



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

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

En el campo de Catálisis Heterogénea

“Desarrollo de catalizadores de metales nobles soportados sobre materiales de carbón para procesos catalíticos de producción de olefinas a partir de deshidrogenación de parafinas”

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica Dependiente de la Universidad Nacional del Litoral y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

Por Ing. Gustavo Enrique Ramos Montero

Dirección de tesis: **Dra. Patricia Daniela Zgolicz**

Codirección de tesis: **Dra. Sonia Alejandra Bocanegra**

Jurados: **Dra. Viviana Milt**

Dra. Mónica Casella

Dra. Deicy Barrera

2025

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis padres, Carlos y Janety, por los valores que me inculcaron, por brindarme la oportunidad de acceder a una excelente educación, y por ser el pilar fundamental en cada paso que he dado. Todo lo que he logrado y lo que aún me propongo alcanzar se los debo a ustedes. A mi hermano Héctor y a mi cuñada Karla, quienes se han convertido en mis mejores amigos, gracias por su apoyo incondicional en cada aspecto de mi vida. A mi sobrino Gustavito, por cada sonrisa que me regaló y por recordarme lo importante que es disfrutar de los pequeños momentos.

A Mauro, gracias por acompañarme en esta etapa del doctorado y hacerla mucho más llevadera con tu apoyo constante.

Agradezco a la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado en sus aulas y laboratorios. Al Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE) y a todos sus integrantes, por darme el espacio para desarrollar mi investigación durante estos años. Al CONICET, por ser un pilar esencial en el fortalecimiento de la ciencia y la tecnología, tanto a nivel nacional como internacional.

A mi directora, Dra. Patricia Zgolicz, por su confianza y por guiarme con compromiso y dedicación a lo largo de mi formación académica y profesional. A mi codirectora, Dra. Sonia Bocanegra, por su valiosa orientación y acompañamiento en cada etapa de la investigación.

A mis compañeros del grupo de investigación: Sergio, Natalia, Virginia, Adriana, Silvia y Mabel, por su permanente disposición y ayuda dentro y fuera del laboratorio. A Flor, mi compañera de doctorado y laboratorio, por compartir este camino con esfuerzo, perseverancia y apoyo mutuo: aquella meta que alguna vez pareció lejana, hoy la celebramos juntos, como doctores.

Agradezco también a los miembros del Taller Mecánico y del Taller de Vitroplastía, cuya experiencia fue clave para llevar adelante las pruebas experimentales. A Yohanna Martínez, por su colaboración en la caracterización de muestras mediante HRTEM.

Finalmente, a mis amigas y amigos de la universidad: Marce, Belu, Juan, Carlos, Sandrita, Cris, Lina, Misa, Lori, Laurita, Yura y Diego, gracias por la compañía, los buenos momentos, las risas compartidas y las comidas que nunca faltaron.

A todos, muchas gracias.

INDICE

Resumen	11
Abstract	13
1. Capítulo I: Introducción, marco teórico y objetivos de investigación.	15
1.1. Introducción	17
1.2. Química de las reacciones de deshidrogenación	19
1.2.1. Mecanismo de reacción	23
1.3. Tipos de reactores y operación en la deshidrogenación de parafinas	25
1.3.1. Sistema de reacción/regeneración de lecho fijo – Catofin™	26
1.3.2. Sistema de reacción/regeneración de lecho móvil – Oleflex™	26
1.3.3. Sistema de reacción Phillips STAR.....	28
1.3.4. Sistema de reacción de lecho fluidizado - FBD-4.....	28
1.3.5. Sistema de reacción para parafinas largas – UOP Pacol	29
1.4. Catalizadores para la deshidrogenación de parafinas.....	30
1.4.1. Catalizadores basados en Pt soportado.....	31
1.4.1.1. Dispersión de Pt, composición y rendimiento del catalizador	32
1.4.1.2. Reacciones secundarias y selectividad.....	33
1.4.1.3. Desactivación de los catalizadores	34
1.4.2. Aditivos y promotores	35
1.4.3. Otros catalizadores metálicos soportados usados en la deshidrogenación de parafinas.....	36
1.4.3.1. Catalizadores de Pd	36
1.4.3.2. Catalizadores de Ni	36
1.4.3.3. Catalizadores de óxidos metálicos.....	37
1.4.4. Soportes	38
1.4.4.1. Materiales de óxidos metálicos	38
1.4.4.2. Materiales carbonosos.....	39
1.5. Determinación de las funciones catalíticas.....	43
1.5.1. Componentes metálicos	43

1.5.2.	Soportes de los catalizadores	43
1.6.	Objetivos de la tesis.....	44
1.7.	Bibliografía.....	45
2	Capítulo 2: Fundamentos y descripción de las técnicas experimentales	53
2.1	Métodos de deposición de metales	55
2.2	Soportes utilizados.....	57
2.2.1	Soportes de óxidos metálicos	57
2.2.2	Soportes carbonosos	57
2.2.3	Tratamientos oxidativos de los soportes de carbono.....	58
2.2.3.1	Funcionalización con ácido nítrico	58
2.2.3.2	Funcionalización con ácido cítrico.....	58
2.2.4	Tratamientos reductivos de los soportes.....	58
2.3	Preparación de los catalizadores	59
2.3.1	Método de impregnación convencional.....	59
2.3.2	Reducción en fase líquida con borohidruro de sodio.....	59
2.3.3	Reducción en fase líquida con ácido fórmico	60
2.4	Caracterización de las muestras de soportes y catalizadores	60
2.4.1	Área superficial específica y volumen de poro	60
2.4.1.1	Método Brunauer, Emmett y Teller (BET)	60
2.4.2	Espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)	62
2.4.1	Microscopía electrónica de barrido de rayos X con energía dispersiva (SEM-EDX)	62
2.4.2	Punto isoeléctrico (PI).....	63
2.4.3	Difracción de rayos X.....	63
2.4.4	Deshidratación de 2-propanol	64
2.4.5	Desorción a Temperatura Programada (TPD).....	65
2.4.6	Espectroscopia Raman.....	67
2.4.7	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	67

2.4.8	Oxidación a temperatura programada (TPO)	68
2.4.9	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	69
2.4.10	Quimisorción de H ₂	69
2.4.11	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	71
2.4.11.1	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).....	71
2.4.12	Reacciones test de la fase metálica.....	72
2.4.12.1	Deshidrogenación de ciclohexano (CHD)	72
2.4.12.2	Hidrogenólisis de ciclopentano (CPH).....	73
2.4.12.3	Hidrogenación competitiva de benceno y tolueno.....	74
2.5	Deshidrogenación de parafinas.....	75
2.5.1	Análisis termodinámico del proceso de deshidrogenación de n-butano	75
2.5.2	Equipo de flujo continuo de deshidrogenación de n-butano	78
2.5.3	Equipo por pulsos de deshidrogenación de n-butano.....	79
2.6	Análisis termodinámico del proceso de deshidrogenación de n-decano.....	80
2.6.1	Equipo de flujo continuo de deshidrogenación de n-decano	83
2.7	Bibliografía.....	84
3.	Capítulo 3: Evaluación de catalizadores monometálicos de Pt en la deshidrogenación de n-butano.....	87
3.1.	Introducción	89
3.2.	Muestras utilizadas	95
3.3.	Caracterización de las muestras.....	95
3.3.1.	Microscopía electrónica de barrido de rayos X con energía dispersiva (SEM-EDX) y Espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)	95
3.3.2.	Superficie específica (BET), volumen de poro y punto isoelectrico	97
3.3.3.	Desorción a Temperatura Programada (TPD).....	98
3.3.4.	Conversión de 2-propanol.....	99
3.3.5.	Espectroscopia Raman.....	100
3.3.6.	Difracción de rayos X (XRD)	103

3.3.7.	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	104
3.3.8.	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	106
3.3.9.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	107
3.3.10.	Quimisorción de H ₂	109
3.3.11.	Reacciones test de la fase metálica.....	110
3.3.11.1.	Deshidrogenación de Ciclohexano (CHD).....	110
3.3.11.2.	Hidrogenólisis de Ciclopentano (CPH).....	112
3.3.11.3.	Hidrogenación competitiva de Benceno y Tolueno	113
3.3.12.	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	115
3.4.	Deshidrogenación de n-butano en reactor de flujo continuo.....	119
3.5.	Deshidrogenación de n-butano en reactor por pulsos	122
3.6.	Pruebas de caracterización adicionales de catalizadores usados en el deshidrogenación de n-butano en flujo continuo.....	126
3.7.	Discusión de resultados	128
3.8.	Conclusiones	135
3.9.	Bibliografía.....	135
4.	Capítulo 4: Evaluación de catalizadores bimetálicos de Pt en la deshidrogenación de n-butano.....	141
4.1.	Introducción	143
4.2.	Muestras utilizadas	145
4.3.	Caracterización de las muestras de catalizadores bimetálicos	146
4.3.1.	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	146
4.3.2.	Espectroscopia fotoelectronica de Rayos X (XPS).....	149
4.3.3.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	153
4.3.4.	Reacciones test de la fase metálica.....	155
4.3.4.1.	Deshidrogenación de ciclohexano (CHD)	155
4.3.4.2.	Hidrogenólisis de ciclopentano (CPH).....	157
4.3.4.3.	Hidrogenación competitiva de benceno y tolueno	159
4.3.5.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).....	160

4.4.	Deshidrogenación de n-butano en flujo continuo.....	163
4.5.	Discusión de resultados	166
4.6.	Conclusiones	174
4.7.	Bibliografía.....	174
5.	Capítulo 5: Evaluación de catalizadores trimetálicos en la deshidrogenación de n-butano.....	179
5.1.	Introducción	181
5.2.	Muestras utilizadas	182
5.3.	Caracterización de las muestras	183
5.4.	Deshidrogenación de n-butano en reactor de flujo continuo.....	183
5.5.	Discusión de resultados	186
5.6.	Conclusiones	188
5.7.	Bibliografía.....	189
6.	Capítulo 6: Evaluación de la modificación del soporte de catalizadores de Pt en la deshidrogenación de n-butano.....	191
6.1.	Introducción	193
6.2.	Muestras utilizadas	195
6.3.	Caracterización de las muestras	196
6.3.1.	Superficie específica (BET), volumen de poro y punto isoeléctrico	196
6.3.2.	Desorción a Temperatura Programada (TPD).....	198
6.3.3.	Espectroscopia Raman.....	200
6.3.4.	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	203
6.3.5.	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	206
6.3.6.	Reacciones test de la fase metálica	207
6.3.6.1.	Deshidrogenación de Ciclohexano (CHD).....	207
6.3.6.2.	Hidrogenólisis de Ciclopentano (CPH).....	210
6.3.6.3.	Hidrogenación competitiva de benceno y tolueno	211
6.4.	Deshidrogenación de n-butano en reactor de flujo continuo.....	213

6.5.	Discusión de resultados	216
6.6.	Conclusiones	219
6.7.	Bibliografía	219
7.	Capítulo 7: Evaluación de catalizadores en ciclos de reacción-regeneración en la deshidrogenación de n-butano.....	223
7.1.	Introducción	225
7.2.	Muestras utilizadas	227
7.3.	Caracterización de las muestras	227
7.3.1.	Oxidación a Temperatura Programada (TPO).....	227
7.3.2.	Estudios de regeneración de catalizadores.....	229
7.4.	Deshidrogenación de n-butano en reactor de flujo continuo. Ciclos de reacción-regeneración	231
7.5.	Discusión de resultados	238
7.6.	Conclusiones	241
7.7.	Bibliografías	242
8.	Capítulo 8: Evaluación de catalizadores en la deshidrogenación de n-decano.	243
8.1.	Introducción	245
8.2.	Muestras utilizadas	246
8.3.	Deshidrogenación de n-decano en reactor de flujo continuo.....	247
8.4.	Discusión de resultados	250
8.5.	Conclusiones	254
8.6.	Bibliografía	255
9.	Capítulo 9: Conclusiones.	257
9.1.	Conclusiones generales.....	259
9.2.	Actividades futuras.....	261

RESUMEN

La deshidrogenación de parafinas, tanto livianas como pesadas, es un proceso clave en la industria petroquímica, ya que permite obtener olefinas, compuestos fundamentales para la producción de polímeros, lubricantes y detergentes. Particularmente, la deshidrogenación de butano se utiliza para generar butenos, mientras que la del n-decano produce α -olefinas de alto valor agregado. Esta tesis se centra en el desarrollo de catalizadores basados en platino (Pt) soportados sobre materiales carbonosos como nanotubos de carbono purificados (CNP) y carbón Vulcan (CV), evaluando su desempeño en la deshidrogenación directa no oxidativa de n-butano y n-decano. Inicialmente, se prepararon catalizadores monometálicos de Pt mediante impregnación convencional y, como referencia, se sintetizaron también con soportes tradicionales de óxidos metálicos (γ -Al₂O₃ y MgAl₂O₄). Sorprendentemente, se obtuvieron nanopartículas de Pt de tamaño similar (1,8–2 nm) en ambos tipos de soportes, a pesar de utilizar diferentes cargas metálicas (0,3, 0,5 y 5% en peso). También se empleó el método de reducción en fase líquida con distintos agentes reductores, resultando en partículas de mayor tamaño y menor dispersión. Los resultados mostraron que los catalizadores de Pt con menor carga ofrecieron mayores selectividades a butenos, especialmente cuando fueron soportados en materiales carbonosos. Esta mejora se atribuye a una mayor densidad electrónica en los sitios de Pt y a una menor cantidad de sitios coordinativamente insaturados. En CNP, las nanopartículas podrían ubicarse en defectos estructurales, formando sitios activos que favorecen la deshidrogenación frente a reacciones secundarias.

Además, se desarrollaron catalizadores bimetálicos de Pt modificados con metales promotores (Sn, In, Ga, Ge, Pb o Zr). Estos promotores alteran la fase metálica mediante efectos geométricos y electrónicos, mejorando la escisión de enlaces C–H, aumentando la desorción de olefinas y reduciendo la formación de coque. In, Ge y Ga resultaron particularmente eficaces en soportes CNP, mientras que In, Ge y Sn lo fueron en CV. Asimismo, se prepararon catalizadores trimetálicos con Pt e incorporaciones combinadas de In, Sn, Ga y Ge, tanto en CNP como en CV. La impregnación secuencial promovió efectos sinérgicos en la formación de fases tipo aleación Pt-P, incrementando la selectividad. Se observó que el orden de incorporación de los metales influye significativamente, destacándose la formación de una fase diluida Pt-In en CNP como favorable para la deshidrogenación selectiva. En cambio, en CV se observó una caída en la selectividad respecto a sus contrapartes bimetálicas.

Se evaluaron también los efectos de distintas modificaciones del soporte: tratamiento con ácido nítrico (reflujo y sonicación), ácido cítrico y reducción con H₂. Las modificaciones con

HNO₃ aumentaron la densidad electrónica de Pt y promovieron una geometría favorable para la deshidrogenación. Por el contrario, el uso de ácido cítrico resultó en partículas de mayor diámetro y baja conversión, aunque con alta selectividad. El tratamiento reductor mostró comportamientos opuestos según el soporte. En todos los casos, la incorporación de Sn como promotor mejoró la actividad catalítica, probablemente por la formación de fases tipo aleación.

