *Appl. Catal. A* 319 (2007) 210.
- [5] G. Maire, G. Plouidy, J.C. Prudhomme, F.G. Gault; *J. Catal.* 4 (1965) 556.
- [6] L. B. Galperin, J.C. Bricker, J.R. Holmgren; *Appl. Catal. A*: 239 (2003) 297.
- [7] M. Santikunaporn, J.E. Herrera, S. Jongpatiwut, D.E. Resasco, W.E. Alvarez, E.L. Sughrue, *J. Catal.* 228 (2004) 100.
- [8] E.F. Sousa-Aguiar, C.J.A. Mota, M.L. Valle Murta, M. Pinhel da Silva, D. Forte da Silva, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 104 (1996) 267.
- [9] R.C. Schucker, *J. Chem. Eng. Data* 26 (1981) 239.
- [10] K. Chandra Mouli, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 304 (2009) 77.
- [11] K. Chandra Mouli, V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, Z. Ring, *Appl. Catal. A* 321 564 (2007) 17.

Capítulo 7

Influencia del soporte sobre la actividad catalítica

Influencia del soporte sobre la actividad catalítica

En este capítulo se estudia la influencia de los distintos soportes utilizados (Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2) sobre la actividad catalítica en apertura selectiva de decalina y metilciclopentano. Además, se presenta un estudio comparativo de las propiedades de los diferentes catalizadores soportados.

1. Superficie Específica

La Tabla 1 muestra los valores de superficie específica, tamaño y volumen de poro de los tres catalizadores soportados con igual carga metálica. El catalizador soportado en Al_2O_3 , fue el que mostró la mayor área superficial, mientras que el mayor volumen de poro lo posee la SiO_2 y el mayor radio de poro lo presenta la TiO_2 . En todos los casos dada la baja carga metálica las propiedades físicas del soporte no variaron por la incorporación de metales.

Tabla 1. Área superficial, volumen y diámetro de poro para el catalizador Ir(0.3) en los distintos soportes.

Catalizador	Ir(0.3)/ SiO_2	Ir(0.3)/ TiO_2	Ir(0.3)/ Al_3O_2
Área Superficial	130 m^2/g	59 m^2/g	189 m^2/g
Volumen Microporo	0.0065 cm^3/g	0.0000 cm^3/g	0.0102 cm^3/g
Volumen de poros	0.53 cm^3/g	0.28 cm^3/g	0.48 cm^3/g
Radio medio de poro:	47 Å	80 Å	51 Å

2. Reducción a temperatura programada (TPR)

En la Figura 1 se observan los perfiles de TPR obtenidos para los catalizadores soportados en los tres soportes evaluados. Se puede observar en el caso de los catalizadores monometálicos que cuando el soporte es SiO_2 el pico de reducción de los óxidos de Ir aparece a menor temperatura que el de los óxidos de Pt mientras que para los soportes TiO_2 y Al_2O_3 ocurre lo contrario.

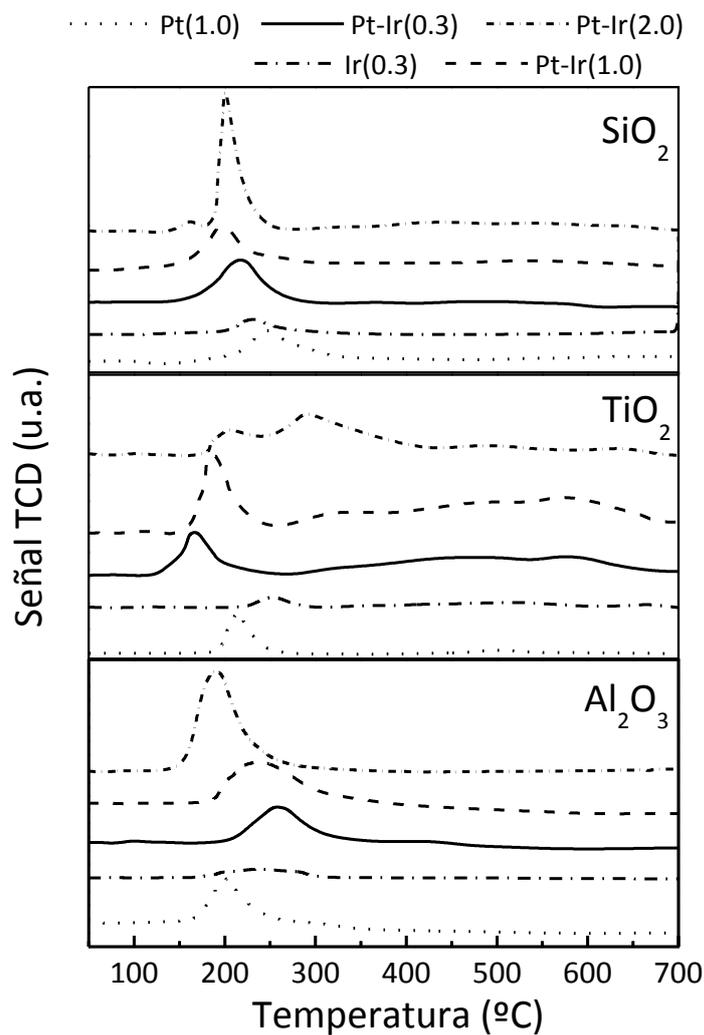


Figura 1. Perfiles de TPR de catalizadores soportados en Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2 .

Carnevillier y col. [1] reportaron que los picos de reducción a baja temperatura se deben a especies de óxido de Ir de partículas de gran tamaño, mientras que las especies que se reducen a mayor temperatura se deben a la reducción de especies de óxido de Ir bien dispersas. Se puede observar en la Figura 1 que el Pt depositado sobre Al_2O_3 presenta un gran pico de reducción centrado en los 200 °C mientras que cuando se deposita en SiO_2 dicho pico de reducción se desplaza a 246 °C. La mayor temperatura de reducción de las especies oxidadas de Pt en SiO_2 podría deberse a que el Pt se encuentra formando partículas de menor tamaño que en Al_2O_3 . Las partículas de menor tamaño interaccionarían más fuertemente con el soporte retardando su reducción.

En los tres soportes estudiados, las interacciones entre el Pt y el Ir son fuertes dado que se observa un único pico de reducción (exceptuando el catalizador Pt-Ir(2.0)/ TiO_2) correspondiente a la reducción simultánea de los dos componentes que forman la fase metálica. En el caso del catalizador Pt-Ir(2.0)/ TiO_2 hemos observado en el Capítulo 5 que presenta dos picos de reducción: el primer pico a 205 °C podría ser adjudicado a los ensambles de Pt-Ir ricos en Pt y el segundo pico a 291 °C podría corresponder a la reducción de los ensambles Pt-Ir ricos en Ir o a las especies de Ir segregadas [2].

3. Caracterización por Quimisorción de CO

En la tabla 2 se muestran los valores de dispersión metálica obtenidos por quimisorción de CO de los catalizadores soportados.

Se puede observar que el catalizador monometálico Pt/ SiO_2 posee el mayor valor de dispersión metálica de acuerdo con el menor tamaño de partícula estimado por TPR, en concordancia con lo reportado por Carnevillier y col. [1]. En el caso de los catalizadores bimetálicos, los valores de dispersión metálica no tienen una tendencia definida con el soporte. Sin embargo, se destacan el catalizador Pt-Ir(2.0)/ SiO_2 y el catalizador Pt-Ir(2.0)/ Al_2O_3 por poseer la menor y mayor dispersión metálica de los bimetálicos respectivamente.

Tabla 2. Valores de dispersión obtenidos durante la Quimisorción de CO de los catalizadores de Pt-Ir en distintos soportes.

Catalizador	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
Pt(1.0)	54	60	67
Pt-Ir(0.3)	43	49	46
Pt-Ir(1.0)	45	39	42
Pt-Ir(2.0)	56	33	28
Ir(0.3)	44	21	45

4. Desorción a temperatura programada de piridina (TPD- piridina)

En la Figura 2 se presentan los valores de acidez de los catalizadores en los tres soportes estudiados. Puede observarse que la acidez de los catalizadores bimetalicos soportados en Al₂O₃ y SiO₂ aumenta ligeramente a medida que aumenta el contenido de Ir, una tendencia opuesta se encontró para catalizadores bimetalicos soportados en TiO₂. Teniendo en cuenta el carácter ácido de los óxidos de Ir, el comportamiento de los catalizadores bimetalicos soportados en Al₂O₃ y SiO₂ se comprende fácilmente. El comportamiento aparentemente anómalo encontrado para los catalizadores bimetalicos soportados en TiO₂ puede ser debido a un bloqueo parcial de sitios ácidos como consecuencia de la migración de especies TiO_x (x < 2) durante el procedimiento de reducción de loa catalizadores [2, 3]. Por otra parte, se puede observar en la Figura 2, que los catalizadores soportados sobre Al₂O₃ son más ácidos que los soportados en TiO₂, y los soportados en SiO₂ presentan una acidez aún menor. Por ejemplo, el catalizador Pt/SiO₂ posee solo el 20 % de la acidez de un catalizador Pt/Al₂O₃. Estos resultados están de acuerdo con los de Novaro y col. [4] quienes reportaron que la acidez de los soportes disminuye según la secuencia Al₂O₃ > TiO₂ > SiO₂.

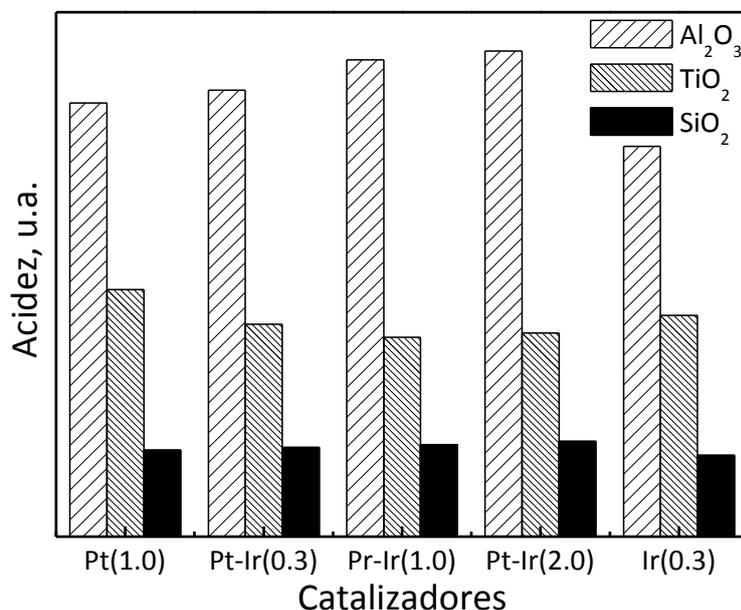


Figura 2. Acidez obtenida por TPD de Piridina para los catalizadores soportados en Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂.

5. Isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno

Es conocido que la reacción de isomerización esquelética de 3,3 dimetil 1 buteno (33DM1B) cuyo esquema de reacción ha sido presentado en el Capítulo 3 es relativamente simple con solo dos productos de reacción: 2,3-dimetil 1 buteno (23DM1B) y 2,3 dimetil 2 buteno (23DM2B). A altas temperaturas de reacción (> 300 °C) aparecen otros productos, principalmente metilpentanos [5]. La etapa lenta de la reacción es la isomerización del carbocatión intermediario que se produce a través de la migración de un grupo metilo. La isomerización esquelética de 33DM1B y la migración del doble enlace C=C ocurre vía migración del ión carbonio intermediario en los sitios de acidez Brønsted.

En las condiciones usadas (250 °C) la reacción fue 100 % selectiva a 2,3-dimetil-2-buteno (23DM2B) y 2,3-dimetil-1-buteno (2,3DM1B), mostrando que la reacción solo ocurre sobre los sitios de acidez Brønsted del soporte. Las experiencias realizadas con

pretratamientos de reducción u oxidación dieron los mismos resultados en términos de actividad y selectividad confirmando que los sitios metálicos no intervienen en la reacción. En consecuencia la conversión de 3,3-dimetil-1-buteno (33DM1B) es proporcional a la cantidad de sitios de acidez Brønsted del soporte. Como era esperado, puede observarse en la Figura 3 que la Al_2O_3 posee mayor acidez Brønsted que los otros dos soportes estudiados mientras que la SiO_2 casi no posee sitios de acidez Brønsted. Estos resultados están de acuerdo con la acidez total determinada por desorción de piridina.

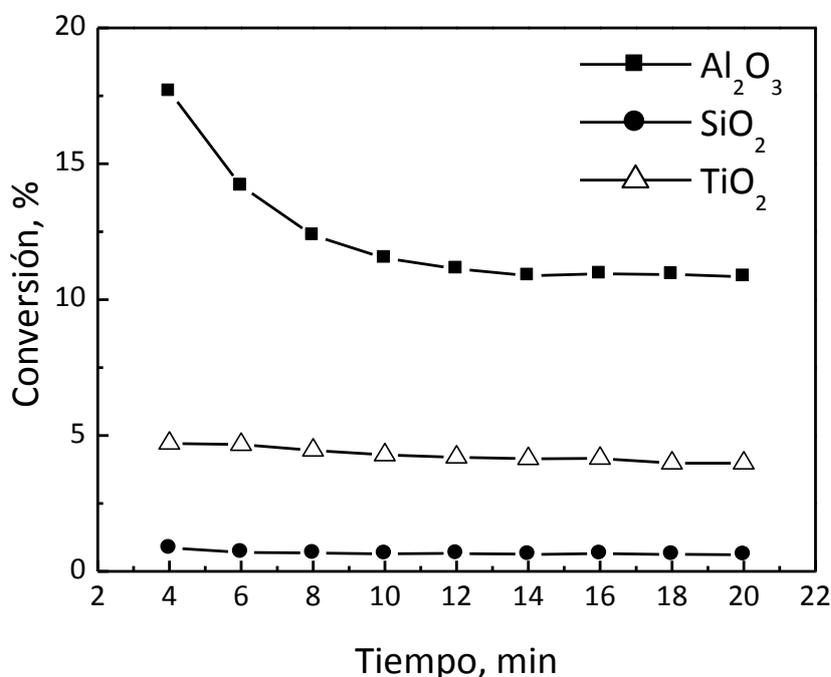


Figura 3. Conversión total obtenida en isomerización de 33DM1B para Pt(1.0) sobre los tres soportes (Pretratamiento 1 hora a 450 °C en H_2 , temperatura de reacción 250 °C).

La Figura 4 muestra que la selectividad a 2,3DM1B y 2,3DM2B no cambia con el tiempo de reacción produciéndose en los tres soportes mayormente la formación de 2,3DM1B.

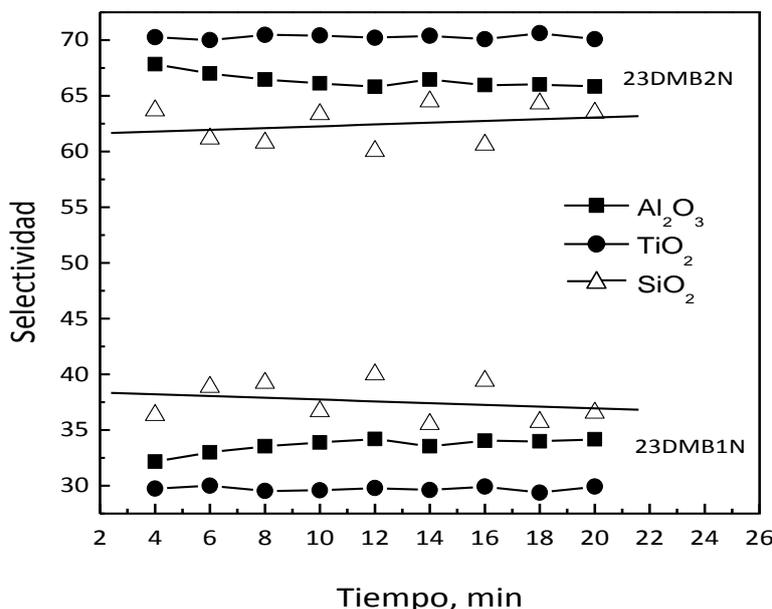


Figura 4. Selectividad obtenida para Pt(1.0) sobre los tres soportes.

6. Actividad hidrogenolítica y deshidrogenante

En la Figura 5 se presentan los resultados obtenidos durante las reacciones DCH e HCP con los catalizadores de Pt-Ir soportados en Al₂O₃, SiO₂ y TiO₂. Se ve que la mayor conversión en ambas reacciones test, siempre es alcanzada con los catalizadores con mayor carga metálica, a excepción de la SiO₂ (en deshidrogenación de ciclohexano) donde el catalizador más activo es el monometálico de Pt debido a su alta dispersión metálica (Tabla 2).

A igual carga metálica (excepto el catalizador Pt-Ir(2.0)/SiO₂) los catalizadores soportados en SiO₂ poseen mayor actividad deshidrogenante que los soportados en Al₂O₃ o TiO₂. Esto podría deberse a la presencia de partículas más pequeñas de Pt-Ir cuando el soporte es SiO₂. Sin embargo, los resultados de dispersión metálica reportados en la Tabla 2 no muestran diferencias que justifiquen su mayor actividad. Por lo tanto, a pesar que la reacción de deshidrogenación es catalizada solamente por los sitios metálicos no puede descartarse la influencia del soporte. La menor actividad

de los catalizadores soportados en TiO_2 puede deberse a la migración de especies de TiO_x hacia la superficie del Pt que se produce durante la etapa de calcinación ($500\text{ }^\circ\text{C}$) [6]. Esto crearía sitios activos en la interfase Pt- TiO_2 , mientras que simultáneamente destruye grandes ensambles de átomos de Pt-Ir requeridos para reacciones de hidrogenólisis [3]. En concordancia con ello, Tauster y col [7] reportaron que las propiedades químicas de metales nobles pueden ser drásticamente afectadas por la interacción con la superficie de TiO_2 .

La conversión de ciclopentano/conversión de ciclohexano es 0.56 y 0.39 para el catalizador de Pt soportado en Al_2O_3 y SiO_2 , respectivamente. Esta relación entre actividad hidrogenolítica y deshidrogenante debería aumentar con el tamaño de la partícula metálica.

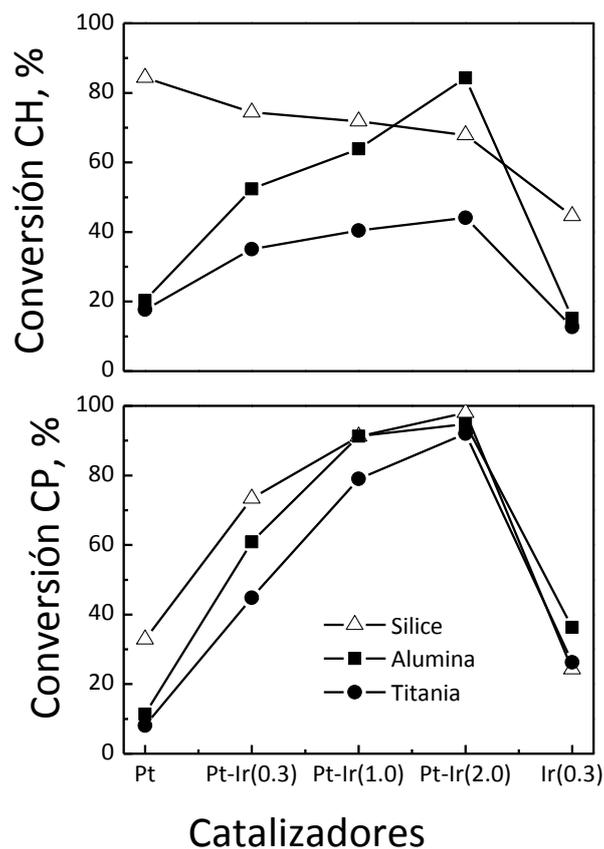


Figura 5. Conversión obtenida en DCH e HCP en catalizadores soportados en Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2 .

Es notable que se obtenga mayor diferencia de actividad en la reacción de DCH que en la HCP al variar el soporte. Esto podría deberse a que a pesar de que ambas

reacciones son catalizadas por la función metálica, ha sido reportado que los sitios ácidos del catalizador tienen influencia en la reacción de DCH [8].

7. Apertura Selectiva de Metilciclopentano

En la Tabla 3 pueden observarse los valores de conversión obtenidos a los 15 minutos de reacción de apertura de MCP para los distintos catalizadores en los tres soportes estudiados. Se puede observar que al aumentar la carga de Ir aumentan los valores de conversión en todos los casos, es decir que el catalizador Pt-Ir(2.0) siempre es el más activo de la serie independientemente del soporte.

Comparando la influencia de los soportes, se ve que son más activos los catalizadores soportados en SiO_2 , le sigue la TiO_2 y por último la Al_2O_3 . La mayor actividad de los catalizadores soportados en TiO_2 es inesperada pero puede atribuirse a la menor temperatura de reducción ($250\text{ }^\circ\text{C}$) usada durante la etapa de pretratamiento que conduce a una menor migración de las especies de TiO_x y menor sinterización de la fase metálica [9]. Es importante señalar que el fenómeno de la migración de las partículas de TiO_x podría crear nuevos sitios activos en la interfaz Pt- TiO_2 e Ir- TiO_2 [10]. Cabe destacar, que Pt-Ir(2.0)/ SiO_2 presenta la mayor conversión pero se debe a la formación de productos de craqueo, como se vio en el Capítulo 6, obteniéndose una muy baja selectividad a productos de apertura del anillo. Por lo tanto, el catalizador más adecuado para producir productos de apertura es Pt-Ir(2.0)/ TiO_2 .