La estabilidad y regenerabilidad de los catalizadores también fueron evaluadas en ciclos de reacción-regeneración. Se desarrolló un procedimiento de quemado del coque generado en la fase activa sin perder la estructura de los catalizadores de materiales carbonosos. Los catalizadores con Ge e In soportados en CNP demostraron una regeneración más eficiente y menor formación de coque, conservando altas selectividades.

Finalmente, se estudió la deshidrogenación de n-decano para producir α -olefinas. Los catalizadores soportados en CNP fueron más activos y selectivos que aquellos en CV, y la incorporación de Ge, In y Sn incrementó la conversión y el rendimiento a 1-deceno. Los bimetálicos 0,3Pt0,176In/CNP y 0,3Pt0,1Sn/CV mostraron el mejor desempeño general, con alta conversión, selectividad y estabilidad.

ABSTRACT

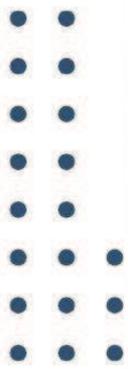
The dehydrogenation of both light and heavy paraffins is a key process in the petrochemical industry, as it allows the production of olefins, essential compounds for the production of polymers, lubricants, and detergents. In particular, the dehydrogenation of butane is used to generate butenes, while that of n-decane produces high-value α -olefins. This thesis focuses on the development of platinum (Pt)-based catalysts supported on carbonaceous materials such as purified carbon nanotubes (CNP) and Vulcan carbon (CV), evaluating their performance in the direct non-oxidative dehydrogenation of n-butane and n-decane. Initially, monometallic Pt catalysts were prepared by conventional impregnation and, as a reference, they were also synthesized with traditional oxide supports (γ -Al₂O₃ and MgAl₂O₄). Surprisingly, Pt nanoparticles of similar size (1,8–2 nm) were obtained on both types of supports, despite using different metal loadings (0,3, 0,5, and 5% by weight). The liquid-phase reduction method was also employed with different reducing agents, resulting in larger particles and lower dispersion. The results showed that the lower-loaded Pt catalysts offered greater selectivity toward butenes, especially when supported on carbonaceous materials. This improvement is attributed to a higher electron density at the Pt sites and a lower number of coordinatively unsaturated sites. In CNP, the nanoparticles could locate in structural defects, forming active sites that favor dehydrogenation over side reactions.

In addition, bimetallic Pt catalysts modified with promoter metals (Sn, In, Ga, Ge, Pb, or Zr) were developed. These promoters alter the metallic phase through geometric and electronic effects, enhancing C–H bond cleavage, increasing olefin desorption, and reducing coke formation. In, Ge, and Ga were particularly effective on CNP supports, while In, Ge, and Sn were effective on CV. Trimetallic catalysts were also prepared with Pt and combined incorporations of In, Sn, Ga, and Ge, both on CNP and CV. Sequential impregnation promoted synergistic effects in the formation of Pt-P alloyed phases, increasing selectivity. The order of metal incorporation was observed to have a significant influence, with the formation of a dilute Pt-In phase on CNP being favorable for selective dehydrogenation. In contrast, a decrease in selectivity was observed on CV compared to its bimetallic counterparts.

The effects of various support modifications were also evaluated: treatment with nitric acid (reflux and sonication), citric acid, and H₂ reduction. Modifications with HNO₃ increased the electron density of Pt and promoted a favorable geometry for dehydrogenation. In contrast, the use of citric acid resulted in larger particle diameters and lower conversion, albeit with high selectivity. The reductive treatment showed opposite behaviors depending on the support. In all cases, the incorporation of Sn as a promoter improved catalytic activity, likely due to the formation of alloyed phases.

The stability and regenerability of the catalysts were also evaluated in reaction-regeneration cycles. A procedure was developed for burning the coke generated in the active phase without losing the structure of the carbonaceous material catalysts. Catalysts with Ge and In supported on CNPs demonstrated more efficient regeneration and lower coke formation, while maintaining high selectivities.

Finally, the dehydrogenation of n-decane to produce α -olefins was studied. The CNP-supported catalysts were more active and selective than those supported on CVs, and the incorporation of Ge, In, and Sn increased the conversion and yield to 1-decene. The bimetallics 0,3Pt0,176In/CNP and 0,3Pt0,1Sn/CV showed the best overall performance, with high conversion, selectivity and stability.



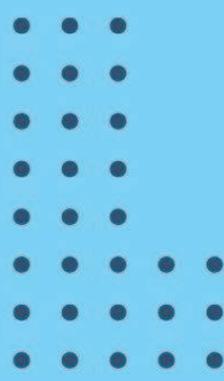
Totem
Acrílico sobre lienzo
24x104 cm
2019

Carlos Ramos



CAPÍTULO I

Introducción, marco
teórico y objetivos de
investigación



Capítulo I: Introducción, marco teórico y objetivos de investigación.

RESUMEN

Las olefinas desempeñan un papel cada vez más importante en las cadenas de valor de la industria química y petroquímica. La principal fuente de producción de olefinas es el craqueo térmico del crudo de petróleo y en menor medida algunos procesos catalíticos. En las últimas décadas, el rápido y sostenido crecimiento de la demanda de olefinas ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías que aseguren un mayor rendimiento y menores costos que los procesos tradicionales de craqueo. Las olefinas producidas por métodos tradicionales no solo no pueden satisfacer la demanda actual, sino que también tienen costos elevados. La deshidrogenación catalítica directa no-oxidativa se ha considerado como un método prometedor para la producción de olefinas en forma selectiva. Sin embargo, el desarrollo de este proceso se ha visto limitado por inconvenientes derivados del diseño del catalizador y de las condiciones de reacción. Los materiales de carbono, con estructuras estables de gran área superficial específica, algunos ricos en grupos funcionales, bajo costo y propiedades amigables con el ambiente, han sido considerados, por décadas, como soportes de catalizadores basados en metales para una gran cantidad de tipos de reacciones. Sin embargo, los carbones han sido muy poco utilizados en reacciones de deshidrogenación directa no-oxidativa de alcanos. Este capítulo revisa las bases teóricas de la deshidrogenación de parafinas y los avances en el desarrollo de catalizadores más eficientes y sostenibles. Además, se plantean los objetivos de la presente investigación.

1.1. Introducción

Debido a su amplio uso como componentes químicos, las olefinas livianas, como el butileno (buteno), propileno (propeno) y el etileno (eteno), se encuentran entre los tipos de compuestos más importantes de la industria química. Las olefinas livianas son la materia prima empleada en la producción de una amplia gama de productos químicos, incluidos polímeros (p. ej., polietileno y polipropileno), compuestos oxigenados (p. ej., etilenglicol, acetaldehído, acetona y óxido de propileno) e importantes intermediarios químicos (p. ej., etilbenceno) y propionaldehído [1,2]. La demanda de estas valiosas olefinas ha aumentado rápidamente en las últimas décadas y continúa creciendo fuertemente en los últimos años.

El craqueo con vapor y el craqueo catalítico fluido (FCC) de nafta, diésel y otros subproductos del petróleo son los métodos más comunes para obtener estas olefinas livianas. Una serie de factores, incluidas las altas demandas de energía de estos procesos, su baja selectividad hacia la producción de olefinas específicas, la disminución de las reservas de petróleo y el aumento de los precios del mismo, están impulsando a la industria petroquímica a buscar materias primas más económicas y tecnologías de conversión más eficientes y específicas, como la deshidrogenación catalítica de parafinas livianas en las olefinas correspondientes [1].

La deshidrogenación catalítica de alcanos livianos es una ruta importante para producir olefinas livianas (eteno, propeno, butenos), que reduce la dependencia de la producción de

olefinas del craqueo con vapor de nafta y del craqueo catalítico de petróleo. Además, el subproducto hidrógeno se puede suministrar a las refinerías para producir combustibles limpios, logrando una utilización integral de los recursos de petróleo y gas [1].

Se han propuesto varios métodos innovadores para satisfacer la enorme demanda, incluida la conversión de metanol a olefinas (MTO) [3,4], Fischer-Tropsch a olefinas [5], deshidrogenación directa [6–9] y deshidrogenación oxidativa [13-16] utilizando O_2 , CO_2 y N_2O como oxidantes [10–12]. En comparación con otras, las tecnologías de deshidrogenación directa y oxidativa se reconocen como métodos factibles y sostenibles para producir olefinas livianas alifáticas y cíclicas como estireno con las ventajas de menor costo de energía que el craqueo térmico, un precio estable de las materias primas y reacciones sencillas [13,14]. Sin embargo, estas vías de deshidrogenación catalítica tienen la característica de ser endotérmicas, lo cual constituye una desventaja ya que para obtener conversiones aceptables de olefinas, la reacción debe ser llevada a elevadas temperaturas, condición donde se favorece la formación de residuos carbonosos y de productos más livianos obtenidos en reacciones secundarias.

El proceso de deshidrogenación con oxidantes como coalimentación en la reacción puede disminuir la barrera termodinámica en comparación con la deshidrogenación directa y minimizar la formación de coque para mejorar la estabilidad de los catalizadores [15]. No obstante, la oxidación profunda de reactivos y productos a CO_2 y H_2O es difícil de inhibir y los rendimientos del producto objetivo son bajos. Se ha informado que varios catalizadores basados en óxidos de metales de transición, como VO_x , FeO_x , CeO_x y CrO_x , mejoran el rendimiento catalítico de la deshidrogenación oxidativa, debido a su reducibilidad regulable y su estructura de coordinación química única [16–19]. Habría que considerar que estos catalizadores a base de metales tienen una fuerte interacción entre los sitios metálicos iónicos electrófilos y los productos de olefina ricos en electrones, lo que provoca que la reacción sufra una oxidación sucesiva a CO_x [20]. Aunque se ha reconocido que el CO_2 es un oxidante suave que desplaza el equilibrio más hacia los productos, la actividad de los catalizadores disminuye drásticamente. La aplicación industrial de la deshidrogenación directa no-oxidativa de alcanos livianos está limitada debido a restricciones termodinámicas y de reacción. La deshidrogenación de hidrocarburos livianos implica la ruptura de dos enlaces C-H con la formación simultánea de H_2 y un enlace doble C=C de forma selectiva [21]. Hasta ahora, el proceso deshidrogenación directa se ha industrializado con cierto éxito (especialmente para propano) en varias tecnologías, siendo las más representativas la tecnología Oleflex que utiliza catalizadores basados en $PtSn/Al_2O_3$ y el proceso Catofin que utiliza catalizadores basados en CrO_x/Al_2O_3 [22].

El proceso deshidrogenación directa se ha aplicado en la industria debido a que se obtienen selectividades a olefinas más altas que en los procesos convencionales. A pesar de esto, la alta temperatura de reacción da como resultado la desactivación de los catalizadores, durante la reacción se forma una alta cantidad de coque, y por lo tanto, se suelen utilizar un número de reactores en paralelo los cuales se alternan entre regeneración y reacción [14]. Por ende, existe una necesidad cada vez más emergente de obtener nuevos materiales catalíticos activos, selectivos y con un alto grado de estabilidad así como también resistentes a procesos de regeneración, de tal manera que permita ciclos operativos prolongados con la mayor vida útil.

Por otro lado, en la década de 1940 se introdujeron los detergentes sintéticos, basados en el uso de alquilbencenosulfonatos ramificados. Estos detergentes se producían mediante la alquilación de benceno con tetrámeros de propileno (una mezcla de olefinas de C₁₀-C₁₂ altamente ramificadas) seguida de sulfonación y neutralización con NaOH. Sin embargo, a principios de la década de 1960, se hizo evidente que los detergentes a base de dodecilbenceno ramificado, aunque eran muy activos y ofrecían excelentes características de rendimiento, no se biodegradaban fácilmente y se acumulaban en el medio ambiente [23,24]. En relación a esto, la industria de detergentes o tensoactivos biodegradables también ha adquirido gran importancia desde que se descubrió que el dodecilbenceno no ramificado presentaba mejores propiedades que los jabones.

Así, la necesidad de detergentes biodegradables impulsó el desarrollo de la deshidrogenación catalítica de parafinas lineales de cadena larga a olefinas lineales o α -monoolefinas. Las parafinas de cadena larga son valiosas y muy propensas a craqueo. En consecuencia, para mantener una alta selectividad y rendimiento a olefinas, es necesario operar en condiciones relativamente suaves, típicamente por debajo de 500 °C, y con conversiones por paso relativamente bajas [25]. De esta manera, un nuevo proceso, surgido a mediados de los años 60, fue la producción de alquilbencenosulfonato de sodio. Este compuesto presenta una cadena lineal alifática de C₁₀-C₁₄ que permite una rápida biodegradación [26,27]. Estos detergentes biodegradables se obtienen mediante la alquilación de benceno con α -monoolefinas lineales de C₁₀-C₁₄. La producción de biodetergentes a escala industrial tuvo éxito, desplazando así las tecnologías anteriores. Asimismo, la producción de alquilbenceno lineal o alquilbencenosulfonato lineal (LAB o LABS) aumentó significativamente [26,27].

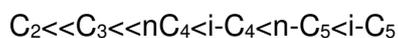
1.2. Química de las reacciones de deshidrogenación

La deshidrogenación catalítica de alcanos son reacciones reversibles controladas por el equilibrio, propensas a la expansión de volumen y altamente endotérmicas; por lo tanto, las

temperaturas altas y presión baja favorecen las reacciones directas. El aspecto más importante de la deshidrogenación de alcanos livianos es el requerimiento de energía para la reacción endotérmica [21]. Hay tres formas de lograr una conversión eficiente de alcanos: 1) aumentar la temperatura de reacción, 2) reducir la presión parcial del reactivo y 3) separar oportunamente el H₂ del sistema de reacción [1].

De todas formas, estos métodos tienen limitaciones. Una temperatura excesiva puede conducir inevitablemente a reacciones secundarias graves, como formación de coque y craqueo. Aunque la eliminación del H₂ puede promover la reacción (mediante el desplazamiento del equilibrio siendo el H₂ uno de los productos de reacción), en la práctica, la presión parcial de H₂ a menudo se eleva intencionadamente para disminuir la velocidad de formación de coque y prolongar el tiempo entre regeneraciones, como por ejemplo el proceso OleflexTM de Honeywell UOP [14,22,28]. Por consiguiente, la reducción de la formación de coque mediante el aumento de la presión parcial de H₂ tiene como costo la disminución de la conversión de alcanos livianos, ya que termodinámicamente agregar más producto al sistema de reacción es desfavorable para la deshidrogenación.

Por otro lado, fue observado que manteniendo la temperatura y presión en valores constantes y variando la parafina, la constante de equilibrio de deshidrogenación aumenta con un aumento en el número de átomos de carbono y el grado de ramificación de la parafina [1,25,29]:



Los alcanos livianos exhiben baja reactividad y alta inercia química, porque principalmente dos factores limitan su activación. Uno es un efecto electrónico [22,30]. Los alcanos constan de enlaces C-C y C-H no polares, que están compuestos por pares de electrones fuertemente localizados de modo que en las moléculas no existen orbitales vacíos de baja energía ni orbitales ocupados de alta energía que participen fácilmente en reacciones químicas, lo que da como resultado las duras condiciones de reacción necesarias para la activación de los alcanos [31]. El otro efecto es de naturaleza geométrica. La activación implica la ruptura de un enlace y adsorción de los átomos correspondientes sobre la superficie catalítica. Si se compara la energía de los enlaces C-H e H-H, se vería que las energías de enlace son casi iguales, sin embargo, el hidrógeno del enlace H-H es mucho más reactivo que el metano debido al factor geométrico, por ejemplo [32]. El orbital 1s del átomo de H en la molécula de hidrógeno puede atacarse en todas las direcciones, mientras que para la activación del metano, el carbono con hibridación sp³ en un grupo metilo tiene solo una dirección de enlace óptima. Entonces, el efecto geométrico también explica por qué los enlaces C-H pueden

activarse más fácilmente que los enlaces C-C en los alcanos C₂-C₄, a pesar de sus diferencias en contenidos energéticos [33].