De acuerdo a los valores de las relaciones de $n\text{-C}_6/3\text{MP}$ y $2\text{MP}/3\text{MP}$ reportados en la Tabla 3 se puede concluir que todos los catalizadores bimetálicos incluidos en este estudio muestran un comportamiento intermedio con respecto al mecanismo de reacción, ya que los valores de la relación $n\text{-C}_6/3\text{MP}$ se encuentran entre 0 y 2. Sin embargo, el mecanismo selectivo se vuelve más importante cuando aumenta la carga de Ir, disminuyendo la relación molar $n\text{-C}_6/3\text{MP}$.

Tabla 3. Conversión y relación molar para los catalizadores soportados en Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂.(T_{red} = T_{rxn} = 250 °C)

Catalizador	Conversión, %	Selectividad RO	Relación Molar	
			n-C ₆ /3MP	2MP/3MP
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	5.6	72	2.98	1.31
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	12.3	65	1.28	1.16
Pt-Ir(1.0)/Al ₂ O ₃	28.7	71	0.63	1.70
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	41.9	65	0.80	1.43
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	4.8	67	39.87	2.13
Pt(1.0)/TiO ₂	3.2	64	6.34	2.51
Pt-Ir(0.3)/TiO ₂	26.1	86	0.53	1.95
Pt-Ir(1.0)/TiO ₂	44.4	95	0.18	2.60
Pt-Ir(2.0)/TiO ₂	71.5	90	0.20	1.81
Ir(0.3)/TiO ₂	5.9	75	-	-
Pt(1.0)/SiO ₂	12.1	70	1.90	0.70
Pt-Ir(0.3)/SiO ₂	58.2	86	0.90	2.50
Pt-Ir(1.0)/SiO ₂	70.8	65	0.50	2.10
Pt-Ir(2.0)/SiO ₂	98.0	4	0.40	1.80
Ir(0.3)/SiO ₂	28.8	54	0.90	1.40

8. SRO de Decalina

Como se ha visto en los capítulos anteriores la mejor selectividad a productos de apertura en la reacción de apertura de decalina fue alcanzada a 325 °C (a menor temperatura la conversión obtenida es baja y a alta temperatura se favorece la formación de productos de craqueo y deshidrogenados), por eso en la Tabla 4 se muestran los valores de conversión y selectividad obtenidos a esta temperatura para los catalizadores soportados en Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2 . Además, en el caso de los catalizadores soportados en TiO_2 se incluyeron los catalizadores activados a menor temperatura que demostraron ser más activos.

Se puede observar en todos los casos que al aumentar la carga metálica aumenta la conversión mientras que la selectividad a productos de apertura (productos deseados) es máxima en los catalizadores de Pt-Ir(1.0) en los tres soportes. Es importante señalar que los catalizadores con igual carga metálica poseen similar actividad (conversión) a pesar de la muy distinta concentración de sitios ácidos (Figura 2) que poseen. Esto indica que la reacción es fuertemente influenciada por los sitios metálicos y que la diferencia de acidez de los soportes no es lo suficientemente grande (por ejemplo soportes zeolíticos y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de gran acidez y SiO_2 casi neutra) como para provocar mayores diferencias en la actividad. Sin embargo, debe notarse que en el caso de los catalizadores soportados en TiO_2 activados a baja temperatura se obtiene una mayor conversión (principalmente con el catalizador Pt-Ir(2.0)/ TiO_2) con una gran selectividad a productos de apertura. Esto podría deberse a una menor migración de las partículas de TiO_x (por lo tanto, menor bloqueo de las partículas activas) y a la creación de nuevos sitios activos en la interfaz Pt- TiO_2 e Ir- TiO_2 [10].

La Tabla 4 muestra que de las tres series de catalizadores el más activo y selectivo a la formación de productos de apertura es Pt-Ir(2.0)/ TiO_2 activado por calcinación a 400 °C y reducción a 300 °C.

Tabla 4. Conversión y selectividad a productos de apertura en reacción de Decalina, para los catalizadores soportados en Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂. Condiciones experimentales: P = 1 atm, t = 6 h, T_{rxn} = 325 °C, 1360 rpm, V_{dec} = 25 ml, m_{cat} = 1 g.

Catalizador	Conversión, %	Selectividad RO, %
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	4.3	12.1
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	4.4	60.0
Pt-Ir(1.0)/Al ₂ O ₃	9.5	65.9
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	10.1	40.8
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	7.2	23.5
Pt(1.0)/TiO ₂	5.9	7.7
Pt(1.0)/TiO ₂ (*)	6.7	49.5
Pt-Ir(0.3)/TiO ₂	2.1	24.0
Pt-Ir(1.0)/TiO ₂	5.4	45.1
Pt-Ir(2.0)/TiO ₂	9.1	30.6
Pt-Ir(2.0)/TiO ₂ (*)	23.4	69.4
Ir(0.3)/TiO ₂	7.9	0.3
Ir(0.3)/TiO ₂ (*)	8.1	20.1
Pt(1.0)/SiO ₂	5.5	-
Pt-Ir(0.3)/SiO ₂	6.1	33.0
Pt-Ir(1.0)/SiO ₂	7.7	40.0
Pt-Ir(2.0)/SiO ₂	9.9	27.0
Ir(0.3)/SiO ₂	5.9	-

(*) Calcinados a 400°C y reducidos a 300°C

9. Conclusiones

Los soportes estudiados mostraron que sus propiedades influyen marcadamente en la distribución, tamaño e interacción de las partículas metálicas y en consecuencia esto se ve reflejado en la actividad catalítica, es decir actividad deshidrogenante e hidrogenolítica, así como también en las reacciones de apertura del anillo nafténico. El soporte por medio de sus sitios ácidos influye en las reacciones de apertura aunque su efecto no es muy marcado porque las diferencias de acidez de los soportes no son muy grandes.

Los resultados experimentales mostraron que el uso de TiO_2 activada por calcinación y reducción a moderadas temperaturas evita o disminuye la migración de las especies de TiO_x evitando la pasivación de la función metálica. Esto conduce a que la actividad y selectividad en apertura selectiva de decalina sea la más adecuada de los soportes investigados. Por otro lado los catalizadores soportados en TiO_2 , también presentan la mejor performance en apertura de metilciclopentano.

El catalizador más activo y selectivo a la formación de productos de apertura es $\text{Pt-Ir}(2.0)/\text{TiO}_2$ activado por calcinación a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y reducción a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

10. Bibliografía

- [1] C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, S. Subramanian, J.A. Schwarz; *Appl. Catal. A* 74 (1991) 65.
- [2] P. Panagiotopoulou, A. Christodoulakis, D.I. Kondarides, S. Boghosian, *J. Catal.* 240 (2006) 114.
- [3] D. Poondi, M.A. Vannice; *J. Mol. Catal.* 124 (1997) 79.
- [4] O. Novaro, C. Li, J. Wang, in *Catalytic Naphtha Reforming*, 2nd edition, G.J. Antos and A.M. Aitani (Editors) Marcel Dekker, New York (2004) 391.
- [5] E. A. Irvine, C.S. John, C. Kemball, A. J. Pearman, M. A. Day, R. J. Sampson, *J. Catal.* 61 (1980) 326.

- [6] W.E. Alvaréz, D.E. Resasco; J. Catal. 164, (1996) 467.
- [7] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten; J. American Soc. 100 (1978) 1.
- [8] R.-C. Chang, I. Wang, J. Catal. 107 (1987) 195.
- [9] M.A. Vicerich, V.M. Benitez, C. Especel, F. Epron, C.L. Pieck, Appl. Catal. A: General 453 (2013) 167.
- [10] G. Maire, G. Plouidy, J.C. Prudhomme, F.G. Gault, J. Catal. 4 556 (1965).

Capítulo 8

Influencia del Sodio

Influencia del Sodio

En el presente Capítulo se analiza la influencia del agregado de un ión alcalino, sodio, sobre el desempeño de los catalizadores soportados en alúmina. Se eligieron los catalizadores de mejor performance para la apertura del anillo de decalina y se les agregó sodio previamente al soporte de forma de analizar cómo influye el mismo en los resultados obtenidos.

1. Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon por coimpregnación, previo agregado de Na al soporte, como se describió en el Capítulo 3. Los catalizadores preparados fueron los siguientes:

#Pt-Ir(0.3)/Al₂O₃-Na(1.0)

#Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃-Na(0.5)

#Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃-Na(1.0)

#Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃-Na(1.5)

#Pt(1.0)/Al₂O₃-Na(1.0)

#Ir(0.3)/Al₂O₃-Na(1.0)

2. Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores se caracterizaron por las siguientes técnicas ya descritas en

el Capítulo 3 Experimental:

- # Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Inductivo (ICP-OES).
- # Determinación del contenido de Cloro por Espectrofotometría.
- # Reducción a Temperatura Programada (TPR).
- # Desorción a Temperatura Programada de piridina (TPD-piridina).
- # Microscopía de Transmisión electrónica (TEM).
- # Absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de CO.
- # Quimisorción de CO.

Las reacciones Test utilizadas para caracterizar los catalizadores ya descritas en el Capítulo Experimental se mencionan a continuación:

- # Hidrogenólisis de ciclopentano (HCP).
- # Deshidrogenación de ciclohexano (DCH).
- # Apertura de Metilciclopentano (MCP).
- # Apertura selectiva de decalina (SRO).

3. Resultados y Discusión

3.1 Contenido metálico y de cloro

El análisis químico de los catalizadores realizado por ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy) mostró que los porcentajes experimentales de los contenidos metálicos de cada muestra eran similares a los teóricamente esperados (Tabla 1).

Se puede observar que todos los catalizadores presentan un contenido de Pt e Ir muy próximo a los valores teóricos y que el agregado de Na conduce a catalizadores con menor contenido de cloro aunque no existe una correlación directa entre contenido de cloro y sodio.

Tabla 1: Porcentaje másico de Pt, Ir y Na determinado por ICP-OES y porcentaje de Cl de los catalizadores soportados en Al₂O₃.

Catalizador	Porcentaje de Pt	Porcentaje de Ir	Porcentaje de Cl
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	0.96	-	0.89
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	0.98	-	0.62
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	-	0.28	0.88
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	-	0.27	
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	1.01	0.24	0.91
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	0.93	0.22	0.71
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	0.98	1.93	0.90
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(0.5)	0.86	1.87	0.35
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	1.0	1.92	0.58
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.5)	0.93	1.85	0.74

3.2 Caracterización por TPR

En la Figura 1, se presentan los perfiles de TPR de los catalizadores monometálicos con y sin Na soportados en Al₂O₃. Los perfiles de reducción de los catalizadores monometálicos de Pt e Ir soportados en Al₂O₃ sin Na han sido previamente reportados en el Capítulo 4. El catalizador monometálico de Pt/Al₂O₃ posee un gran pico de reducción centrado alrededor de 200 °C debido a la reducción de los óxidos de PtO₂ a Pt°. Esta baja temperatura de reducción comparada con la reportada en otros trabajos 220-250 °C [1, 2] podría deberse a la ausencia de HCl en la etapa de impregnación y por lo tanto a una menor interacción soporte-Pt que facilita su reducción. Al agregar Na al soporte, el pico de reducción se corre a mayor temperatura y además aparece un nuevo pico cercano a los 525 °C. Esto nos indica que el Na estaría en interacción con el Pt produciendo un retardamiento en su reducción.

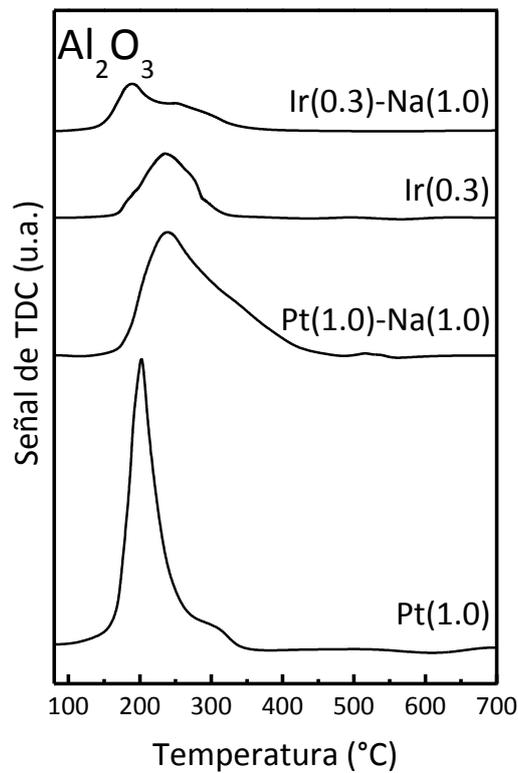


Figura 1. Perfiles de TPR de catalizadores Monometálicos soportados en Al_2O_3 con y sin Na.

El catalizador monometálico de $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta una amplia zona de reducción centrada alrededor de $240\text{ }^\circ\text{C}$. La amplia zona de reducción indicaría que existen diferentes especies de Ir con diferentes tamaños de partícula y por lo tanto con distinta interacción con el soporte. Carnevillier y col. [3] reportaron que los picos de reducción a baja temperatura se deben a especies de óxido de Ir de partículas de gran tamaño, mientras que las especies que se reducen a mayor temperatura se deben a la reducción de especies de óxido de Ir bien dispersas [4]. En el caso del Ir soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$, el pico de reducción se desplaza a menor temperatura de reducción, alrededor de los $180\text{ }^\circ\text{C}$ y se observa también la formación de un hombro de reducción que puede ser asignado a la reducción de las especies de óxido de Ir con mayor interacción con el soporte. Es importante remarcar la distinta influencia del Na sobre la reducción de las especies oxidadas de Pt y de Ir. En el caso del Pt produce un

retardamiento de la reducción y en el caso del Ir, los óxidos se reducen a menor temperatura. Esto puede deberse a dos fenómenos contrapuestos que ocurren durante la reducción de las especies oxidadas de Pt y de Ir. Por un lado, el Na disminuye la acidez del soporte produciendo una disminución de la interacción metal-soporte. En consecuencia, sus óxidos deberían reducirse a menor temperatura. Por el otro, el Na inhibe el spillover de H₂ del metal al soporte debido a la interacción metal-Na [4] dificultando la reducción del metal.

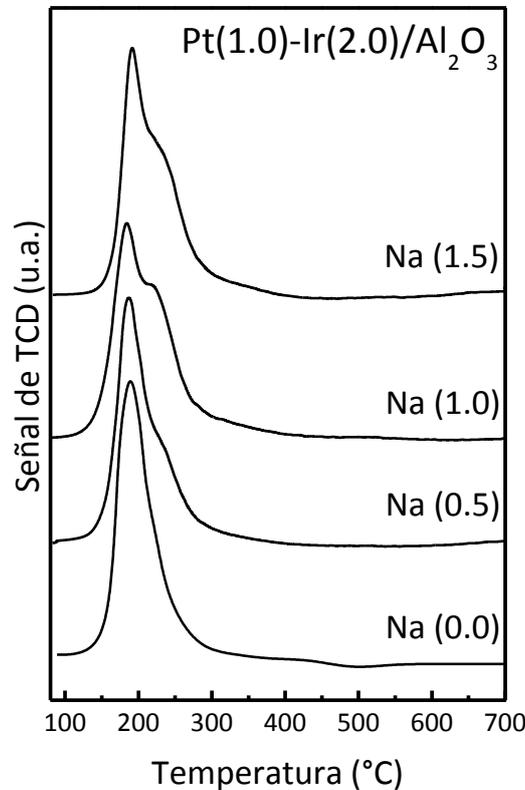


Figura 2. Perfiles de TPR de catalizadores Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃-Na(y).

La Figura 2 presenta los perfiles de TPR de los catalizadores Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃ con distintos porcentajes de Na. Puede observarse que se produce un corrimiento del pico de reducción a menor temperatura con el aumento del tenor de Na. Esto podría deberse a que el Na disminuye la acidez del soporte conduciendo a una disminución de la interacción metal-soporte facilitando la reducción de los óxidos metálicos. Además,

la menor temperatura de reducción podría deberse a la formación de partículas de Pt e Ir de gran tamaño. Debe tenerse en cuenta el efecto inhibitor del Na sobre el spillover de H₂ mencionado anteriormente que dificultaría la reducción de los metales. Por lo tanto, el pequeño desplazamiento de los picos de reducción se debe a la combinación de estos factores contrapuestos.

3.3 Caracterización por TPD de Piridina

En la tabla 2 se encuentran los resultados obtenidos en los TPD de piridina referidos a la acidez del catalizador monometálico de Pt/Al₂O₃. Como se ha mencionado anteriormente el área total de desorción es proporcional a la acidez total (Brønsted y Lewis) de los catalizadores. Estos muestran que el agregado de Na disminuye la acidez como era esperado dado el carácter básico del Na. Al aumentar el tenor de Na desde 0.5 % a 1.5 % disminuye la acidez. Además, se puede observar que los catalizadores bimetalicos sin Na poseen mayor acidez que los monometálicos de Pt y de Ir.

Tabla 2. Áreas de TPD de Piridina normalizadas de los catalizadores.

Catalizador	Área relativa de TPD de Piridina
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	1.00
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	0.75
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	0.90
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	0.71
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	1.03
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	0.70
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	1.12
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(0.5)	0.73
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	0.65
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.5)	0.55

3.4 Microscopía de Transmisión electrónica (TEM)

La Figura 3 muestra algunas imágenes representativas obtenidas por TEM de los catalizadores estudiados.

El análisis cualitativo muestra en todos los casos una distribución uniforme de las partículas metálicas que aparentemente tienden a crecer con el agregado de Na. A fin de determinar fehacientemente la influencia del agregado de Na sobre el tamaño de las partículas metálicas la Figura 4 muestra la distribución del tamaño de partícula de los catalizadores Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃-Na(y).

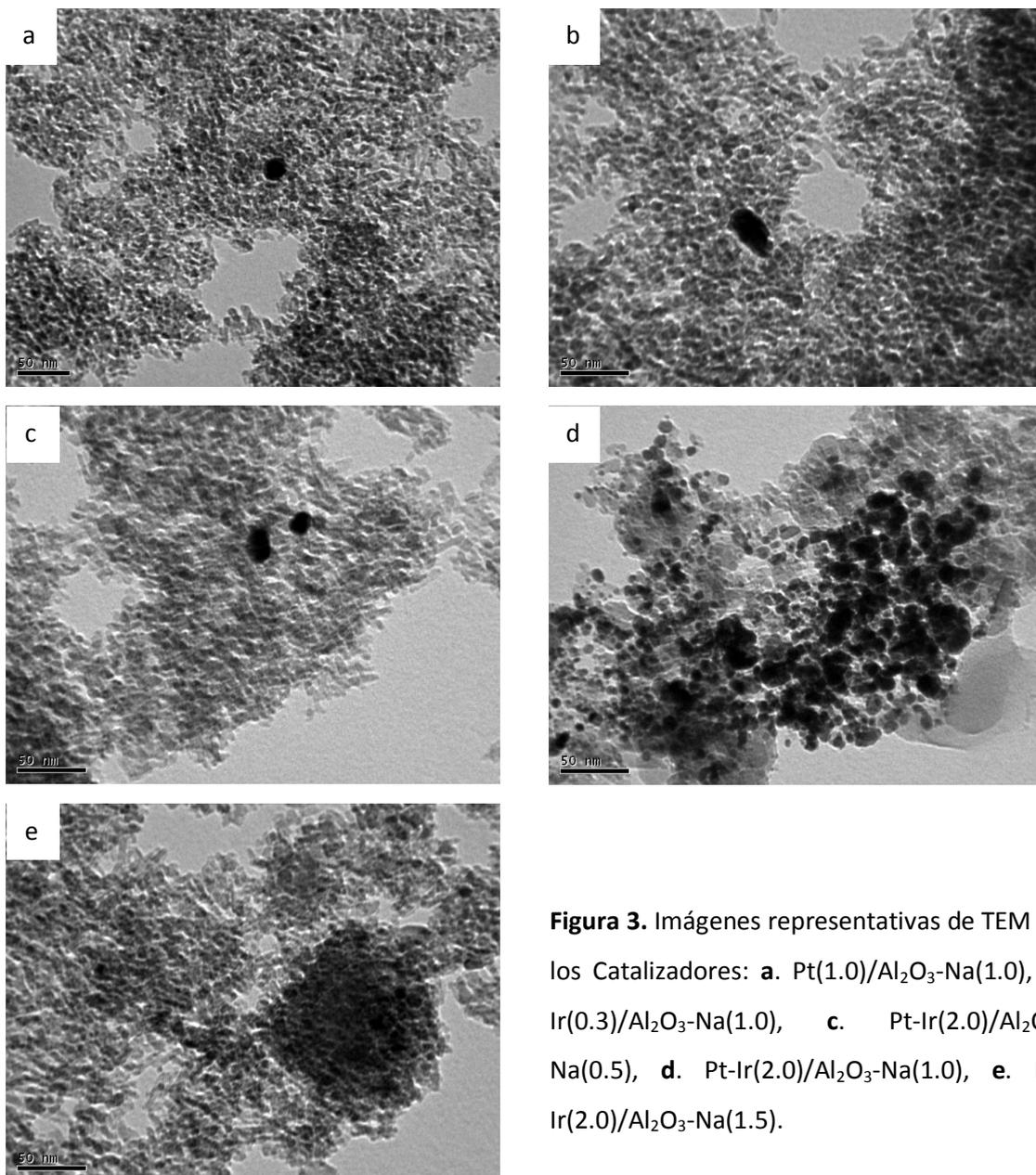


Figura 3. Imágenes representativas de TEM de los Catalizadores: **a.** Pt(1.0)/Al₂O₃-Na(1.0), **b.** Ir(0.3)/Al₂O₃-Na(1.0), **c.** Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃-Na(0.5), **d.** Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃-Na(1.0), **e.** Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃-Na(1.5).