Adicionalmente, aunque las parafinas pesadas involucren el mismo tipo de enlaces con inercia química, ellas pueden ser más reactivas debido a la mayor probabilidad de generar activaciones simultáneas y en paralelo debido a la más alta cantidad de enlaces C-H y C-C. Así, las vías de reacción involucradas en la deshidrogenación de parafinas pesadas (p. ej., n-parafinas C₁₀-C₁₄ de rango detergente) son más complicadas que las de la deshidrogenación de parafinas livianas (p. ej., propano e isobutano). La principal diferencia en las vías de reacción es que se puede formar una cantidad significativa de compuestos cíclicos mediante la deshidrociclación a partir de parafinas pesadas; este no es el caso de las parafinas livianas. Las Figuras 1.1 y 1.2 ilustran posibles reacciones que tienen lugar en sitios metálicos (Pt) y ácidos (A) del soporte catalítico, respectivamente, en la deshidrogenación de parafinas livianas y pesadas. Las reacciones consecutivas, la deshidrogenación de monoolefinas a diolefinas y triolefinas, se catalizan en los mismos sitios activos que la deshidrogenación de parafinas a monoolefinas [25].

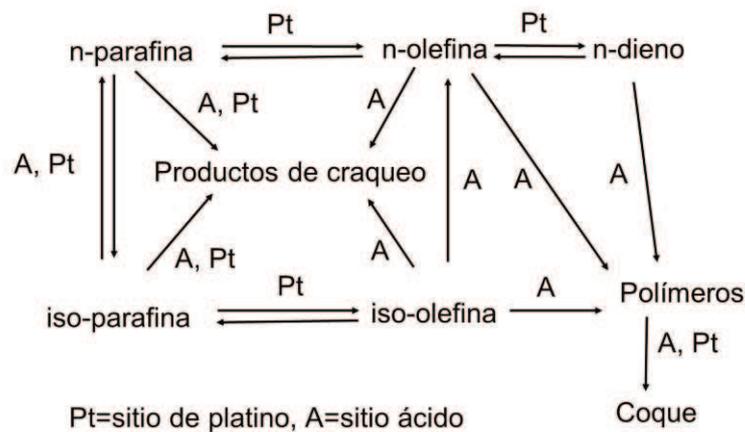


Figura 1.1. Reacciones posibles durante la deshidrogenación de parafinas livianas en un catalizador de Pt.

También, debido a que la energía del enlace C-C (347 kJ/mol) es más baja que la del enlace C-H (414 kJ/mol), la escisión de los enlaces C-C podría ocurrir más fácilmente [34]. De manera que, para obtener los productos de deshidrogenación (monoolefinas) en lugar de los productos de craqueo, el enlace C-H debe activarse selectivamente [1]. Por un lado, el efecto geométrico mencionado anteriormente favorece la activación y escisión del enlace C-H. Además, afortunadamente para los alcanos livianos como el propano y el butano, el H ubicado en el exterior de la molécula se une preferentemente a la superficie del catalizador, mientras que no es fácil para el C interior unirse primero a la superficie debido al impedimento estérico,

lo que facilita la activación selectiva y la escisión del enlace C-H [29]. Sin embargo, una vez que dos enlaces C-H de dos carbonos adyacentes sean selectivamente activados para la reacción de deshidrogenación, reacciones secundarias podrían involucrar la ruptura del enlace C-C cuyos carbonos han quedado enlazados a la superficie activa del catalizador. Una complicación que se debe tener en cuenta es el producto, las olefinas, que son más reactivas que sus correspondientes parafinas y pueden conducir fácilmente también a reacciones secundarias no deseadas. De modo que pueden ocurrir tres tipos de reacciones indeseadas: hidrogenólisis, craqueo e isomerización. En la hidrogenólisis, la adición de un hidrógeno al enlace C-C en una parafina resulta en la formación de dos alcanos más livianos [35]. Los átomos de hidrógeno adsorbidos a la superficie del catalizador y/o las especies C_xH_y intermediarias son necesarios para que ocurra la hidrogenólisis de alcanos catalizada por sitios de platino [21,36].

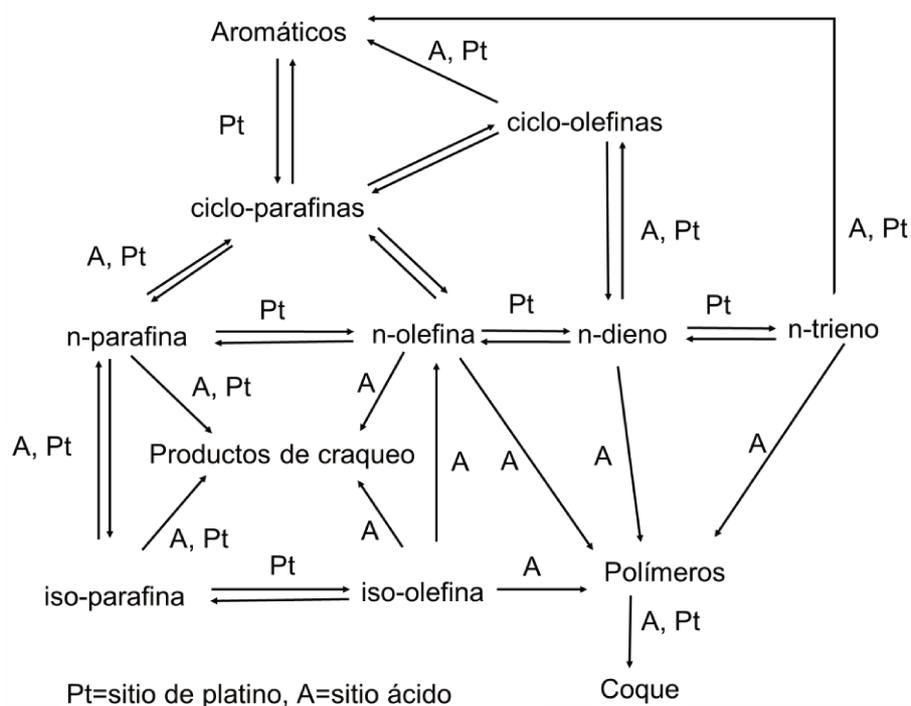


Figura 1.2. Reacciones posibles durante la deshidrogenación de parafinas pesadas en un catalizador de Pt.

El craqueo también da como resultado la ruptura de parafinas para formar hidrocarburos más pequeños y ocurre en condiciones de reacción de deshidrogenación, ya que generalmente requiere una temperatura y presión más altas y no requiere la presencia de hidrógeno. No obstante, el craqueo térmico difícilmente ocurre en condiciones de deshidrogenación ya que requiere temperaturas entre 450 y 750 °C y presiones entre 5 y 70 bar. Esta reacción, el craqueo térmico no catalítico, procede por formación de intermediarios radicales que se reorganizan a un alcano y un alqueno. El craqueo catalítico es diferente en el sentido de que

requiere un catalizador preferiblemente con acidez Brønsted y Lewis y procede a través de la formación de un carbocatión intermedio [37–39]. La isomerización es el rearrreglo de los átomos dentro de una molécula a través de la formación de un carbocatión intermedio sobre el sitio ácido de Brønsted [40], o a través de una especie absorbida en la fase activa del catalizador de deshidrogenación [41–43].

Afortunadamente, estas reacciones secundarias son catalizadas por sitios específicos que podrían no ser requeridos en la deshidrogenación, lo que significa que se pueden obtener altos rendimientos de olefinas diseñando cuidadosamente los catalizadores. Por ejemplo, las reacciones de craqueo son catalizadas por sitios Brønsted, mientras que ensamblajes grandes de Pt muestran también actividad para la hidrogenólisis, craqueo e isomerización [1].

1.2.1. Mecanismo de reacción

Aunque la reacción de deshidrogenación se ha estudiado durante casi un siglo, el mecanismo exacto todavía es un tema de debate, particularmente porque esta reacción es catalizada por una amplia gama de materiales tan diferentes como metales nobles y óxidos de metales de transición. El llamado mecanismo de Horiuti-Polanyi, propuesto en 1934, se utiliza más comúnmente para describir reacciones de hidrogenación y su inversa, la deshidrogenación catalítica [44]. Este mecanismo sigue la cinética de Langmuir-Hinshelwood, donde todos los sitios de la superficie del catalizador se consideran idénticos. Según el mecanismo de Horiuti-Polanyi la deshidrogenación consta de cuatro pasos principales: adsorción disociativa de la parafina con ruptura de un enlace C-H, escisión de un segundo átomo de hidrógeno de un enlace C-H adyacente, formación de una molécula de hidrógeno y posterior desorción tanto del hidrógeno como de la olefina. En particular, se han sugerido los pasos de escisión de enlaces C-H como el paso limitante de la velocidad de la reacción de deshidrogenación.

Entonces, el mecanismo de reacción de alcanos a monoolefinas, ya sea mediante catálisis homogénea con compuestos metálicos coordinados o sobre catálisis heterogénea gas-sólido, generalmente se considera como una deshidrogenación secuencial [45–49]. Más detalladamente, para la deshidrogenación de alcanos sobre un catalizador sólido, el alcano se adsorbe en la superficie del catalizador a través del átomo de H de un enlace C-H que se une a un sitio activo. Luego, los átomos de H y C se adsorben directamente en la superficie del catalizador tras la ruptura del enlace C-H. Posteriormente, el átomo de H de un enlace C-H adyacente se une al mismo sitio activo o a uno vecino, y entonces el enlace C-H se rompe y los átomos de C y H se adsorben directamente en la superficie. Si los dos átomos de carbono se unen al mismo sitio activo, la olefina formada quedará adsorbida en la superficie mediante un enlace π , y si los carbonos se unen a dos sitios activos vecinos, la olefina

formada quedará adsorbida mediante enlaces di- σ [50]. La Figura 1.3 muestra la adsorción de intermediarios en la superficie catalítica mediante enlace π y enlaces di- σ para el caso del butano. Como es de esperar, el enlace π es más débil que los enlaces di- σ . Tras la desorción de los intermediarios, se produce una olefina y los dos átomos de hidrógeno adsorbidos restantes migran entre sí y se desorben como H_2 . Zhu y col. [51] combinaron cálculos DFT y experimentos con trazadores isotópicos para la deshidrogenación de propano llevada a cabo sobre un catalizador de Pt soportado e indicaron que la primera activación del enlace C-H es el paso determinante de la velocidad en Pt(211) y Pt(100), mientras que la activación del segundo enlace C-H es cinéticamente relevante en Pt(111). Lian y col. [52] también identificaron la adsorción disociativa de propano como el paso determinante de la velocidad mediante simulaciones cinéticas Monte Carlo basadas en DFT. Si bien existen pequeñas diferencias en los detalles del mecanismo propuesto por diferentes investigadores [53,54], el mecanismo por etapas es generalmente consistente y ha sido ampliamente aceptado [1,48,51,55,56].

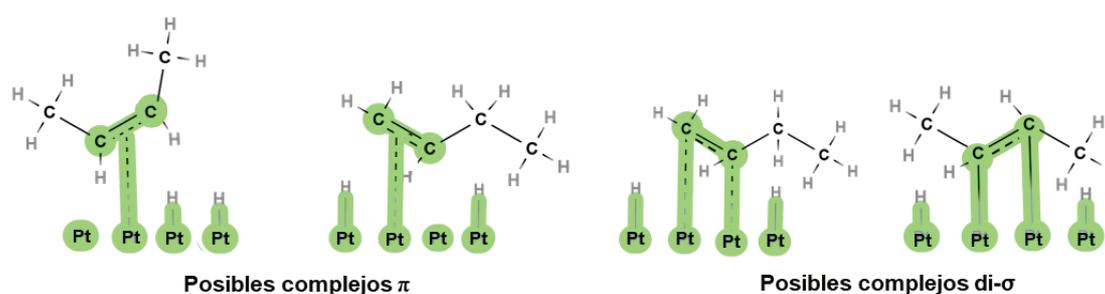


Figura 1.3. Posibles intermediarios adsorbidos en la superficie catalítica para la molécula de n-butano.

De todas formas, para que la deshidrogenación transcurra por este mecanismo dos cuestiones deben ser consideradas. En primer lugar, tras la ruptura del primer enlace C-H, el alquilo intermediario se adsorbe en la superficie mediante la unión directa del átomo de C al sitio activo. Lo mismo ocurre tras la ruptura del segundo enlace C-H adyacente, lo que da lugar a la formación de la olefina la cual permanece adsorbida cuando los dos átomos de carbono se unan a la superficie mediante enlaces π o di- σ . Si la interacción entre cada átomo de C y el sitio activo es muy fuerte, será difícil que la olefina adsorbida se desorba, lo que podrá conducir a una posterior deshidrogenación e incluso a la formación de coque. Tras las deshidrogenaciones sucesivas, es aún más difícil que el hidrocarburo altamente insaturado adsorbido en la superficie mediante enlaces di- σ se desorba [57]. En segundo lugar, los dos átomos de hidrógeno removidos a partir de la molécula de alcano son enlazados en diferentes sitios sobre la superficie catalítica quedando una distancia entre ellos. La interacción entre el átomo de H adsorbido y la superficie catalítica debería ser fuerte, ya que de lo contrario la

ruptura del enlace C-H no ocurriría. Por lo tanto, la atracción entre los H adsorbidos debería ser también lo suficientemente fuerte para superar la resistencia causada por la fuerte interacción de los hidrógenos con la superficie catalítica, combinarse y formar H₂. Parece que sobre metales típicamente usados en reacciones de deshidrogenación este delicado o ajustado mecanismo puede ocurrir.

Otro mecanismo de reacción para la deshidrogenación de alcanos es aquel considerado como un mecanismo de una sola etapa, es probable que los dos átomos de hidrógeno unidos a carbonos adyacentes de la molécula de alcano colisionen simultáneamente con el sitio activo, dando lugar a la formación de una monoolefina. Puesto que no todas las colisiones son eficientes, este mecanismo es difícil de ocurrir. La ruptura de los enlaces C-H se produce por la interacción de los dos átomos de hidrógeno con el sitio activo y su atracción mutua. Así, tras la ruptura de los dos enlaces C-H, los dos átomos de hidrógeno se combinan para formar H₂ adsorbido, y la olefina producida se difunde directamente en la fase gaseosa sin desorberse de la superficie. Este hecho implicaría una inhibición directa de la reacción secundaria de hidrogenólisis, puesto que los átomos de carbono no serían unidos a la superficie del catalizador. Asimismo, el H₂ adsorbido desempeñaría un papel importante en la reducción de la readsorción de olefinas y el aumento de la selectividad, ya que las olefinas son fáciles de adsorber y reaccionan posteriormente en la superficie del catalizador [16]. Pese a ello, debido a que los típicos catalizadores de deshidrogenación no son totalmente selectivos a olefinas, es poco probable que únicamente este mecanismo pudiera representar el proceso de deshidrogenación.