Se puede observar que con el aumento de la concentración de Na hay un aumento en el tamaño de las partículas de metal. Esto podría ser debido a que el sodio neutraliza los sitios ácidos del soporte alúmina disminuyendo la interacción metal-soporte. Por lo tanto, durante la etapa de reducción de los catalizadores, Pt e Ir migran sobre el soporte formando partículas grandes de metal debido a su colisión. Se puede notar que la distribución de las partículas del catalizador con 1.5 % en peso de Na tiene una alta cantidad de partículas con un tamaño de 2 y 2.5 nm. Esto está de acuerdo con TPR donde se puede observar la aparición de un hombro a alta temperatura de reducción del catalizador con mayor contenido de sodio.

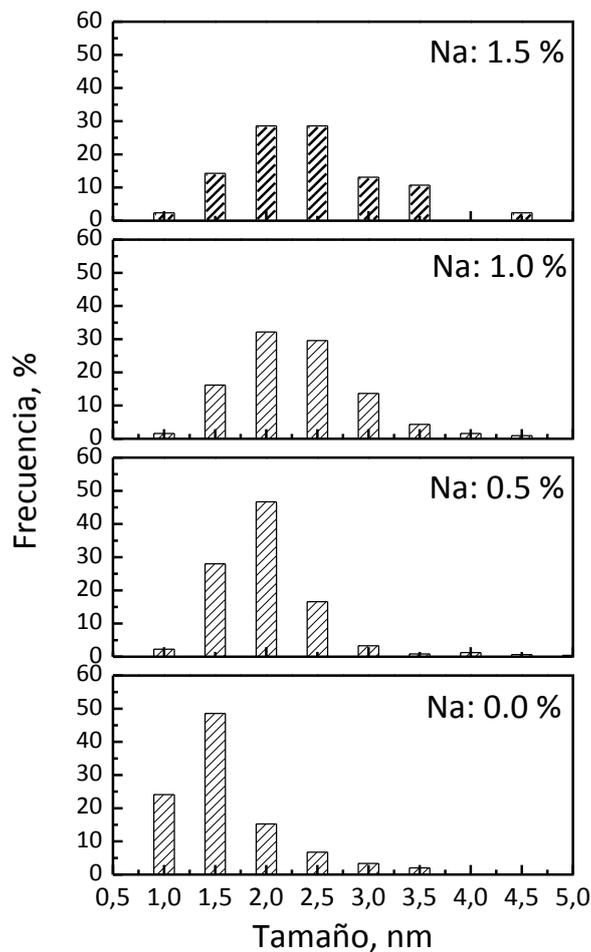


Figura 4. Distribución del tamaño de partícula obtenido por TEM en catalizadores bimetálicos soportados en Al_2O_3 con diferente contenido de sodio.

3.5 Caracterización por FTIR

La interacción entre los metales también se estudió por espectroscopia de FTIR-CO. La Figura 5 muestra los espectros IR a 30 Torr en la región de números de onda de 1850 a 2150 cm^{-1} para los catalizadores monometálicos de Pt e Ir, como también de los catalizadores bimetálicos Pt-Ir/ Al_2O_3 con y sin Na. En la Figura 5 se muestra sólo la región de número de onda correspondiente a CO lineal, porque la banda debido a CO adsorbido en forma de puente, Pt_2CO , es demasiado pequeña y es poco estudiada. Se puede observar que el catalizador monometálico de Pt(1.0)/ Al_2O_3 muestra un pico de absorción a 2085 cm^{-1} que corresponde a la adsorción de CO lineal sobre Pt [5-7]. El pico de absorción se corre a 2077 cm^{-1} para el catalizador Pt(1.0)/ Al_2O_3 -Na(1.0). Resultados similares fueron reportados por Shimizu y col. [8] en el catalizador Pt/ SiO_2 -Na. Ellos atribuyeron este corrimiento a un aumento en la densidad de electrones de Pt ocasionado por Na. También propusieron que la carga electrónica de las partículas metálicas de Pt aumenta a medida que la cantidad de modificador electropositivo (Na) aumenta, como resultado del aumento de la carga electrónica de los átomos de oxígeno en el soporte. El aumento en la densidad electrónica de las partículas metálicas de Pt puede atribuirse en parte a la donación directa de electrones del Na a las partículas metálicas de Pt.

El catalizador monometálico Ir(0.3)/ Al_2O_3 muestra dos bandas de absorción centradas aproximadamente en 2087 y 2020 cm^{-1} . La incorporación de Na desplaza el pico de absorción a 2064 cm^{-1} , mientras que el otro pico a 2020 cm^{-1} desaparece. La adsorción de CO en Ir(0.3)/ Al_2O_3 fue estudiado por Solymosi y col. [9], quienes atribuyen la banda a 2080-2050 cm^{-1} a la presencia de Ir° -CO.

Tres bandas se han identificado en el rango de 2100-1900 cm^{-1} en el FTIR-CO de catalizadores de Ir [10-16]. Las bandas observadas a 2087 y 2020 cm^{-1} corresponden al enlace lineal de CO adsorbido, ya sea en grandes o pequeñas partículas de Ir [11] o sobre sitios planos de Ir de alto y bajo número de coordinación (bordes, esquinas, etc.) respectivamente [17]. La desaparición de la banda de absorción a 2020 cm^{-1} debido al agregado de Na podría explicarse por el aumento de tamaño del cristal, mientras que

el corrimiento de 2087 a 2064 cm^{-1} podría atribuirse al aumento de la densidad electrónica de las partículas metálicas Ir, en forma similar al catalizador $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

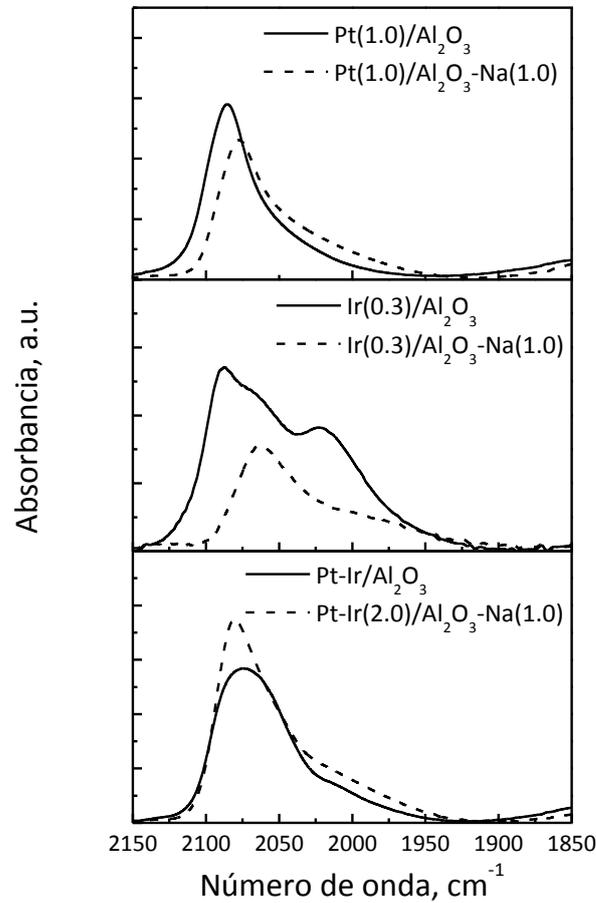


Figura 5. Espectro de FTIR de CO adsorbido en catalizadores monometálicos y bimetálicos con y son Na (30 Torr y T_{amb})

La influencia del Na en catalizadores bimetálicos, aparentemente es menos importante, debido a que el corrimiento es mínimo. El pico de absorción de los catalizadores bimetálicos sin Na aparece a 2075 cm^{-1} , y el bimetálico con Na se encuentra a 2078 cm^{-1} .

Es interesante comparar los picos de absorción de los catalizadores bimetálicos con el espectro correspondiente obtenido por la suma de los catalizadores monometálicos (Figura 6). El pico de absorción a 2020 cm^{-1} debido a Ir no se observa en los catalizadores bimetálicos $\text{Pt-Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por otra parte, el pico de absorción de Pt se desplaza de 2087 cm^{-1} a 2073 cm^{-1} . En el caso de los catalizadores con Na, hay un

cambio de 2069 cm^{-1} (espectro debido a la suma en catalizadores monometálicos de Pt e Ir) a 2082 cm^{-1} (catalizador bimetalico Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃-Na(1.0)). Dichos resultados indican una fuerte interacción entre Pt e Ir. En un trabajo anterior del grupo de trabajo se ha confirmado mediante TEM la existencia de una fuerte interacción entre Pt e Ir en catalizadores soportados en Al₂O₃ [18]. Estos resultados son consistentes con las experiencias de TPR donde se observó una fuerte interacción entre Pt e Ir.

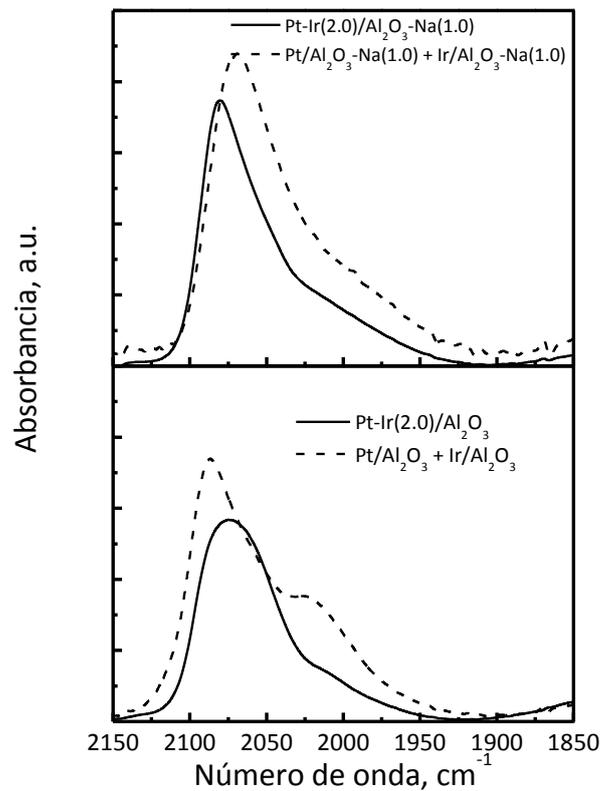


Figura 6. Espectro FTIR de CO adsorbido en catalizadores bimetalicos con y sin Na y suma de los espectros de los catalizadores monometálicos. (30 Torr y T_{amb})

3.6 Caracterización por HCP y DCH

Las reacciones de deshidrogenación e hidrogenólisis son catalizadas solamente por la función metálica. Sin embargo, es conocido que la reacción de DCH es una reacción no demandante mientras que la HCP es demandante a la estructura [1].