Por último, hay que mencionar que los dos mecanismos anteriores mencionados constituyen los casos más básicos de mecanismos secuenciales o concertados, pero otros mecanismos que toman conceptos de ambos también han sido propuestos, por ejemplo, para la deshidrogenación de propano sobre catalizadores basados en alúmina [22]. En conclusión, habría que señalar que el correcto entendimiento de los posibles mecanismos de reacción es de gran importancia para el diseño de un catalizador.

1.3. Tipos de reactores y operación en la deshidrogenación de parafinas

En 1911, Zelinsky descubrió que el Pt puede catalizar la deshidrogenación de cicloalcanos a aromáticos, y ocho años más tarde, Tausz descubrió el papel catalítico del Pt en la conversión de varios tipos de alcanos en olefinas mediante la deshidrogenación [58]. La deshidrogenación catalítica de alcanos C₁₀-C₁₈ a monoolefinas sobre catalizadores a base de Pt fue patentada en 1966 [59]. Hasta el momento se han comercializado varios procesos

como Oleflex™, Catofin™, STAR™, Linde™ y FBD-4, entre los cuales Oleflex™ y Catofin™ se han aplicado ampliamente y con éxito.

1.3.1. Sistema de reacción/regeneración de lecho fijo – Catofin™

Este proceso utiliza un catalizador de $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y reactores de lecho fijo [1,25]. Constituye el proceso más tradicional de deshidrogenación catalítica de parafinas de bajo peso molecular. El lecho del catalizador poco profundo se utiliza para reducir la caída de presión (Figura 1.4), lo que se traduce en un menor consumo de energía. Para mejorar la conversión por paso, los reactores operan a presión inferior a la atmosférica. Esto requiere aumentar los cuidados en los sellos para impedir la entrada de aire al reactor. Antes de entrar en los reactores, la alimentación (propano o isobutano) se vaporiza y se calienta a aproximadamente 600 °C mediante intercambio de calor con un efluente caliente y calentamiento en el horno. Para minimizar el craqueo no selectivo durante el precalentamiento, la temperatura no debe superar los 600 °C y se debe inyectar una pequeña cantidad de agente sulfurante en la alimentación para pasivar la superficie metálica del intercambiador de calor y el tubo del horno. La alimentación se convierte en olefinas al pasar por los reactores de lecho fijo. Hay cinco reactores que operan cíclicamente. Un ciclo incluye la deshidrogenación del alcano, la purga con vapor, el recalentamiento del lecho catalítico con aire caliente durante la regeneración lo cual produce la combustión de coque, la evacuación mediante una bomba de inyección de vapor, y la reducción del catalizador y la eliminación del oxígeno adsorbido. En cualquier momento, dos reactores están deshidrogenando, dos reactores están en recalentamiento y un reactor está en evacuación, purga con vapor o reducción del catalizador.

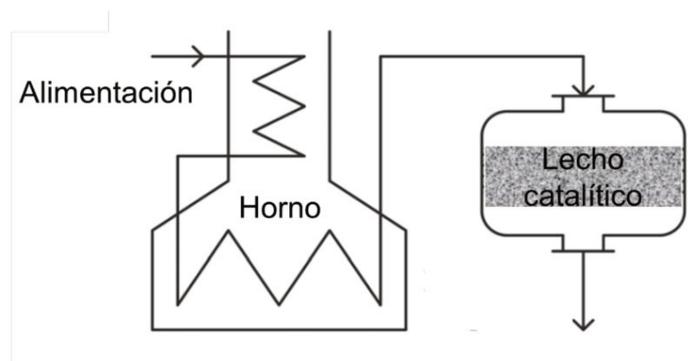


Figura 1.4. Esquema del sistema de reacción de Catofin™.

1.3.2. Sistema de reacción/regeneración de lecho móvil – Oleflex™

El proceso Oleflex™, desarrollado por Honeywell UOP en la década de 1980 y comercializado con éxito en Tailandia en 1990, utiliza un sistema de reacción/regeneración

de lecho móvil continuo y catalizadores basados en metales nobles soportados, Pt-Sn/Al₂O₃, con el objeto de sortear las dificultades que produce el uso de procesos basados en catalizadores basados en cromo-óxido de aluminio [1,25]. El sistema de reacción/regeneración consta de cuatro hornos y cuatro reactores en serie, además de un regenerador (Figura 1.5). El alcano pasa por todos los hornos y reactores uno a uno, y el efluente del cuarto reactor se dirige al sistema de separación tras el intercambio de calor. Se introduce H₂ en cada uno de los cuatro reactores para reducir la velocidad de formación de coque y minimizar el craqueo térmico. Las esferas de catalizador se desplazan lentamente del primer reactor al cuarto. El catalizador gastado del cuarto reactor se transporta al regenerador para el quemado de coque con aire y la redispersión de las partículas de Pt sinterizadas con cloruro, y posteriormente el catalizador regenerado se recicla de vuelta al primer reactor. Una cierta cantidad de cloro arrastrado por el catalizador regenerado entra inevitablemente en el reactor, por lo que se debe evitar la entrada de agua en los reactores para evitar la corrosión de los sistemas posteriores. Los gases de combustión también deben declorarse para evitar la contaminación ambiental.

Los cuatro reactores operan adiabáticamente y el calor necesario para la reacción se obtiene principalmente calentando la alimentación a una temperatura de 610-650 °C antes de entrar en el reactor. La alta presión no favorece la deshidrogenación, por lo que se utilizan reactores radiales con menor caída de presión. Además, el H₂ introducido para suprimir la formación de coque y el craqueo térmico disminuye aún más la conversión. También, el catalizador con menor tamaño de partícula utilizado en los reactores radiales es beneficioso para reducir la resistencia a la difusión interna, inhibir las reacciones secundarias de olefinas y mejorar su selectividad.

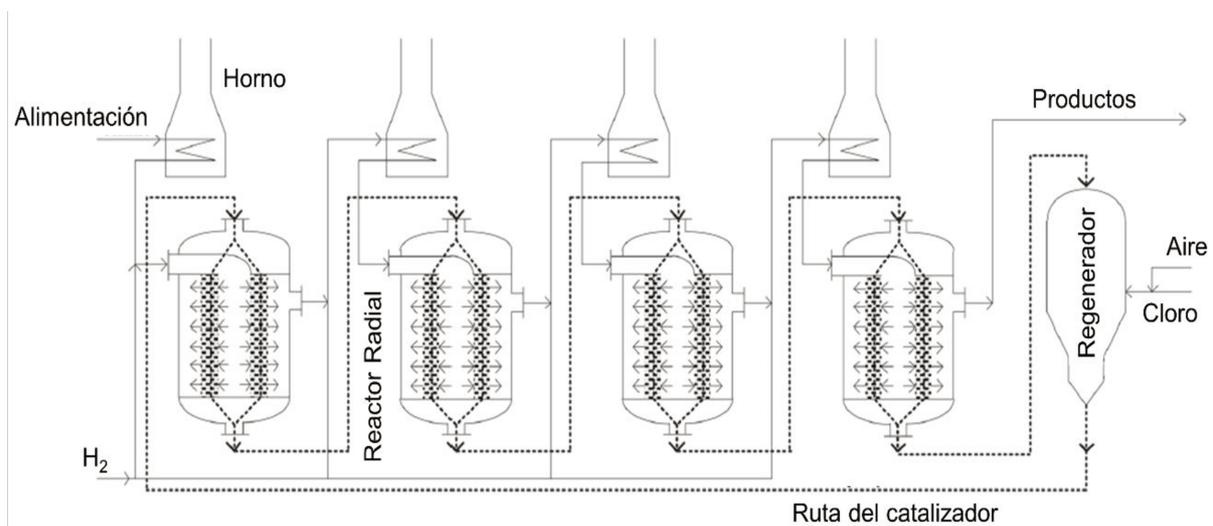


Figura 1.5. Esquema del sistema de reacción/regeneración de Oleflex™.

1.3.3. Sistema de reacción Phillips STAR

Otro proceso cíclico es el proceso Phillips STAR. Este proceso utiliza un reactor tubular de lecho fijo que opera a presión por encima de la atmosférica. En muchos aspectos, su diseño es similar al de un horno de reformado con vapor, donde el calor de reacción se obtiene mediante la combustión fuera de los tubos, operando así en condiciones casi isotérmicas. El vapor se utiliza como diluyente para reducir la presión parcial de los reactivos y, así, alcanzar niveles de conversión razonables de aproximadamente el 30-40 % para el propano y el 45-55 % para el butano. El vapor también ayuda a ralentizar la deposición de coque en el catalizador, prolongando así la duración del ciclo de minutos a horas. Se requiere la regeneración periódica del catalizador y la eliminación del coque para mantener su actividad. La duración típica del ciclo es de al menos 8 h, con 7 h de tiempo de proceso y 1 h de tiempo de regeneración. Para un funcionamiento continuo, se pueden operar varios módulos del horno, de modo que, por ejemplo, siete funcionen en modo de proceso mientras uno está en modo de regeneración. La Figura 1.6 muestra un diagrama esquemático de una unidad de proceso STAR [25]

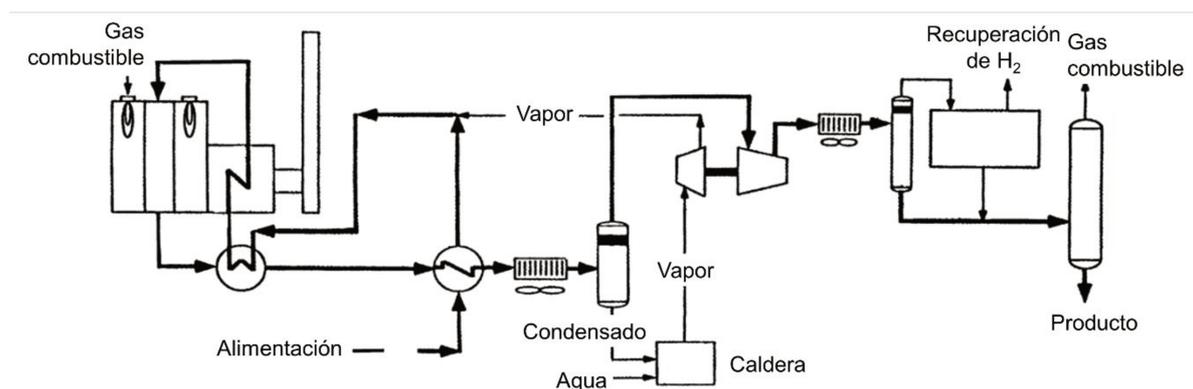


Figura 1.6. Esquema del sistema de reacción del Proceso Phillips STAR.

1.3.4. Sistema de reacción de lecho fluidizado - FBD-4

Snamprogetti, una empresa italiana, ha comercializado la deshidrogenación en lecho fluidizado (FBD) para la deshidrogenación catalítica de parafinas ligeras utilizando un catalizador de cromia-alúmina con un promotor alcalino, que se utiliza principalmente para la deshidrogenación de isobutano a isobutileno durante la fabricación de MTBE. El catalizador es microesferoidal con un diámetro promedio $<100 \mu\text{m}$ y una densidad aparente $<2000 \text{ kg/m}^3$. El calor de reacción se proporciona circulando catalizador regenerado caliente de vuelta al reactor. En todos los conceptos, el proceso FBD es muy similar a las unidades de proceso FCC que se utilizan comúnmente en las refinerías de petróleo. Sin embargo, debido a que la retromezcla tiene un efecto negativo en los rendimientos, se insertan deflectores horizontales

con aberturas adecuadas dentro del lecho fluidizado para limitar el reflujo de sólidos, de modo que el lecho fluidizado se divide en una serie de etapas. En la Figura 1.7 se muestra un esquema típico del proceso. La alimentación fresca se vaporiza, se mezcla con el reciclado de parafinas no convertidas y se alimenta al reactor fluidizado a través de un distribuidor para una distribución uniforme óptima.

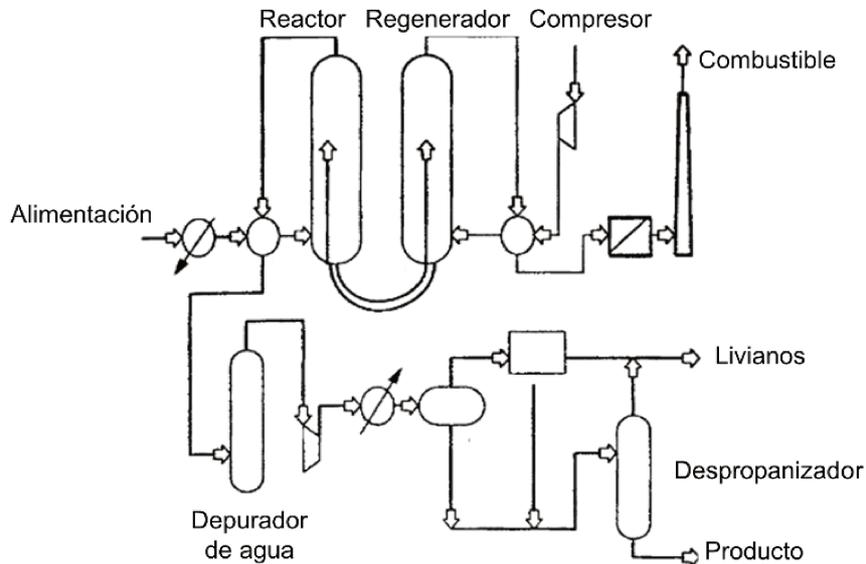


Figura 1.7. Esquema del sistema de reacción de lecho fluidizado (FBD).

El catalizador arrastrado se elimina del gas del producto mediante ciclones. El catalizador circula continuamente desde el reactor hasta el regenerador y viceversa mediante líneas de transferencia. El coque depositado en el catalizador se quema en el regenerador; pero, debido a que la cantidad de coque es relativamente pequeña, se debe quemar combustible adicional en el regenerador para satisfacer los requisitos térmicos de la reacción de deshidrogenación endotérmica [1,25].

1.3.5. Sistema de reacción para parafinas largas – UOP Pacol

Los procesos de deshidrogenación catalítica de UOP suelen utilizar reactores adiabáticos de lecho fijo (o de lecho lento) de flujo radial con catalizadores de Pt-alúmina modificados. El proceso UOP Pacol para la deshidrogenación selectiva de parafinas de cadena larga y la producción de monoolefinas lineales se muestra en la Figura 1.8, en combinación con el proceso de alquilación con benceno para producir detergentes. El proceso Pacol consta de un reactor de flujo radial y una sección de recuperación de producto. La corriente de parafina se mezcla con hidrógeno reciclado desde el separador y es alimentada al reactor de lecho fijo. Para la etapa de alquilación, los sistemas basados en catalizadores sólidos ácidos surgieron para reemplazar viejas unidades de fluorinación y así garantizar un medioambiente

seguro. A nivel mundial, se producen más de 2 millones de MTA de alquilbenceno lineal (LAB) mediante este proceso [25,27].

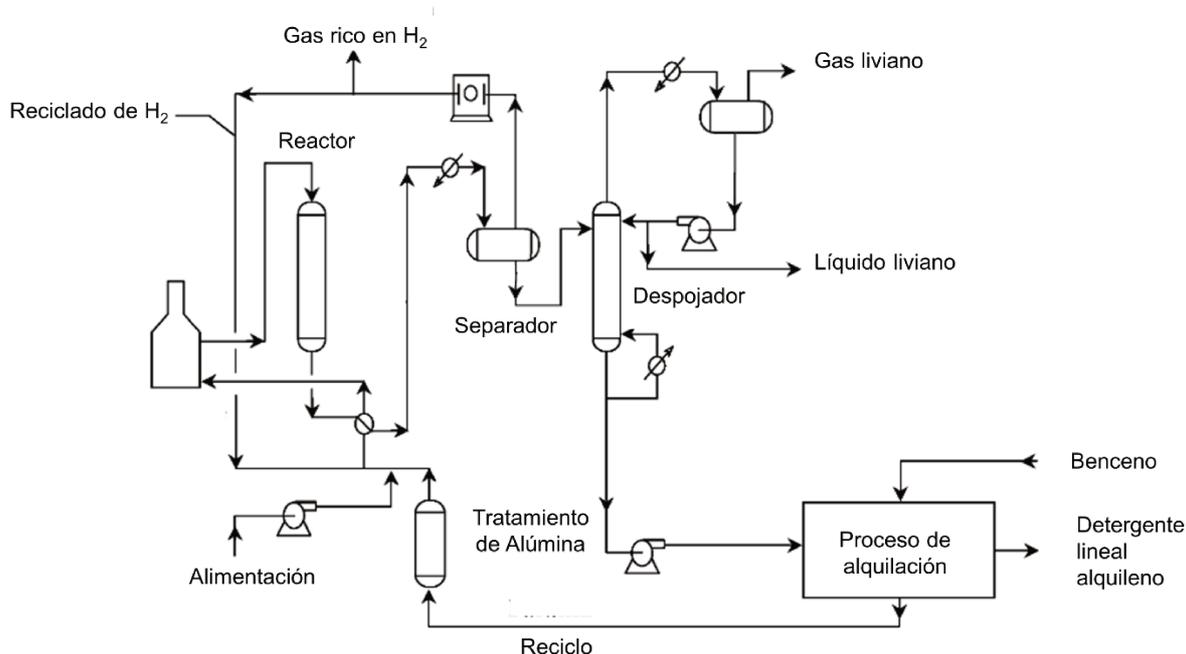


Figura 1.8. Esquema del sistema de reacción de UOP - Pacol

1.4. Catalizadores para la deshidrogenación de parafinas

La selección de catalizadores con habilidad para activar selectiva y eficientemente los enlaces C-H es el factor más importante para mejorar la conversión de alcanos y selectividad a olefinas en el proceso de deshidrogenación. Además, todas las medidas que se tomen para reducir la habilidad del catalizador de adsorber los productos de reacción, las olefinas, pueden efectivamente mejorar la selectividad. Esto porque las olefinas son más fáciles de adsorber en la superficie del catalizador que el reactivo, lo que sugiere que las olefinas pueden servir como intermediarios para participar en reacciones secundarias adicionales para la formación de coque o subproductos bajos en carbono [60]. Por otro lado, la supresión de la escisión de los enlaces C-C sobre los sitios activos del catalizador es necesaria para que los catalizadores alcancen también una alta selectividad a olefinas en las reacciones deshidrogenación.

Se han explorado muchos materiales como catalizadores para alcanos livianos, pero, en la práctica, solo se utilizan dos tipos principales de formulaciones: catalizadores basados en metales nobles y basados en óxidos metálicos (por ejemplo, catalizadores basados en platino y catalizadores con cromo) [61,62]. Como las condiciones de reacción son severas, los catalizadores están diseñados para limitar la desactivación irreversible debido a la

sinterización, la volatilización, la regeneración hidrotermal con oxidantes y las transformaciones morfológicas o de fase, lo que permite varios años de vida activa esperada. Cabe mencionar que la desactivación por depósitos de coque es reversible y por ello todos los procesos industriales incluyen una unidad de regeneración. El platino es el único metal precioso que ha sido ampliamente estudiado. Por su parte, entre los óxidos metálicos, el CrO_x es el más destacado y tiene aplicaciones comerciales para la deshidrogenación de alcanos livianos. La bibliografía muestra que se han logrado resultados prometedores mediante el uso de óxidos de galio, indio, vanadio, zinc y molibdeno [61,63–67].

En relación a la inevitable formación de coque en la superficie del catalizador, la misma da como resultado la reducción progresiva de la actividad catalítica y requiere una regeneración periódica. De manera que, cada catalizador sufre un ciclo de exposición a atmósferas gaseosas alternadas: reductora durante la reacción y oxidante durante la regeneración, para el quemado del coque y la redispersión del metal activo. Un catalizador adecuado es el que permite altas velocidades de reacción y una mayor selectividad de olefinas y tiene una estabilidad más prolongada [1,21].

A su vez, además de la actividad, también es importante la selectividad en una reacción catalítica. Cuando las moléculas de alcano se activan eficazmente, los productos intermedios o productos formados son generalmente mucho más reactivos que los alcanos. Por eso, es de gran importancia diseñar el catalizador de manera que la reacción se detenga adecuadamente en un producto específico e inhiba su reacción secundaria. También debe recibir atención la regioselectividad de enlaces C-H, la distinción de enlaces C-C y C-H en diferentes ubicaciones en las moléculas de alcano, así como su activación selectiva [68]. En la deshidrogenación de alcanos livianos, los átomos de hidrógeno ubicados en los extremos de la molécula son preferentemente adsorbidos en la superficie del catalizador, facilitando la activación selectiva y la ruptura de los enlaces C-H.

1.4.1. Catalizadores basados en Pt soportado

El Pt, como componente activo del catalizador de deshidrogenación de alcanos a olefinas, es bien conocido por su excelente rendimiento debido a su capacidad para romper eficientemente los enlaces C-H [69]. La mayoría de los artículos sobre deshidrogenación de alcanos livianos se centran en catalizadores de Pt soportados que se han utilizado ampliamente en la industria en las últimas décadas [22]. Los catalizadores de platino soportados en alúmina no modificada son muy activos pero no son selectivos para la deshidrogenación ya que pueden formarse diversos subproductos derivados de hidrogenólisis, craqueo e isomerización. Al mismo tiempo, el catalizador se desactiva

rápido debido a la acumulación de materiales carbonosos pesados. Por lo tanto, es necesario modificar las propiedades del platino y del soporte de alúmina para suprimir la formación de subproductos y aumentar la estabilidad catalítica.

La reacción de las olefinas sobre el platino es más rápida que la de las parafinas, porque las olefinas interactúan con el platino más fuertemente que las parafinas. La función de los modificadores de platino es debilitar la interacción platino-olefina de forma selectiva sin afectar la interacción platino-parafina. El arsénico, el estaño, el germanio, el plomo y el bismuto, por ejemplo, se encuentran entre los metales que se consideran modificadores de la actividad del platino. El modificador también mejora la estabilidad frente a la contaminación o deposición de materiales carbonosos pesados (coque) [25].

Generalmente, todos los metales nobles del Grupo X son activos en reacciones de hidrogenación y/o deshidrogenación. Sin embargo, se encontró que el platino es superior en la activación de enlaces C-H parafínicos y tiene además menor actividad para la ruptura C-C que otros metales de los grupos VIII, IX y X de la tabla periódica. Debido a que la baja actividad del platino para la hidrogenólisis limitaría los productos secundarios, pero al mismo tiempo, no se inhibiría la desactivación debido a los depósitos de carbón, se ha realizado una amplia investigación para invertir la relación entre el tamaño de las partículas y la velocidad de hidrogenólisis [40,70,71]. Esto es porque a menor tamaño de partícula ocurriría teóricamente mayor craqueo o hidrogenólisis.

Adicionalmente, los dos procesos que causan la desactivación de los catalizadores de deshidrogenación a base de platino son (i) reacciones secundarias que causan a la cobertura de los sitios activos con coque y (ii) la alta temperatura en el proceso de regeneración que desencadena la aglomeración o sinterización [21,61,63]. Por consiguiente, la fuerza de la interacción platino-soporte es importante. El platino puede ser redispersado sobre soportes de óxidos metálicos mediante la adición de bajas cantidades de oxígeno y cloro a ~500°C, cuando se produce la interacción entre el soporte y los complejos superficiales móviles PtO_x y PtO_xCl_y [72].

1.4.1.1. Dispersión de Pt, composición y rendimiento del catalizador

Las reacciones de deshidrogenación de parafinas livianas se consideran insensibles a la estructura de las partículas de Pt; es decir, estas reacciones son independientes del tamaño de la partícula de Pt o del plano cristalográfico expuesto. Ya que solo la cantidad de sitios activos es relevante, partículas pequeñas son preferibles. Sin embargo, las reacciones indeseadas que ocurren durante la deshidrogenación, como por ejemplo hidrogenólisis, isomerización y formación de coque, son sensibles a la estructura de las partículas de Pt.

Algunos estudios informan la relación inversa entre el tamaño de partícula y la velocidad de hidrogenólisis, y adjudican esto como la principal causa de la formación de coque [40,71,73,74]. Contrariamente, otros investigadores reportan que para que la hidrogenólisis se lleve a cabo es necesario que depósitos de carbón estén en la cercanía de hidrógeno absorbido, lo cual es más probable que ocurra en ensambles de Pt de mayor tamaño [1,75].

El platino es un elemento catalítico muy activo y no se requiere en grandes cantidades para catalizar la reacción cuando se encuentra disperso en un soporte de gran área superficial. Sin embargo, la alta dispersión también constituye una situación de compromiso para lograr una alta selectividad a la deshidrogenación en relación con reacciones secundarias indeseables, como el craqueo. Los soportes de alúmina de área superficial alta típicos empleados tienen sitios ácidos que aceleran la isomerización, el craqueo, la oligomerización y la polimerización de materiales olefínicos y aumentan la formación de coque. Generalmente, y por cuestiones económicas, la cantidad de carga de Pt es mayor que 0,1 % en peso y menor que 1 % en peso [91]. Aguilar-Rios y col. [76] demostraron que la actividad aumenta linealmente con la dispersión de Pt. Baxter y col. [77] también señalaron que la actividad de los *clusters* de Pt depositados en Al_2O_3 puede estar relacionada con la estructura y la distribución de las morfologías de los *clusters*, y la formación de coque y la desactivación también dependen del tamaño. En consecuencia, la dispersión o el tamaño de partícula del Pt es probablemente el factor más decisivo de la actividad del catalizador. Sin embargo, como el tamaño y no la morfología de la partícula, está ligado a la dependencia de la sensibilidad de una reacción, la estructura para un determinado tamaño de partícula ha sido muy poco estudiada [78].

1.4.1.2. Reacciones secundarias y selectividad

En el proceso de deshidrogenación de parafinas, las reacciones secundarias incluyen principalmente craqueo y coquización, así como también, la isomerización de doble enlace. Estas reacciones secundarias afectan no sólo a la selectividad hacia las olefinas deseadas, sino también a la actividad del catalizador y al tiempo entre regeneraciones. Tanto las condiciones de reacción como los catalizadores tienen una estrecha relación con las reacciones secundarias. Generalmente, la descomposición térmica de los alcanos livianos es inevitable cuando la temperatura es cercana a 550 °C y se agrava con la temperatura [1,31].

La acidez de los soportes puede catalizar tanto el craqueo de alcanos livianos como la deposición de coque, especialmente la policondensación de hidrocarburos insaturados para formar coque. De hecho, la Al_2O_3 , el soporte comúnmente usado para la deshidrogenación, posee una actividad de deshidrogenación relativamente alta, pero su acidez conduce a una

baja selectividad de las olefinas. Así que, si se utilizan soportes ácidos, se deben agregar elementos alcalinos al catalizador para neutralizar los sitios ácidos [79].

Además, las reacciones secundarias también pueden ser catalizadas por partículas de Pt. El Pt monometálico no sólo puede promover la formación de coque o precursores de coque mediante la deshidrogenación secuencial de hidrocarburos, sino que también puede acelerar la ruptura de los enlaces C-C. Cesar y col. [80] mostraron que la ruptura de enlaces C-C catalizada por partículas de Pt es una reacción estructuralmente sensible y la disminución en el tamaño de las partículas de Pt inhibe la reacción significativamente. Xiong y col. [81] descubrieron que el catalizador de Pt monometálico atómicamente disperso solo cataliza la escisión C-C de hidrocarburos. Aunque tenían opiniones diferentes sobre el efecto del tamaño de las partículas de Pt en la ruptura de los enlaces C-C, ambos concluyeron que agregar el segundo metal para formar aleaciones con Pt mejora enormemente la selectividad.

1.4.1.3. Desactivación de los catalizadores

Principalmente, la desactivación de los catalizadores ocurre por dos procesos. Primero, las reacciones paralelas que forman depósitos de carbón en la superficie llevan al taponamientos de los sitios. Como no es posible evitar completamente la deposición de coque, es necesario regenerar el catalizador con frecuencia quemando los depósitos de coque. Se debe tener en cuenta que las altas temperaturas tanto de la reacción de deshidrogenación como del proceso de regeneración pueden resultar en la aglomeración o sinterización de las nanopartículas de Pt. La desactivación permanente del catalizador se debe principalmente a la sinterización de nanopartículas de Pt. Además de la temperatura, la composición de la mezcla reaccionante también tiene influencia en la sinterización de la fase metálica. Se ha reportado que catalizadores de Pt/Al₂O₃ sinterizan más rápidamente en atmósferas con oxígeno que en atmósferas con hidrógeno [82,83].

Se ha descubierto que la adición de un segundo metal es muy eficaz para la resistencia a la sinterización de partículas de Pt. El metal introducido puede formar aleaciones alrededor de las partículas de Pt [42], y las aleaciones se anclan en la superficie de los soportes, lo que hace que no sean fáciles de migrar y coalescer. El uso de soportes que poseen una fuerte interacción con el Pt es otra forma de retardar la sinterización. Al₂O₃ es el soporte más comúnmente usado, en el que el Al³⁺ pentacoordinado insaturado puede anclar el Pt para que no sea fácil de migrar [70]. Se reportado también que los nanocarbones con defectos estructurales pueden ser usados como soportes de Pt para mejorar la resistencia a la sinterización; la fuerte interacción metal-soporte generada y la transferencia de electrones del nanocarbón a las partículas de Pt previene significativamente la sinterización de Pt [84,85].

Al igual que la sinterización del Pt, la formación de coque es inevitable, pero se pueden tomar algunas medidas para reducir la velocidad de formación de coque, incluida la optimización de las condiciones de reacción y del catalizador. En el caso de las condiciones de reacción, la velocidad de formación de coque se ve afectada por el H_2 , H_2O , la presión parcial de los hidrocarburos, así como la velocidad espacial. La reducción de la formación de coque mediante el aumento de la presión parcial de H_2 se produce a costa o en detrimento de la conversión, ya que es termodinámicamente desfavorable para la deshidrogenación [86]. La introducción de una pequeña cantidad de H_2O en el reactor también puede reducir significativamente el coque, pero disminuye la conversión debido a la adsorción competitiva con la alimentación [22].