Tabla 3. Valores de conversión durante la reacción de HCP ($T_{red} = T_{rxn} = 270\text{ °C}$) y DCH ($T_{red} = 500 - T_{rxn} = 300\text{ °C}$) de los catalizadores.

Catalizador	Conversión CP%	Conversión CH%	CP/CH
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	11	50	0.22
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	8.7	42	0.21
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	36	39	0.92
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	29	25	1.16
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	60	36	1.67
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	56	28	2.00
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	94	44	2.14
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(0.5)	90	42	2.14
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	88	32	2.75
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.5)	84	29	2.90

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos en ambas reacciones test. Puede observarse que a mayor contenido metálico (es decir, mayor tenor de Ir) aumenta la DCH independientemente del contenido de Na. Si bien el Pt es más activo que el Ir ambos metales tienen actividad deshidrogenante, por lo tanto, a mayor cantidad de metal mayor es la actividad catalítica. El agregado de Na, produce catalizadores con menor actividad deshidrogenante, esto podría deberse a que el Na interacciona con la fase activa (Pt-Ir) modificándola. Esto podría ocurrir por un simple efecto geométrico que el Na bloquee las partículas activas de Pt e Ir impidiendo la adsorción de moléculas o puede modificar la estructura electrónica de los ensambles de Pt-Ir. Otra posibilidad es que el Na favorezca la formación de grandes ensambles de Pt e Ir. La reacción de deshidrogenación de ciclohexano al ser no demandante de la estructura disminuye a medida que aumenta el tamaño de los cristales. Esto estaría de acuerdo con los resultados de TPR donde se encontró que los catalizadores conteniendo Na se reducían a menor temperatura debido a la menor interacción con el soporte y a la formación de grandes ensambles Pt-Ir. La distribución de tamaño de partícula obtenida por TEM también confirmó el aumento de las partículas de Pt e Ir con el agregado de Na.

En el caso de la reacción de HCP (reacción demandante) el aumento del tenor de Ir produce un gran aumento de la actividad. Es conocido que el Ir es más hidrogenolítico que el Pt [19] y que los ensambles bimetálicos de Pt-Ir son mucho más activos que los metales por separado [20]. Por lo tanto, el aumento del tenor de Ir favorece la reacción de hidrogenólisis.

El agregado de Na, produce una disminución de la actividad hidrogenolítica. Esto podría deberse a que el Na se encuentra en interacción con las especies de Pt e Ir modificando su estructura electrónica desfavoreciendo la reacción. Sin embargo, podría ocurrir que se formen grandes ensambles de Pt e Ir más activos en la reacción de hidrogenólisis pero como hay una cantidad menor de sitios la conversión observada sea menor. A fin de corroborar cuál de las hipótesis es la más correcta es conveniente analizar la cuarta columna de la Tabla 3. En ella se reporta el cociente de conversión obtenido en la reacción de hidrogenólisis y la conversión de ciclohexano.

Puede observarse que el catalizador monometálico de Pt soportado en Al_2O_3 presenta el mismo cociente CP/CH con y sin Na, mientras que en el monometálico de Ir se produce un aumento de la relación CP/CH al contener Na el soporte. En el caso de los catalizadores bimetálicos se produce un incremento de dicha relación al contener Na el soporte. Además, al aumentar el tenor de Na mayor es el aumento de la relación CP/CH. Esto nos indica que la capacidad hidrogenolítica es menos afectada que la deshidrogenante. En consecuencia, se puede deducir que el Na favorece la formación de grandes cristales desfavoreciendo la reacción no demandante de deshidrogenación y favoreciendo la reacción de hidrogenólisis que es demandante de un determinado tipo de ensambles.

3.7 Caracterización por Quimisorción de CO

En la Tabla 4 pueden observarse los valores de dispersión de los catalizadores analizados, y se ve que el agregado de Na produce disminución de la dispersión

metálica. En consecuencia y de acuerdo a los datos de TEM puede decirse que el agregado de sodio conduce a catalizadores con grandes partículas metálicas.

Tabla 4. Valores de dispersión obtenidos durante la Quimisorción de CO (Al_2O_3 ; $T_{\text{red}}=400\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{rxn}}=30\text{ }^\circ\text{C}$).

Catalizador	Dispersión
Pt(1.0)/ Al_2O_3	54
Pt(1.0)/ Al_2O_3 -Na(1.0)	26
Ir(0.3)/ Al_2O_3	44
Ir(0.3)/ Al_2O_3 -Na(1.0)	18
Pt-Ir(0.3)/ Al_2O_3	43
Pt-Ir(0.3)/ Al_2O_3 -Na(1.0)	43
Pt-Ir(2.0)/ Al_2O_3	56
Pt-Ir(2.0)/ Al_2O_3 -Na(0.5)	51
Pt-Ir(2.0)/ Al_2O_3 -Na(1.0)	44
Pt-Ir(2.0)/ Al_2O_3 -Na(1.5)	48

3.8 Caracterización por MCP

La reacción de apertura del anillo de la molécula de MCP produce parafinas ramificadas (2MP, 3MP) y parafinas lineales ($n\text{-C}_6$). Las diferencias en la distribución de los productos de apertura del anillo de MCP se atribuyen a la naturaleza intrínseca de los metales, la dispersión del metal, la naturaleza del soporte, el modo de adsorción de hidrocarburos en los metales y las condiciones experimentales [21].

La Figura 7 presenta los valores de conversión de MCP en función del tiempo de los catalizadores monometálicos de Pt e Ir soportados en Al_2O_3 con y sin Na. Se puede observar que en todos los catalizadores ocurre desactivación debido a la formación y acumulación de coque. Los catalizadores más desactivados son los que fueron depositados en el soporte que contiene Na. Además, se observa que el catalizador monometálico de Ir posee mayor actividad que el de Pt a pesar del menor tenor

metálico. El agregado de Na produce catalizadores más activos pero que se desactivan rápidamente.

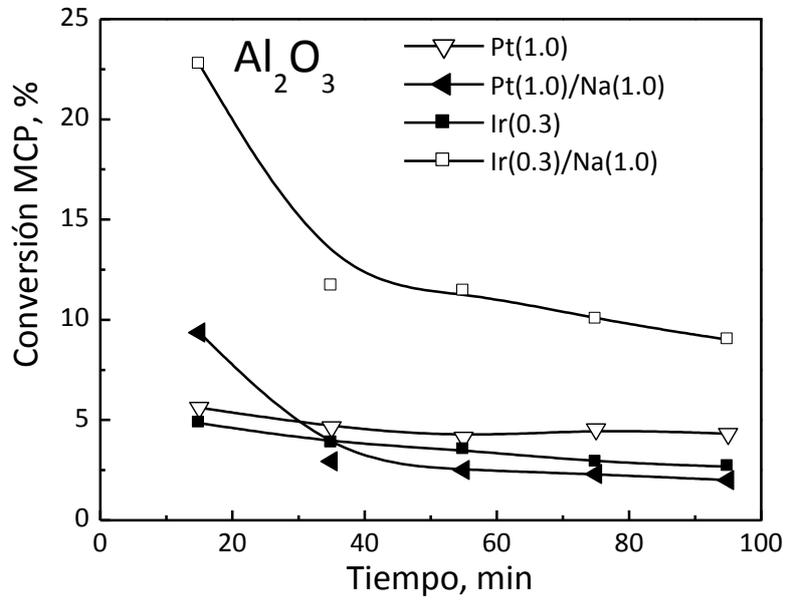


Figura 7. Conversión de MCP en función del tiempo para catalizadores monometálicos de Al_2O_3

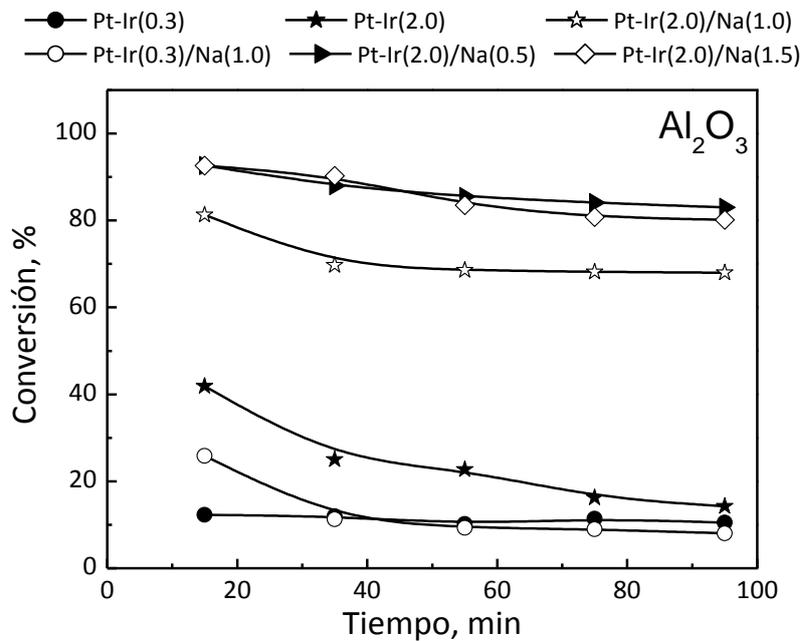


Figura 8. Conversión de MCP en función del tiempo para los catalizadores $\text{Pt-Ir}(x)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(y)$.

La Figura 8 muestra los valores de conversión de MCP en función del tiempo de reacción de los catalizadores bimetálicos soportados en Al_2O_3 con y sin Na. Nuevamente se observa un incremento de la conversión debido a la presencia de Na en el soporte. Claramente puede observarse que el catalizador Pt-Ir(0.3)/ Al_2O_3 -Na(1.0) posee una actividad inicial mayor que la del catalizador Pt-Ir(0.3)/ Al_2O_3 . Además, los catalizadores Pt-Ir(2.0)/ Al_2O_3 -Na(y) son más activos que el correspondiente catalizador bimetálico sin Na. La mayor actividad inicial podría deberse a un mayor tamaño de los ensambles bimetálicos de Pt-Ir de los catalizadores soportados en Al_2O_3 con Na. En la Tabla 3 de este Capítulo se reportó que la relación CP/CH aumenta con el agregado de Na y se atribuyó el fenómeno a un aumento del tamaño de las partículas metálicas. Además, la misma hipótesis fue propuesta al discutir los resultados de TPR. En conclusión, la mayor actividad de los catalizadores soportados en Al_2O_3 con Na se debe a un mayor tamaño de las partículas metálicas que poseen mayor actividad hidrogenolítica.