1.4.2. Aditivos y promotores

A pesar del hecho de que los catalizadores basados en Pt demuestran alta actividad en las reacciones de deshidrogenación, su selectividad intrínseca a alquenos y estabilidad puede mejorarse. Por ende, la adición de promotores, los cuales modifican las propiedades de la fase metálica, es necesaria para obtener catalizadores óptimos. Los aditivos o promotores se clasifican en dos categorías: uno son óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos para neutralizar la acidez de los soportes y disminuir las reacciones secundarias catalizadas por sitios ácidos y los otros son elementos metálicos o no metálicos para modificar las propiedades geométricas y/o electrónicas del Pt [1].

La adición de metales alcalinos como Li, Na, y K envenena los sitios ácidos del soporte, disminuyendo la formación de coque [87]. Asimismo, estos promotores pueden modificar las propiedades del Pt y suprimir reacciones indeseadas, como la hidrogenólisis e isomerización, posiblemente debido a la reducción del tamaño efectivo de los *clusters* de Pt. Zn y Mg también han sido usados para dopar el soporte ya que la fase de espinela resultante es menos ácida y térmicamente estable. Estas espinelas también disminuyen la sinterización del Pt debido a una fuerte interacción metal-soporte [88,89].

Hasta el momento existen muchos metales, como Sn, Fe, Ir, Co, Ni, Zn, Ga, In, y Cu reportados como aditivos [69,80,90–97]. Entre estos metales, el Sn es el más estudiado y se ha aplicado comercialmente durante muchos años. El rendimiento del catalizador Pt-Sn varía con las relaciones Pt/Sn. La selección de estaño como promotor se ha explicado en términos de efectos beneficiosos tanto geométricos como electrónicos [35,81,98]. Esencialmente, el Sn suprime las reacciones de hidrogenólisis e isomerización, minimiza la sinterización del metal, neutraliza la acidez del soporte, y facilita la difusión de las especies de coque de la fase metálica al soporte. A pesar de que estos efectos beneficiosos son bien conocidos, aun

se debaten los principios de la interacción Pt-Sn. Las especies SnO_2 presentes en el catalizador son reducidas durante la reacción o durante un paso previo de reducción, produciendo una aleación Pt-Sn. La reducibilidad de la especie SnO_2 depende de la interacción con el soporte, la presencia de Pt en las proximidad podría asistir en la reducción del Sn [99].

Desde el punto de vista geométrico, se ha sugerido que la isomerización, la hidrogenólisis y la formación de precursores de coque pueden suprimirse reduciendo el área expuesta de las nanopartículas de platino [75,100–102]. En particular, la formación de una aleación de platino-estaño y/o el recubrimiento parcial de las partículas de platino por especies de estaño da como resultado la creación de conjuntos de platino más pequeños. Un efecto secundario de la adición de Sn es la modificación de las propiedades electrónicas del platino. Las especies metálicas aleadas de Sn son capaces de transferir electrones a la banda 5d de los átomos de platino, lo que altera las propiedades de adsorción y catalíticas del metal. Otros metales también han sido estudiados como promotores, por ejemplo los dopantes GaO_x e InO_x se utilizan para impedir reacciones secundarias mediante el envenenamiento de los sitios ácidos de Brønsted en la superficie, mientras que la formación de aleaciones de Pt-Ga y Pt-In tiene un efecto geométrico y electrónico en las nanopartículas de Pt, disminuyendo aún más la deposición de coque [103–106]. Otra aleación que se ha investigado es el Pt-Ge, que se cree que funciona de manera análoga al Pt-Sn, aunque se cree que el efecto electrónico es más débil [27].

1.4.3. Otros catalizadores metálicos soportados usados en la deshidrogenación de parafinas

1.4.3.1. Catalizadores de Pd

El catalizador de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es mucho menos activo que el catalizador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con las mismas cargas metálicas para la deshidrogenación de n-butano en las mismas condiciones. La adición de promotores como In y el Zn tienen un efecto similar sobre el catalizador de Pd porque la formación de Pd-Zn intermetálico o Pd-In evita que el Pd sinterice y reduce el craqueo de los hidrocarburos [22]. La adición de Ga también puede mejorar su selectividad de deshidrogenación sin disminución significativa de la reactividad [107].

1.4.3.2. Catalizadores de Ni

Aunque Ni y Pt están en el mismo grupo de la tabla periódica y poseen muchas propiedades similares, sin embargo, el Ni por sí solo no es selectivo para la deshidrogenación de alcanos

livianos. En las condiciones típicas de deshidrogenación, el Ni^{2+} se reduce fácilmente a níquel metálico. Se reportó que un catalizador intermetálico consistente en Ni_3Ga soportado sobre alúmina exhibe una alta selectividad de olefinas y buena estabilidad para la deshidrogenación de propano y etano [60]. De manera similar, desde el aspecto geométrico, la introducción de Sn realiza efectivamente la segregación de átomos de Ni, rompiendo los sitios activos para el craqueo y, al mismo tiempo, se produce la donación de electrones de Sn a Ni, facilitando la desorción de las olefinas formadas [51,108].

1.4.3.3. Catalizadores de óxidos metálicos

Los catalizadores basados en CrO_x ya se han aplicado en procesos de deshidrogenación industriales como FBD-4 [109] y Catofin [110], debido a su rendimiento catalítico satisfactorio y buena estabilidad. La carga de Cr de un catalizador comercial típico de $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ está generalmente en el rango de 11 a 16% en peso. Los catalizadores industriales de $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ sufren una rápida desactivación debido a la deposición de coque, y es necesaria una operación de cambio frecuente entre reacción y regeneración. También se han introducido promotores como Cu, Ni, Ce en catalizadores basados en CrO_x para optimizar la distribución superficial de las especies activas de Cr. Todas estas modificaciones facilitan la formación de especies oligoméricas de cromo y disminuyen la cantidad de sitios Cr^{6+} aislados inactivos, lo que conduce a un mejor rendimiento de la deshidrogenación [111].

En cuanto a los catalizadores basados en VO_x , el soporte generalmente cambia la acidez, el área superficial, la dispersión y/o el estado electrónico de las especies de vanadio [79,112–114]. Se ha reportado que, cuando se usan Al_2O_3 [79] y MCM-4 [114] como soportes se pueden lograr buenos rendimientos de deshidrogenación. Zhao y col. [115] estudiaron los sitios activos del catalizador $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la deshidrogenación del propano en condiciones reductoras (en una atmósfera de hidrógeno o propano). Descubrieron el importante papel de los grupos hidroxilo superficiales (V-OH) formados bajo la reducción de hidrógeno para suprimir la deposición de coque y mejorar la estabilidad del catalizador a costa de la actividad de deshidrogenación [116].

Los catalizadores basados en Ga_2O_3 también han sido ampliamente estudiados para la deshidrogenación de alcanos livianos. La alúmina y la sílice son los soportes tradicionales para lograr la alta dispersión de las especies activas de Ga. Las especies de Ga ancladas en alúmina exhiben una mayor actividad en la deshidrogenación del propano, y es posible que la existencia de Al-O-Ga sea necesaria para promover la activación heterolítica del enlace C-H. Además, los sitios ácidos de Lewis en la alúmina probablemente desempeñan un papel importante en la estabilización de sitios de Ga altamente dispersos. Aunque se pueden

encontrar extensos estudios de investigación sobre catalizadores basados en Ga_2O_3 para la deshidrogenación de alcanos livianos, aún es necesario mejorar aún más la selectividad hacia las monoolefinas debido a la existencia de sitios ácidos. Además, la velocidad de desactivación del catalizador debería ralentizarse mediante la introducción de dopantes. Dado tanto el alto precio como la alta cantidad de carga de Ga_2O_3 , la aplicación de este catalizador para la deshidrogenación de alcanos livianos es casi impracticable desde un punto de vista económico [117–119].

1.4.4. Soportes

Buenos soportes para la deshidrogenación de alcanos tienen que ser térmicamente estables, con limitada acidez para evitar reacciones indeseadas como formación de coque e isomerización. Asimismo, para una distribución de las partículas metálicas óptima, se busca una alta área superficial y una distribución de poro uniforme, además, una fuerte interacción entre el metal activo y el soporte retardan efectos nocivos como la sinterización [1,25,99].

El diseño de catalizadores metálicos para deshidrogenación de alcanos siempre ha sido un tema importante en el campo de la ingeniería química y la ciencia de materiales. Hasta ahora, se han explotado varios catalizadores a base de metales, incluidos Pt, CrO_x , V, GaO_x , ZrO_x , Zn y Co [14]. Sin embargo, cabe señalar que los soportes de los catalizadores a base de metales demuestran una influencia significativa en el rendimiento catalítico debido a las diferentes propiedades texturales, incluida la acidez, el área de superficie y la distribución del tamaño de los poros. Generalmente, como soportes de los catalizadores se eligen materiales que poseen una fuerte interacción con las partículas de Pt y una alta estabilidad térmica. Aunque hay muchos estudios sobre los soportes, incluidos SiO_2 [18,108], TiO_2 [120], CeO_2 [81], espinelas [27], zeolitas [121], SBA-15 [93], y por otro lado muy escasos sobre materiales de carbono [85,122], Al_2O_3 todavía se considera como la opción más utilizada, considerando sus ventajas en la dispersión de Pt, estabilidad térmica, costo, conformación y resistencia mecánica del catalizador.

1.4.4.1. Materiales de óxidos metálicos

La γ -alúmina, por su alta área superficial, es el soporte clásico para la mayoría de los catalizadores, incluidos los catalizadores de deshidrogenación a base de platino. A pesar de esto, es considerado un soporte ácido. Por lo tanto, los promotores se utilizan para disminuir la acidez. Otra estrategia es utilizar alúmina más estables, como θ - o α -alúmina, ya que tienen relativamente menos sitios ácidos de Brønsted que γ -alúmina, pero cuentan con el problema de áreas de superficie más bajas. También es importante mencionar que es necesaria la

presencia de los sitios ácidos de Lewis y grupos OH anfóteros para alcanzar altas dispersiones de Pt, lo que limita el uso de SiO_2 y soportes básicos como MgO y ZnO [1,21]. Mironenko y col. [123] propusieron que los grupos OH de Al_2O_3 sirven como sitios de anclaje para un precursor de Pt a través de la interacción electrostática durante la preparación. Otros autores también propusieron en el caso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ un modelo de enlace de metales donde los sitios de ácido de Al^{3+} pentacoordinados interactúan fuertemente con especies de Pt o PtO.

Las espinelas de MgAl_2O_4 y ZnAl_2O_4 se utilizan ampliamente como soportes alternativos para catalizadores de deshidrogenación, debido a su gran área superficial y baja fracción de sitios ácidos fuertes. Para catalizadores basados en Pt sobre soportes de espinelas de MgAl_2O_4 , se han estudiado ampliamente las influencias del pH, la relación Mg/Al, la temperatura de calcinación y el aditivo. Los resultados demuestran que las propiedades de la fase metálica, la distribución de las partículas metálicas y el rendimiento de deshidrogenación resultante se ven fuertemente afectados por el valor del pH utilizado en el método de preparación por coprecipitación [88]. Un catalizador de PtSn/ ZnAl_2O_4 también mostró una fuerte tolerancia a la desactivación del catalizador como resultado de la rápida movilidad del coque desde la superficie del metal hasta el soporte. Por otro lado, el Pt-Sn soportado sobre MgAl_2O_4 mostró una mejor estabilidad durante los ciclos de reacción-regeneración que un catalizador de PtSn/ ZnAl_2O_4 , debido a una mayor estabilidad de la fase metálica de PtSn/ ZnAl_2O_4 en ciclos sucesivos [124].

1.4.4.2. Materiales carbonosos

Los materiales de carbono se han utilizado como soportes en catalizadores empleados para diversas reacciones, principalmente debido a su alta superficie y al hecho de que estos materiales son económicos y amigables con el medio ambiente. También se informó que los carbones nanoestructurados como soportes de Pt permiten mejorar la resistencia a la sinterización. En este sentido, las frecuentes insaturaciones o defectos de superficie junto con la fuerte interacción metal-soporte conduce a la transferencia de electrones del nanocarbono a las partículas de Pt, lo que previene significativamente la sinterización de Pt [84].

Debido a los tipos de orbitales híbridos que genera el carbono al unirse con otros elementos, los materiales de carbono tienen una variedad de formas y características estructurales posibles, como por ejemplo, el fullereno de dimensión cero, el grafeno unidimensional, el diamante tridimensional (3D), el grafito y el carbono amorfo. Estas diferentes sustancias tienen sus propias propiedades únicas, que amplían enormemente la aplicación de los materiales de carbono [125]. Además, las propiedades estructurales y texturales de esos materiales pueden a su vez ser modificados generando otros tipos de materiales con

diferentes propiedades [126,127]. Los materiales de carbono con fuerte conductividad eléctrica y térmica, así como una alta resistencia mecánica y ligereza, se han aplicado ampliamente en múltiples campos, como electrodos avanzados, compuestos poliméricos y nanomedicina [128]. Basados en una estructura estable y abundantes grupos funcionales superficiales, muestran una superioridad significativa en reacciones catalíticas, incluidas la termocatálisis, la fotocatalisis y la electrocatalisis [129–131].

Los abundantes grupos funcionales superficiales y los defectos de los materiales de carbono contribuyen a anclar especies metálicas en la superficie mediante la construcción de enlaces metal-C/O para lograr una estructura estable de catalizadores metálicos [132]. Por ejemplo, el proceso de deshidrogenación requiere altas temperaturas para lograr una conversión factible, estas condiciones son perjudiciales para los catalizadores metálicos ya que podría producirse la sinterización de sitios activos. Por tanto, la estabilidad de la interacción metal-soporte es crucial para obtener una conversión adecuada y evitar reacciones secundarias indeseables.

Por otro lado, debido a la versatilidad de los enlaces C-C existen una gran cantidad de materiales carbonosos que pueden ser modificados con utilidad en la catálisis heterogénea. Sin embargo, la bibliografía es bastante escasa respecto a la aplicación de soportes de carbón en la deshidrogenación directa no-oxidativa. El grafeno dopado con S como soporte para catalizadores basados en Pt exhibe una fuerte adhesión en la interfaz metal/soporte debido a sus abundantes sitios con defectos, lo que puede suprimir en gran medida el proceso de sinterización de nanopartículas de Pt y lograr una excelente estabilidad a largo plazo con una disminución de la conversión de propano del 5% después de 10 h de reacción de deshidrogenación. Este resultado se puede atribuir a la interacción débil generada a partir de la repulsión electrostática entre el estado rico en electrones de los *nanoclusters* de Pt en S-C y el C=C rico en electrones en el propileno, lo que promueve eficazmente la desorción del propileno y evita reacciones de craqueo [133].

Para mejorar la dispersión de las especies metálicas y proporcionar enlaces covalentes para mejorar la estabilidad de los catalizadores, se ha informado ampliamente sobre los materiales de carbono como soportes de catalizadores. Por ejemplo, el catalizador CoN@OCNT se preparó anclando compuestos de Co-N en nanotubos de carbono (CNT) oxidados, exhibiendo alta actividad y estabilidad para la reacción de deshidrogenación de propano debido a las especies de Co-N dispersas atómicamente [134]. Además, se probaron diferentes materiales de carbono, incluidos los CNT, los nanoláminas de grafeno (GNF) y sus derivados oxidados y dopados con N, como soportes de CrO_x, para la reacción de deshidrogenación del propano. El catalizador basado en Cr soportado en GNF mostró el

mayor rendimiento de propileno del 20 % a 600 °C debido a la alta área superficial específica, la porosidad apropiada (meso y macro), la alta estabilidad estructural y la grafitización de la superficie [135]. También se han realizado cálculos DFT basados en material de carbono como soporte para catalizadores metálicos para investigar el rendimiento catalítico. La desorción de olefina es el paso clave en el proceso de deshidrogenación, lo que significa un enlace olefina- π más débil entre el soporte y el metal produciría una mayor selectividad [136,137].

Como soporte de catalizadores multimetálicos en reacciones de deshidrogenación, también se han estudiado recientemente otros materiales de carbono [137,138]. Por ejemplo, se prepararon una serie de nanopartículas bimetálicas con tamaños de partícula promedio que variaban de 0,7 a 1,4 nm sobre soportes de carbono mesoporosos dopados con azufre. Basándose en la fuerte interacción metal-soporte, los catalizadores bimetálicos preparados demostraron fuertes efectos sinérgicos en comparación con sus homólogos monometálicos debido a los sitios metálicos accesibles y la estructura geométrica/electrónica óptima [14].

Los CNT se dividen en nanotubos de pared simple (SWCNT) y de pared múltiple (MWCNT). Los nanotubos de carbono están formados por capas de grafeno; ellos exhiben una nanoestructura de tubos concéntricos anidados. En cada capa o pared los átomos de carbono con hibridación sp^2 están dispuestos en un patrón hexagonal de anillos de benceno fusionados. Esta estructura presenta una alta relación longitud/diámetro, lo cual provee una alta área superficial para depositar nanopartículas metálicas. En términos generales, los CNT de pared simple son químicamente inertes, mientras que los CNT de pared múltiple tienen grupos más activos en la superficie, lo que les otorga en una fuerte actividad química. Además, los nanotubos de paredes múltiples tienen una excelente estabilidad térmica, resistencia a ácidos y álcalis y ricos grupos funcionales que contienen oxígeno, lo que lleva a la posibilidad de modificar sus propiedades químicas superficiales [14]. La superficie del carbono se puede modificar para desarrollar propiedades fisicoquímicas deseables mediante la elección adecuada de procedimientos de activación.

Los materiales carbonosos pueden tratarse con ácidos, bases o agentes oxidantes para obtener propiedades químicas y físicas favorables para diversas aplicaciones (p. ej., separación y catálisis). La oxidación en fase gaseosa aumenta principalmente el contenido de grupos superficiales hidroxilo y carbonilo, mientras que la oxidación en fase líquida mejora especialmente el de grupos carboxílicos [139]. El tratamiento con HNO_3 aumenta la cantidad de grupos funcionales ácidos superficiales [140]. Se desarrollan diversos grupos de oxígeno superficiales y estructuras que contienen enlaces N-O (grupos nitro y complejos de nitrato) [141]. Los carbones pueden tratarse físicamente para mejorar sus propiedades en diferentes

aplicaciones. También, se ha reportado que el tratamiento térmico en atmósfera inerte puede eliminar selectivamente algunos de estos grupos funcionales [142]. A su vez, la acidez del soporte podría ser modificada mediante los tratamientos químicos y térmicos mencionados anteriormente [126,143].

Otro material de carbono, el carbón Vulcan, comúnmente utilizado para preparar electrocatalizadores y catalizadores para hidrogenación, no ha sido utilizado prácticamente en reacciones de deshidrogenación directa no-oxidativa [126,144]. Este material de carbono también tiene una estructura mesoporosa debido a las capas concéntricas de grafito. Se puede describir al carbón Vulcan como un negro de carbón granulado tipo grafitico, con una nanoestructura de capas concéntricas tipo cebolla. Así como el carbón Vulcan comparte varias de las propiedades de los nanotubos de carbono, este material también podría ser prometedor para preparar catalizadores para reacciones de deshidrogenación.

Diferentes catalizadores de carbono con diversas propiedades estructurales exhiben diferentes desempeños en reacciones de deshidrogenación con diferentes sustratos. Por ejemplo, el carbón ordenado mesoporoso y el carbón activado como catalizadores para deshidrogenación de propano muestran una alta actividad catalítica [138]. Los nanotubos de carbono y los nanodiamantes tienen un gran rendimiento catalítico en el proceso de deshidrogenación de etilbenceno [145]. Por lo tanto, es extremadamente importante elegir materiales de carbono adecuados para diferentes campos de investigación. La selección de métodos de síntesis adecuados, el diseño de una estructura adecuada y estrategias dopadas con heteroátomos son las formas habituales de mejorar la actividad de los catalizadores mediante la obtención de una gran área superficial, el aumento del número de sitios activos y la disminución de la limitación de masa de los catalizadores de materiales de carbono.

Adicionalmente, los materiales de carbono como soportes para catalizadores a base de metal pueden proporcionar estructuras texturales estables con una gran superficie para construir una fuerte interacción metal-soporte, lograr una dispersión metálica y formar una fase metálica adecuada, lo que promueve que el catalizador preparado obtenga un alto rendimiento catalítico para la reacción deshidrogenación de alcanos. Igualmente, es posible recuperar metales preciosos de catalizadores basados en metales de una manera económica sin generar ninguna contaminación importante para el medio ambiente, lo que muestra un gran potencial para la optimización de catalizadores basados en metales.

A pesar del enorme progreso y los logros que se han alcanzado recientemente en los materiales basados en carbono, aún es necesario que más investigaciones se enfoquen en el estudio de estos materiales para proporcionar una guía clara para el diseño de nuevos catalizadores para deshidrogenación.

1.5. Determinación de las funciones catalíticas

Debido a las características termodinámicas de los procesos de deshidrogenación de parafinas, en donde es necesario alcanzar altas temperaturas y ya que esto a su vez genera la aparición de reacciones indeseadas como hidrogenólisis y formación de coque, es necesario elegir componentes adecuados tanto de la fase metálica como soporte que conformen el catalizador heterogéneo. Para la deshidrogenación de parafinas, el catalizador debe contar con una fase metálica con función deshidrogenante que puede ser aportada por un metal del grupos VIII, IX o X de la tabla periódica. Además, la selección del soporte debe estar enfocada en que este presente estabilidad textural y superficial, así como también estabilizar a la fase metálica. Cabe mencionar que una vez seleccionados la fase metálica y el soporte, también debe ser considerado elegir el método de preparación que sería adecuado a los elementos constituyentes y los efectos estructurales que se deseen obtener.

1.5.1. Componentes metálicos

Los metales del grupo VIII, IX y X de la tabla periódica poseen una elevada actividad en la reacción de deshidrogenación de parafinas [146–150]. La forma más eficiente de usar el metal es dispersarlo en forma de pequeñas partículas sobre un soporte de elevada área superficial de manera de elevar la accesibilidad de los reactivos. En este sentido, el Platino (Grupo X de la tabla periódica) posee una elevada actividad deshidrogenante e hidrogenante [151,152] y una baja actividad hidrogenolítica relativa comparado con otros elementos del grupo VIII y IX [153]. En base a esto, se elige como componente metálico base para las diferentes formulaciones catalíticas en esta investigación. También, es posible disminuir aún más la capacidad hidrogenolítica del platino mediante la adición de promotores, estos suelen ser metales inactivos generalmente de los grupos IIIB y IV-B como Ga, In, Sn, Ge y Pb. La modificación con estos elementos se ve reflejada principalmente en la estabilidad de los catalizadores al inhibir reacciones secundarias, como la hidrogenólisis que disminuye la selectividad a olefinas y formación de coque, que desactivan al catalizador. Teniendo esto en cuenta, se seleccionaron como promotores a los metales de los grupos IIIB y IVB mencionados anteriormente.

1.5.2. Soportes de los catalizadores

Los materiales de carbono, como los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y el carbón Vulcan (CV), se consideran excelentes soportes para preparar catalizadores en la deshidrogenación de parafinas debido a sus notables propiedades físicas y químicas. Ambos materiales presentan alta superficie específica, lo cual facilita la dispersión de las

nanopartículas metálicas, mejorando así la exposición de los sitios activos y, por ende, la actividad catalítica. Otra ventaja significativa es su estabilidad química en atmósferas reductoras y bajo condiciones agresivas que pueden presentarse en la deshidrogenación de parafinas, como altas temperaturas. La compatibilidad de estos materiales con la dispersión metálica se debe a su estructura superficial, que permite un anclaje efectivo de las nanopartículas metálicas, especialmente cuando se funcionalizan químicamente o se modifican sus propiedades texturales. En conjunto, estas características hacen de los MWCNTs y el carbón Vulcan sean seleccionados como soportes para la deshidrogenación de parafinas de este trabajo de investigación.

Es importante mencionar que, previamente, se realizó una comparación entre los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) y el carbón Vulcan con otros soportes de carbono como fieltros de carbono, carbón activado, fibras de carbono y carbón GAP. Los resultados obtenidos demostraron que estos últimos materiales presentaron rendimientos significativamente bajos hacia la formación de olefinas durante la deshidrogenación de parafinas. En contraste, los MWCNTs y el carbón Vulcan mostraron un rendimiento superior. Por esta razón, se decidió seleccionar a los MWCNTs y el carbón Vulcan como soportes principales para esta investigación, con el objetivo de optimizar la actividad y selectividad de los catalizadores empleados. Asimismo, se eligieron dos soportes oxídicos comúnmente usados en estos procesos (Al_2O_3 y MgAl_2O_4) para comparar su desempeño catalítico con los materiales carbonosos nanoestructurados.

1.6. Objetivos de la tesis

Teniendo en cuenta los aspectos mencionados anteriormente, así como también la escasa bibliografía referente al uso de materiales de carbono nanoestructurados en la deshidrogenación de parafinas livianas y pesadas se plantean los siguientes objetivos:

- i. Desarrollar catalizadores monometálicos de Pt (0,3, 0,5 y 5% p/p) soportados sobre materiales carbonosos nanoestructurados (nanotubos de carbono y carbón Vulcan) específicos para la deshidrogenación directa selectiva de parafinas de bajo y alto peso molecular.
- ii. Comparar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre materiales carbonosos nanoestructurados con catalizadores convencionales de Pt soportados en materiales oxídicos (Al_2O_3 y MgAl_2O_4) y correlacionar las propiedades con su desempeño catalítico en la deshidrogenación directa de n-butano.

- iii. Estudiar y evaluar el efecto de la adición de promotores metálicos (Sn, In, Ge, Ga, Pb y Zr) sobre las propiedades de la fase metálica activa de catalizadores bi- y trimetálicos soportados sobre materiales carbonosos en la deshidrogenación directa de n-butano.
- iv. Evaluar el efecto de la modificación de la química superficial de los materiales de carbono nanoestructurados a través de tratamientos químicos oxidativos con ácidos orgánicos (ácido cítrico) e inorgánicos (HNO₃) y tratamientos reductores en flujo de H₂ en la deshidrogenación directa de n-butano.
- v. Estudiar y optimizar el procedimiento de regeneración de catalizadores basados en Pt soportados en materiales de carbono nanoestructurados y utilizarlos en ciclos de reacción-regeneración en la deshidrogenación directa de n-butano.
- vi. Analizar el desempeño catalítico de catalizadores a base de Pt soportados en materiales de carbono nanoestructurados en la reacción de deshidrogenación directa de n-decano.

1.7. Bibliografía

- [1] J.J.H.B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B.M. Weckhuysen, *Chemical Reviews* 114 (2014) 10613–10653.
- [2] S.T. McCoy, *The Economics of CO₂ Transport by Pipeline and Storage in Saline Aquifers and Oil Reservoirs*, n.d.
- [3] P. Munnik, P.E. De Jongh, K.P. De Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7333–7340.
- [4] C.J. Weststrate, J. Van De Loosdrecht, J.W. Niemantsverdriet, *Journal of Catalysis* 342 (2016) 1–16.
- [5] C. Chen, Z.-P. Hu, J.-T. Ren, S. Zhang, Z. Wang, Z.-Y. Yuan, *Molecular Catalysis* 476 (2019) 110508.
- [6] Z.-P. Hu, Y. Wang, D. Yang, Z.-Y. Yuan, *Journal of Energy Chemistry* 47 (2020) 225–233.
- [7] Y. Wang, Z.-P. Hu, W. Tian, L. Gao, Z. Wang, Z.-Y. Yuan, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 6993–7002.
- [8] Y. Wang, Y. Suo, X. Lv, Z. Wang, Z.-Y. Yuan, *Journal of Colloid and Interface Science* 593 (2021) 304–314.
- [9] Y. Wang, Y. Suo, J.-T. Ren, Z. Wang, Z.-Y. Yuan, *Journal of Colloid and Interface Science* 594 (2021) 113–121.
- [10] F. Guo, P. Yang, Z. Pan, X. Cao, Z. Xie, X. Wang, *Angew Chem Int Ed* 56 (2017) 8231–8235.
- [11] R. Yao, J.E. Herrera, L. Chen, Y.-H.C. Chin, *ACS Catal.* 10 (2020) 6952–6968.
- [12] L. Ye, X. Duan, K. Xie, *Angew Chem Int Ed* 60 (2021) 21746–21750.

- [13]N.J. LiBretto, C. Yang, Y. Ren, G. Zhang, J.T. Miller, *Chem. Mater.* (2019).
- [14]S. Xing, S. Zhai, L. Chen, H. Yang, Z.-Y. Yuan, *Front. Chem. Sci. Eng.* 17 (2023) 1623–1648.
- [15]Y. Zhang, Y. Zhou, L. Huang, S. Zhou, X. Sheng, Q. Wang, C. Zhang, *Chemical Engineering Journal* 270 (2015) 352–361.
- [16]X. Li, P. Wang, H. Wang, C. Li, *Applied Surface Science* 441 (2018) 688–693.
- [17]M.W. Schreiber, C.P. Plaisance, M. Baumgärtl, K. Reuter, A. Jentys, R. Bermejo-Deval, J.A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 4849–4859.
- [18]S. Han, T. Otroshchenko, D. Zhao, H. Lund, N. Rockstroh, T.H. Vuong, J. Rabeah, U. Rodemerck, D. Linke, M. Gao, G. Jiang, E.V. Kondratenko, *Applied Catalysis A: General* 590 (2020) 117350.
- [19]S. Najari, S. Saeidi, P. Concepcion, D.D. Dionysiou, S.K. Bhargava, A.F. Lee, K. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* 50 (2021) 4564–4605.
- [20]M.A. Atanga, F. Rezaei, A. Jawad, M. Fitch, A.A. Rownaghi, *Applied Catalysis B: Environmental* 220 (2018) 429–445.
- [21]Z. Nawaz, *Reviews in Chemical Engineering* 31 (2015).
- [22]C. Li, G. Wang, *Chemical Society Reviews* 50 (2021) 4359–4381.
- [23]Peter Pujadó, *Handbook of Petroleum Refining Processes: Copyrighted Material.*, The McGraw-Hill Companies, Inc, 2004.
- [24]J.A. Kocal, B.V. Vora, T. Imai, *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 295–301.
- [25]M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujadó, *Dehydrogenation and Oxydehydrogenation of Paraffins to Olefins*, 2001.
- [26]A.A. Castro, *Catal Lett* 22 (1993) 123–133.
- [27]A.D. Ballarini, S.R. De Miguel, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 467 (2013) 235–245.
- [28]R. Rousseau, D.A. Dixon, B.D. Kay, Z. Dohnálek, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7664–7680.
- [29]C. Zuo, M. Wu, Q. Guo, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 28 (2020) 3035–3043.
- [30]J.A. Labinger, J.E. Bercaw, 417 (2002).
- [31]Q. Li, J. Zhang, T. Yu, J. Chen, G. Wang, Z. Shi, R. Zhuo, R. Wang, *Nanoscale* 17 (2025) 5629–5653.
- [32]P. Bhumla, M. Kumar, S. Bhattacharya, *Nanoscale Adv.* 3 (2021) 575–583.
- [33]J.H. Docherty, T.M. Lister, G. McArthur, M.T. Findlay, P. Domingo-Legarda, J. Kenyon, S. Choudhary, I. Larrosa, *Chem. Rev.* 123 (2023) 7692–7760.
- [34]S. De Rossi, G. Ferraris, S. Fremiotti, V. Indovina, A. Cimino, *Applied Catalysis A: General* 106 (1993) 125–141.
- [35]L. Huang, B. Xu, L. Yang, Y. Fan, *Catalysis Communications* 9 (2008) 2593–2597.