La Tabla 5 presenta los valores de selectividad a diferentes productos de la reacción de apertura de MCP a los 15 minutos de reacción de los catalizadores soportados en Al_2O_3 y Al_2O_3 -Na. El bajo tiempo de reacción elegido para determinar la selectividad a los diversos productos se debe a que la reacción de apertura de MCP sufre desactivación por la deposición y acumulación progresiva de coque. Por lo tanto, a altos tiempos de reacción los resultados están enmascarados por la presencia de coque depositado en el metal y en el soporte.

Los valores de selectividad de los catalizadores soportados en Al_2O_3 sin Na fueron discutidos en el Capítulo 4 y aquí se repiten para facilitar la comparación con los soportados en Al_2O_3 -Na.

Se había reportado en el Capítulo 4 que el catalizador monometálico de Ir/ Al_2O_3 presenta una buena selectividad a $n\text{-C}_6$ mientras que lo opuesto ocurre con el catalizador Pt/ Al_2O_3 que tiene baja selectividad a $n\text{-C}_6$ y alta selectividad a los isómeros de hexanos (2MP y 3MP) siendo la selectividad a benceno comparables en ambos catalizadores. Además, no producen cantidades significativas a productos de hidrogenólisis profunda ($\text{C}_1\text{-C}_5$). Un aumento en la carga de Ir en los catalizadores

bimetálicos causa un aumento en la formación de 2MP y 3MP siendo la máxima selectividad hacia 2MP en los catalizadores con la misma carga de Pt e Ir. Por otro lado, la formación de aromáticos reportadas en la Tabla 5 se explicó considerando que estos pueden formarse por un mecanismo bifuncional metal-ácido [22].

Es importante recordar que Maire y col. [23] al estudiar la reacción de apertura de MCH señalan que la distribución de productos en la reacción de RO depende del mecanismo de reacción. De acuerdo con el mecanismo no selectivo, el cual ocurre en partículas pequeñas de metal, se espera obtener la misma probabilidad de romper cualquier enlace cíclico, obteniendo una relación molar $n\text{-C}_6\text{:}2\text{MP:}3\text{MP}$ de 2:2:1. Por otro lado, si se da el mecanismo selectivo, en el que la ruptura de enlaces endocíclicos sustituidos están prohibidos, la relación de estos productos podría ser 0:2:1. Este mecanismo puede proceder en agregados metálicos de mayor tamaño. Un mecanismo alternativo, parcialmente selectivo, con una distribución de productos intermedia también puede ser posible. Por lo tanto, los resultados reportados en la Tabla 5 de los catalizadores sin Na presentan un comportamiento de intermedio con respecto al mecanismo de reacción, ya que los valores de la relación $n\text{-C}_6\text{/}3\text{MP}$ se encuentran entre 0 y 2. Sin embargo, la selectividad del mecanismo se vuelve más importante cuando aumenta la carga de Ir, disminuyendo la relación molar $n\text{-C}_6\text{/}3\text{MP}$ al aumenta el contenido de Ir. La elevada selectividad hacia $\text{C}_1\text{-C}_5$ para catalizadores bimetalicos puede ser atribuida a la mayor actividad hidrogenolítica de los ensambles Pt-Ir.

Los catalizadores soportados en Al_2O_3 con Na producen menos benceno que los catalizadores soportados en Al_2O_3 sin Na. Esto se debe a que el mecanismo bifuncional de formación de aromáticos se encuentra disminuido debido a que la función ácida del soporte es menor (Tabla 2). La pequeña formación de aromáticos puede explicarse considerando la contribución del mecanismo monofuncional metálico [24]. Este mecanismo monofuncional es una reacción demandante de la estructura, por lo tanto necesita de grandes ensambles para producirse [24]. De acuerdo a la relación CP/CH y por los perfiles de reducción (TPR) hemos reportado que el tamaño de los cristales metálicos de los catalizadores soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ es mayor que en los soportados en Al_2O_3 .

De acuerdo al modelo selectivo que ocurre en las partículas grandes de metal no debería producirse n-C₆. Nótese que todos los catalizadores soportados en Al₂O₃-Na la formación de n-C₆ es menor que la del correspondiente catalizador soportado en Al₂O₃ sin Na, siendo remarcable el catalizador Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃ que tiene una selectividad a aromáticos del 27 % y disminuye al 1 % en los catalizadores Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃-Na(y). Estos resultados corroboran el aumento del tamaño de las partículas metálicas de los catalizadores soportados en Al₂O₃-Na. Además, la relación 2MP/3MP es cercana a 2 que está de acuerdo al modelo selectivo.

Tabla 5. Selectividad a 2MP, 3MP, n-C₆, C₁-C₅ y benceno (Bz) de los catalizadores Pt-Ir(x)/ Al₂O₃ a 15 minutos de reacción de SRO de MCP.

Catalizador	Selectividad, %					Relación Molar		
	2MP	3MP	n-C ₆	C ₁ -C ₅	Bz	RO	n-C ₆ /3MP	2MP/3MP
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	18	14	40	0	28	72	2.98	1.31
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	34	9	21	14	22	45	2.33	3.78
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	3	2	62	1	32	67	39.87	2.13
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	45	24	12	13	6	81	0.49	1.83
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	22	19	24	1	34	65	1.28	1.16
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	68	18	7	4	3	93	0.37	3.72
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	31	21	13	8	27	65	0.63	1.43
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(0.5)	60	26	3	10	1	89	0.13	2.29
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	59	23	2	15	1	84	0.11	2.57
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.5)	58	23	4	14	1	85	0.16	2.53

Por último, se puede observar en la Tabla 5 que los catalizadores bimetálicos soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$ presentan mayor selectividad a productos de apertura de anillo (RO) que los catalizadores correspondientes soportados en Al_2O_3 .

3.9 SRO de Decalina

La tabla 6 presenta los resultados de conversión y porcentaje de cis y trans decalina obtenidos luego de 6 horas de reacción.

Se puede observar que el aumento de la temperatura de reacción así como también el aumento de la carga metálica total (mayor contenido de Ir) conduce a una mayor actividad catalítica, es decir mayor conversión. El agregado de Na en los catalizadores monometálicos de Pt e Ir/ Al_2O_3 conduce a un aumento de la conversión siendo su efecto más evidente a mayor temperatura de reacción. En el caso de los catalizadores bimetálicos, el agregado de Na produce un leve aumento de la conversión en el catalizador Pt-Ir(0.3)/ Al_2O_3 mientras que el catalizador Pt-Ir(2.0)/ Al_2O_3 se produce un aumento mayor de la conversión en los tres niveles de temperatura de reacción estudiados. En la tabla 7 se observa que la selectividad a productos de apertura del anillo (RO) disminuye con el agregado de Na a la Al_2O_3 tanto en catalizadores monometálicos como en los bimetálicos, excepto en el catalizador Pt-Ir(2.0)/ Al_2O_3 que es mayor en los catalizadores que contienen Na.

Tabla 6. Conversión y porcentaje de Cis y Trans Decalina luego de la reacción de SRO a las distintas temperaturas de reacción. Condiciones experimentales: P = 1 atm, 1360 rpm, t= 6 h, $V_{\text{dec}} = 25$ ml, $m_{\text{cat}} = 1$ g.

Catalizador	Temp., °C	Conversión	Trans	Cis	Trans/Cis
			Decalina, %	Decalina, %	decalina
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	300	3.3	86.76	13.24	6.55
	325	4.3	87.36	12.64	6.91
	350	11.3	85.46	14.54	5.88
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	300	6.1	90.63	9.37	9.67
	325	7.5	92.76	7.24	12.81
	350	18.6	91.40	8.60	10.63
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	300	3.9	89.59	10.41	8.61
	325	4.4	89.85	10.15	8.86
	350	13.4	86.72	13.28	6.53
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃ -1Na	300	3.5	90.88	9.12	9.97
	325	4.5	86.70	13.30	6.52
	350	20.9	89.51	10.49	8.53
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	300	7.1	88.81	11.19	7.93
	325	10.1	86.65	13.35	6.49
	350	28.5	85.59	14.41	5.94
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(0.5)	300	11.6	88.46	11.54	7.67
	325	30.4	87.21	12.79	6.82
	350	40.4	80.70	19.30	4.18
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	300	10.8	88.23	11.77	7.50
	325	17.7	88.21	11.79	7.48
	350	37.1	86.17	13.83	6.23
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.5)	300	13.4	90.18	9.82	9.19
	325	16.6	86.69	13.31	6.51
	350	43.9	86.81	13.19	6.58
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	300	2.7	85.61	14.39	5.95
	325	7.2	91.06	8.94	10.18
	350	15.1	86.10	13.90	6.19
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	300	2.3	79.63	20.37	3.91
	325	3.8	84.93	15.07	5.63
	350	21.5	81.53	18.47	4.41

Tabla 7. Conversión de Decalina y selectividad a productos de apertura (RO), productos de craqueo (PC), productos de contracción del anillo (RC) y productos de deshidrogenación (DH) luego de 6 horas de reacción.

Catalizador	Temp., °C	Conversión	Selectividad			
			RO, %	PC, %	RC, %	DH, %
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃	300	3.3	7.2	4.2	10.0	78.6
	325	4.3	12.1	1.0	7.6	79.3
	350	11.3	10.3	0.7	7.6	81.4
Pt(1.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	300	6.1	1.3	5.8	1.6	91.3
	325	7.5	0.9	1.8	7.4	89.9
	350	18.6	1.0	-	0.4	98.6
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	300	2.7	21.8	13.2	21.4	43.6
	325	7.2	23.5	1.7	8.2	66.6
	350	15.1	8.0	0.9	10.9	80.2
Ir(0.3)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	300	2.3	17.6	31.3	37.7	13.4
	325	3.8	14.6	9.9	12.7	62.8
	350	21.5	6.9	61.2	1.4	30.5
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃	300	3.9	22.5	14.8	4.3	58.4
	325	4.4	60.0	7.2	16.4	16.4
	350	13.4	21.0	0.4	0.0	78.6
Pt-Ir(0.3)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	300	3.5	20.0	12.1	3.8	64.1
	325	4.5	11.1	5.6	8.9	74.4
	350	20.9	17.6	2.2	3.4	76.8
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃	300	7.1	47.4	2.4	37.1	13.1
	325	10.1	40.8	4.7	35.5	19.0
	350	28.5	28.4	4.9	17.8	48.9
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(0.5)	300	11.6	31.8	11.4	44.5	12.3
	325	30.4	54.4	19.9	20.2	5.5
	350	40.4	43.7	22.3	22.5	11.5
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.0)	300	10.8	35.2	13.0	42.0	9.8
	325	17.7	17.7	5.7	49.3	27.3
	350	37.1	32.3	12.8	33.9	21.0

	300	13.4	7.5	14.7	66.9	10.9
Pt-Ir(2.0)/Al ₂ O ₃ -Na(1.5)	325	16.6	32.6	11.3	46.3	9.8
	350	43.9	38.9	20.1	14.2	26.8

Hemos reportado en capítulos anteriores que las reacciones de SRO son favorecidas por la función ácida de los catalizadores dado que promueven la contracción del anillo de 6 a 5 átomos de carbono que son estructuras menos estables termodinámicamente.

4. Conclusiones

Los resultados de la caracterización de los catalizadores muestran que el Na tiene una fuerte influencia en la acidez y en las propiedades de los catalizadores. La presencia de Na modifica la interacción entre Pt e Ir y también hace que se obtengan cristales de mayor tamaño. Como consecuencia, las propiedades catalíticas también son modificadas.

Se observó que la proporción CP/CH aumenta con el incremento de la concentración de Na. En la reacción MCP, el Na disminuye la formación de aromáticos y favorece el mecanismo de reacción selectivo favoreciendo la formación de 2MP y 3MP y disminuyendo la formación de n-C₆. En la reacción de decalina se encontró que la producción de productos deshidrogenados en catalizadores soportados en Al₂O₃ sin Na es baja. El agregado de Na produce la formación de grandes ensambles de Pt-Ir que proporcionan menor actividad hidrogenolítica y deshidrogenante. La producción de productos RC es alta en los catalizadores sin Na debido a que una mayor acidez favorece la contracción del anillo y disminuye la actividad metálica, por lo que la transformación a productos RC a RO disminuye.

El agregado de sodio al soporte Al₂O₃ conduce a catalizadores con mayor tamaño de partículas metálicas de acuerdo a los resultados de quimisorción de CO y

TEM, además confirmado por los valores de conversión de ciclopentano y deshidrogenación de ciclohexano.

El catalizador más selectivo a productos de apertura de la serie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}$, en la reacción de apertura de la decalina fue $\text{Pt-Ir}(2.0)/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}(0.5)$.

5. Bibliografía

- [1] V.A. Mazzieri, J.M. Grau, J.C. Yori, C.R. Vera, C.L. Pieck, *Appl. Catal. A* 354 (2009) 161.
- [2] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, J.M. Grau, P. Reyes, J.M. Parera, *Appl. Catal. A* 269 (2004) 91.
- [3] C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, S. Subramanian, J.A. Schwarz; *Appl. Catal. A* 74 (1991) 65.
- [4] C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot; *Appl. Catal. A* 275 (2004) 25.
- [5] J.A. Anderson, C.H. Rochester, *Catal. Today* 10 (1991) 275.
- [6] F. Boccuzzi, G. Ghiotti, A. Chiorino, L. Marchese, *Surf. Sci.* 233 (1990) 141.
- [7] J.A. Anderson, M.G.V. Mordente, C.H. Rochester, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 85 (1989) 2983.
- [8] K. Shimizu, K. Shimura, K. Kato, N. Tamagawa, M. Tamura, A. Satsuma, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 353– 354 (2012) 171.
- [9] F. Solymosi, E. Novak, A. Molnar, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7250.
- [10] A.B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, C. Mondelli, A. Baikerm, *Appl. Catal. A* 451 (2013) 14.
- [11] A. Erdohelyi, K. Fodor, G. Suru, *Appl. Catal. A: Gen.* 139 (1996) 131.
- [12] M. Haneda, T. Fujitani, H. Hamada, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 256 (2006) 143.
- [13] F.J.C.M. Toolenaar, A.G.T.M. Bastein, V. Ponec, *J. Catal.* 82 (1983) 35.
- [14] K. Tanaka, K.L. Watters, R.F. Howe, *J. Catal.* 75 (1982) 23.
- [15] K.J. Lyons, J. Xie, W.J. Mitchell, W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* 325 (1995) 85.
- [16] M. Sushchikh, J. Lauterbach, W.H. Weinberg, *Surf. Sci.* 393 (1997) 135.

- [17] A. Zecua-Fernández, A. Gómez-Cortés, A.E. Cordero-Borboa, A. Vázquez-Zavala, *Appl. Surf. Sci.* 182 (2001) 1.
- [18] S.A. D'Ippolito, V.M. Benitez, P. Reyes, M.C. Rangel, C.L. Pieck, *Catal. Today* 172 (2011) 177.
- [19] B.H. Davis, *Catal. Today* 53 (1999) 443.
- [20] V.M. Benitez, M. Boutzeloit, A. Mazzieri, C. Especel, F. Epron, C.R. Vera, P. Marécot, C.L. Pieck, *Appl. Catal. A* 319 (2007) 210.
- [21] F.G. Gault, *Adv. Catal.* 30 (1981) 1.
- [22] M.J. Dees, M.H.B. Bol, V. Ponec, *Appl. Catal.* 64 (1990) 279.
- [23] G. Maire, G. Plouidy, J.C. Prudhomme, F.G. Gault, *J. Catal.* 4 (1965) 556.
- [24] Z. Paál, in *Catalytic Naphtha Reforming: Second Edition*, edited by G.J. Antos and A.M. Aitani, Marcel Dekker, Inc., New York (2004) Cap. 2.

Capítulo 9

Conclusiones

Conclusiones

Fase metálica

De acuerdo a los resultados de TPR se encontró que en todos los catalizadores de Pt-Ir soportados en Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2 existe una fuerte interacción Pt-Ir y una débil interacción metal-soporte debido a la baja temperatura de reducción observada.

Las reacciones de DCH e HCP mostraron un aumento de la actividad con la carga metálica en los catalizadores soportados en Al_2O_3 y SiO_2 . En el caso de los catalizadores soportados en TiO_2 se produce una migración de las especies TiO_x ($x < 2$) durante la etapa de reducción hacia los sitios activos de Pt e Ir cubriendo parcialmente los sitios metálicos, además ocurre sinterización de la fase metálica, afectando las conversiones de estas reacciones.

Acidez

Se encontró que el aumento de la carga metálica produce un leve aumento de la acidez y de la fuerza ácida en los catalizadores soportados en Al_2O_3 y SiO_2 mientras que en los soportados en TiO_2 se observó que la acidez total disminuye con el aumento del tenor de Ir y la distribución de sitios ácidos mostró dos zonas de desorción debido a sitios de diferente acidez.

En los catalizadores soportados en Al_2O_3 , la reacción de Isomerización de n-pentano mostró una relación directa entre conversión y la selectividad a propano con la acidez total de los catalizadores determinada por TPD de piridina. Sin embargo, la

selectividad a isómeros de C_5 disminuyó con el aumento de la acidez total, probablemente debido a la formación de sitios ácidos fuertes que favorecen el craqueo en lugar de la isomerización. En los catalizadores soportados en TiO_2 no mostraron una correlación directa entre acidez y conversión en la Isomerización de n-pentano, tampoco con los productos de isomerización. Esto probablemente se deba a la migración de las especies de TiO_x y a la alta actividad metálica que enmascara los resultados de la reacción. En el caso de la serie soportada en SiO_2 , la reacción de Isomerización de n-pentano mostró que la selectividad a isómeros de C_5 no correlaciona con la acidez del catalizador como era esperable debido a la fuerte actividad de la fase metálica. Sin embargo, los valores de selectividad a propano (producido por craqueo) correlacionan con la temperatura del pico máximo de desorción de la piridina.

Influencia del soporte

Los soportes estudiados mostraron que sus propiedades influyen marcadamente en la distribución, tamaño e interacción de las partículas metálicas y en consecuencia esto se ve reflejado en la actividad catalítica.

Se encontró que el uso de TiO_2 activada por calcinación y reducción a moderadas temperaturas evita o disminuye la migración de las especies de TiO_x evitando la pasivación de la función metálica. Esto conduce a que su actividad y selectividad en apertura selectiva de decalina sea la más adecuada de los soportes investigados.

Apertura del anillo

En los soportes usados (Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2) en la reacción apertura del anillo de MCP de acuerdo a los valores de n- C_6 /3MP y 2MP/3MP se encontró que la reacción ocurre a través de un mecanismo denominado en la bibliografía intermedio o

parcialmente selectivo, siendo el mecanismo selectivo favorecido por un aumento de la carga metálica, posiblemente debido a un aumento en el tamaño de los ensambles metálicos. Por otro lado, los catalizadores soportados en TiO_2 , presentan la mejor performance en apertura de MCP.

En todos los soportes estudiados (Al_2O_3 , TiO_2 y SiO_2) se encontró que la actividad en la apertura de decalina aumentó con la carga de metal y la temperatura de reacción. Existe un compromiso entre los diferentes productos de reacción, a alta temperatura se favorece la deshidrogenación y el craqueo mientras que a menores temperatura se favorece la deshidrogenación y el craqueo mientras que a menores temperatura de reacción se obtiene mayor selectividad los productos deseados (apertura del anillo) aunque con menor conversión. En las tres series estudiadas la mejor selectividad a los productos deseados se obtuvo con el catalizador con Pt(1.0)-Ir(1.0). En el caso particular de los catalizadores soportados en TiO_2 , se obtiene mayor actividad y selectividad a productos de apertura de anillo y menor formación de compuestos deshidrogenados cuando son activados a menor temperatura. También se observó una menor selectividad a productos de craqueo.

Influencia del Na

El estudio de la influencia del agregado de Na a los catalizadores soportados en Al_2O_3 mostró que el Na tiene una fuerte influencia en la acidez (como era esperable) y en las propiedades de los catalizadores. La interacción entre Pt e Ir es modificada por la presencia de Na. En consecuencia, las propiedades catalíticas también son modificadas. El agregado de Na a la Al_2O_3 conduce a catalizadores con mayor tamaño de partículas metálicas de acuerdo a los resultados de quimisorción de CO y TEM, además esto fue confirmado por los valores de conversión de HCP y DCH. La relación CP/CH (parámetro reacción demandante/no demandante) aumenta con el aumento de la concentración de Na.

En la reacción MCP, el Na disminuye la formación de aromáticos y favorece el mecanismo de reacción selectiva favoreciendo la formación de 2MP y 3MP y disminuyendo la formación de n-C₆.

En la reacción de Apertura Selectiva de decalina, se encontró que el balance de sitios adecuado para el aumento de la conversión y selectividad a productos de apertura se logra con el catalizador Pt-Ir(2.0)/Al₂O₃ – Na (0.5).