- [36] Z. Nawaz, F. Baksh, J. Zhu, F. Wei, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 540–546.
- [37] P.A. Willems, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1966–1971.
- [38] G.A. Olah, *Hypercarbon Chemistry*, 2nd ed, J. Wiley & Sons, Hoboken, N.J, 2011.
- [39] N. Rahimi, R. Karimzadeh, *Applied Catalysis A: General* 398 (2011) 1–17.
- [40] H. Song, R.M. Rioux, J.D. Hoefelmeyer, R. Komor, K. Niesz, M. Grass, P. Yang, G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3027–3037.
- [41] Y. Barron, G. Maire, J. Muller, F. Gault, *Journal of Catalysis* 5 (1966) 428–445.
- [42] F. Garin, G. Maire, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 100–106.
- [43] G. Maire, P. Légaré, S. Aeiyaich, F. Garin, *Catalysis Today* 12 (1992) 201–210.
- [44] I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* 30 (1934) 1164.
- [45] M. Nakai, K. Miyake, R. Inoue, K. Ono, H. Al Jabri, Y. Hirota, Y. Uchida, S. Tanaka, M. Miyamoto, Y. Oumi, C.Y. Kong, N. Nishiyama, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 6234–6239.
- [46] N.M. Schweitzer, B. Hu, U. Das, H. Kim, J. Greeley, L.A. Curtiss, P.C. Stair, J.T. Miller, A.S. Hock, *ACS Catal.* 4 (2014) 1091–1098.
- [47] R.H. Crabtree, M.F. Mellea, J.M. Mihelcic, J.M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 107–113.
- [48] A.W. Hauser, P.R. Horn, M. Head-Gordon, A.T. Bell, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 10906–10917.
- [49] Y. Bian, M. Kim, T. Li, A. Asthagiri, J.F. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 2665–2672.
- [50] E. Jimenez-Izal, H. Zhai, J.-Y. Liu, A.N. Alexandrova, *ACS Catal.* 8 (2018) 8346–8356.
- [51] J. Zhu, M.L. Yang, Y. Yu, Y.A. Zhu, Z.J. Sui, X.G. Zhou, A. Holmen, D. Chen, *ACS Catalysis* 5 (2015) 6310–6319.
- [52] Z. Lian, S. Ali, T. Liu, C. Si, B. Li, D.S. Su, *ACS Catal.* 8 (2018) 4694–4704.
- [53] N.M. Phadke, E. Mansoor, M. Bondil, M. Head-Gordon, A.T. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 1614–1627.
- [54] E. Mansoor, M. Head-Gordon, A.T. Bell, *ACS Catal.* 8 (2018) 6146–6162.
- [55] P. Biloen, *Journal of Catalysis* 50 (1977) 77–86.
- [56] S. Vajda, M.J. Pellin, J.P. Greeley, C.L. Marshall, L.A. Curtiss, G.A. Ballentine, J.W. Elam, S. Catillon-Mucherie, P.C. Redfern, F. Mehmood, P. Zapol, *Nature Mater* 8 (2009) 213–216.
- [57] J. Gaudioso, H.J. Lee, W. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8479–8485.
- [58] A.G. Oblad, R.F. Marschner, L. Heard, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 2066–2069.
- [59] Herman Bloch, *Catalytic Dehydrogenation of Paraffinic Hydrocarbons at High Space Velocity*, US3448165A, 1966.
- [60] D. He, Y. Zhang, S. Yang, Y. Mei, Y. Luo, *ChemCatChem* 10 (2018) 5434–5440.

- [61] S.M.K. Airaksinen, M.E. Harlin, A.O.I. Krause, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5619–5626.
- [62] D. Sanfilippo, *Catalysis Today* 178 (2011) 142–150.
- [63] I. Miracca, *Catalysis Today* 52 (1999) 259–269.
- [64] Z. Nawaz, X. Tang, Q. Zhang, D. Wang, W. Fei, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1925–1930.
- [65] Z. Nawaz, X. Tang, F. Wei, *Braz. J. Chem. Eng.* 26 (2009) 705–712.
- [66] Z. Nawaz, W. Fei, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 7442–7447.
- [67] J.J.H.B. Sattler, I.D. Gonzalez-Jimenez, L. Luo, B.A. Stears, A. Malek, D.G. Barton, B.A. Kilos, M.P. Kaminsky, T.W.G.M. Verhoeven, E.J. Koers, M. Baldus, B.M. Weckhuysen, *Angew Chem Int Ed* 53 (2014) 9251–9256.
- [68] A.A. Fokin, P.R. Schreiner, *Chem. Rev.* 102 (2002) 1551–1594.
- [69] V.J. Cybulskis, B.C. Bukowski, H.-T. Tseng, J.R. Gallagher, Z. Wu, E. Wegener, A.J. Kropf, B. Ravel, F.H. Ribeiro, J. Greeley, J.T. Miller, *ACS Catal.* 7 (2017) 4173–4181.
- [70] A. Monzón, T.F. Garetto, A. Borgna, *Applied Catalysis A: General* 248 (2003) 279–289.
- [71] M.-L. Yang, Y.-A. Zhu, C. Fan, Z.-J. Sui, D. Chen, X.-G. Zhou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 3257.
- [72] S. Damyanova, B. Pawelec, K. Arishtirova, M.V.M. Huerta, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 149–159.
- [73] R.M. Rioux, H. Song, J.D. Hoefelmeyer, P. Yang, G.A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2192–2202.
- [74] M. Santhosh Kumar, D. Chen, J.C. Walmsley, A. Holmen, *Catalysis Communications* 9 (2008) 747–750.
- [75] R.D. Cortright, J.M. Hill, J.A. Dumesic, *Catalysis Today* 55 (2000) 213–223.
- [76] G. Aguilar-Ríos, P. Salas, M.A. Valenzuela, H. Armendáriz, J.A. Wang, J. Salmones, *Catalysis Letters* 60 (1999) 21–25.
- [77] E.T. Baxter, M.-A. Ha, A.C. Cass, A.N. Alexandrova, S.L. Anderson, *ACS Catal.* 7 (2017) 3322–3335.
- [78] G.A. Somorjai, in: *Advances in Catalysis*, Elsevier, 1977, pp. 1–68.
- [79] U. Rodemerck, E.V. Kondratenko, T. Otroshchenko, D. Linke, *Chem. Commun.* 52 (2016) 12222–12225.
- [80] L.G. Cesar, C. Yang, Z. Lu, Y. Ren, G. Zhang, J.T. Miller, *ACS Catal.* 9 (2019) 5231–5244.
- [81] H. Xiong, S. Lin, J. Goetze, P. Pletcher, H. Guo, L. Kovarik, K. Artyushkova, B.M. Weckhuysen, A.K. Datye, *Angew Chem Int Ed* 56 (2017) 8986–8991.
- [82] R. Fiedorow, *Journal of Catalysis* 51 (1978) 193–202.
- [83] J.A. Moulijn, A.E. Van Diepen, F. Kapteijn, *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 3–16.

- [84] J. Liu, Y. Yue, H. Liu, Z. Da, C. Liu, A. Ma, J. Rong, D. Su, X. Bao, H. Zheng, (2017).
- [85] L. Liu, Q.F. Deng, B. Agula, X. Zhao, T.Z. Ren, Z.Y. Yuan, *Chemical Communications* 47 (2011) 8334–8336.
- [86] Q. Li, Z. Sui, X. Zhou, Y. Zhu, J. Zhou, D. Chen, *Top Catal* 54 (2011) 888–896.
- [87] S.A. Bocanegra, A.A. Castro, A. Guerrero-Ruíz, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 161–166.
- [88] S.A. Bocanegra, A. Guerrero-Ruiz, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, *Catalysis in Industry* 5 (2013) 61–73.
- [89] S.A. Bocanegra, A. Guerrero-Ruiz, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 277 (2004) 11–22.
- [90] H.N. Pham, J.J.H.B. Sattler, B.M. Weckhuysen, A.K. Datye, *ACS Catal.* 6 (2016) 2257–2264.
- [91] Y. Zhu, Z. An, H. Song, X. Xiang, W. Yan, J. He, *ACS Catal.* 7 (2017) 6973–6978.
- [92] M.-H. Lee, B.M. Nagaraja, K.Y. Lee, K.-D. Jung, *Catalysis Today* 232 (2014) 53–62.
- [93] W. Cai, R. Mu, S. Zha, G. Sun, S. Chen, Z.-J. Zhao, H. Li, H. Tian, Y. Tang, F. (Feng) Tao, L. Zeng, J. Gong, *Sci. Adv.* 4 (2018) eaar5418.
- [94] J. Wu, S. Mallikarjun Sharada, C. Ho, A.W. Hauser, M. Head-Gordon, A.T. Bell, *Applied Catalysis A: General* 506 (2015) 25–32.
- [95] J. Camacho-Bunquin, M.S. Ferrandon, H. Sohn, A.J. Kropf, C. Yang, J. Wen, R.A. Hackler, C. Liu, G. Celik, C.L. Marshall, P.C. Stair, M. Delferro, *ACS Catal.* 8 (2018) 10058–10063.
- [96] E.A. Redekop, V.V. Galvita, H. Poelman, V. Bliznuk, C. Detavernier, G.B. Marin, *ACS Catal.* 4 (2014) 1812–1824.
- [97] J. Im, M. Choi, *ACS Catal.* 6 (2016) 2819–2826.
- [98] I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 284 (2008) 161–171.
- [99] Y. Zhang, Y. Zhou, J. Shi, S. Zhou, X. Sheng, Z. Zhang, S. Xiang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 381 (2014) 138–147.
- [100] J.M. Hill, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis A: General* 168 (1998) 9–21.
- [101] H. Lieske, A. Sárkány, J. Völter, *Applied Catalysis* 30 (1987) 69–80.
- [102] J. Wu, Z. Peng, A.T. Bell, *Journal of Catalysis* 311 (2014) 161–168.
- [103] E.L. Jablonski, A.A. Castro, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, *Applied Catalysis A: General* 183 (1999) 189–198.
- [104] P. Sun, G. Siddiqi, M. Chi, A.T. Bell, *Journal of Catalysis* 274 (2010) 192–199.
- [105] G. Siddiqi, P. Sun, V. Galvita, A.T. Bell, *Journal of Catalysis* 274 (2010) 200–206.
- [106] P. Sun, G. Siddiqi, W.C. Vining, M. Chi, A.T. Bell, *Journal of Catalysis* 282 (2011) 165–174.

- [107] L. Rodríguez, D. Romero, D. Rodríguez, J. Sánchez, F. Domínguez, G. Arteaga, *Applied Catalysis A: General* 373 (2010) 66–70.
- [108] G. Wang, H. Wang, H. Zhang, Q. Zhu, C. Li, H. Shan, *ChemCatChem* 8 (2016) 3137–3145.
- [109] D. Sanfilippo, F. Buonomo, G. Fusco, M. Lupieri, I. Miracca, *Chemical Engineering Science* 47 (1992) 2313–2318.
- [110] B.M. Weckhuysen, I.E. Wachs, R.A. Schoonheydt, *Chem. Rev.* 96 (1996) 3327–3350.
- [111] Y. Zhang, S. Yang, J. Lu, Y. Mei, D. He, Y. Luo, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 19818–19824.
- [112] S. Sokolov, V.Yu. Bychkov, M. Stoyanova, U. Rodemerck, U. Bentrup, D. Linke, Y.P. Tyulenin, V.N. Korchak, E.V. Kondratenko, *ChemCatChem* 7 (2015) 1691–1700.
- [113] S. Sokolov, M. Stoyanova, U. Rodemerck, D. Linke, E.V. Kondratenko, *Journal of Catalysis* 293 (2012) 67–75.
- [114] Y. Xie, R. Luo, G. Sun, S. Chen, Z.-J. Zhao, R. Mu, J. Gong, *Chem. Sci.* 11 (2020) 3845–3851.
- [115] Z. Zhao, T. Wu, C. Xiong, G. Sun, R. Mu, L. Zeng, J. Gong, *Angew Chem Int Ed* 57 (2018) 6791–6795.
- [116] V.Z. Fridman, R. Xing, *Applied Catalysis A: General* 530 (2017) 154–165.
- [117] K.C. Szeto, Z.R. Jones, N. Merle, C. Rios, A. Gallo, F. Le Quemener, L. Delevoye, R.M. Gauvin, S.L. Scott, M. Taoufik, *ACS Catal.* 8 (2018) 7566–7577.
- [118] V.J. Cybulskis, S.U. Pradhan, J.J. Lovón-Quintana, A.S. Hock, B. Hu, G. Zhang, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, J.T. Miller, *Catal Lett* 147 (2017) 1252–1262.
- [119] A.N. Matveyeva, N.A. Zaitseva, N.A. Pakhomov, D.Yu. Murzin, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 7719–7723.
- [120] F. Jiang, L. Zeng, S. Li, G. Liu, S. Wang, J. Gong, *ACS Catal.* 5 (2015) 438–447.
- [121] Z. Xu, Y. Yue, X. Bao, Z. Xie, H. Zhu, *ACS Catal.* 10 (2020) 818–828.
- [122] A. Ballarini, S. Bocanegra, J. Mendez, S. de Miguel, P. Zgolicz, *Inorganic Chemistry Communications* 142 (2022) 109638.
- [123] R.M. Mironenko, O.B. Belskaya, V.P. Talsi, T.I. Gulyaeva, M.O. Kazakov, A.I. Nizovskii, A.V. Kalinkin, V.I. Bukhtiyarov, A.V. Lavrenov, V.A. Likholobov, *Applied Catalysis A: General* 469 (2014) 472–482.
- [124] S. de Miguel, A. Ballarini, S. Bocanegra, *Applied Catalysis A: General* 590 (2020) 117315.
- [125] Y. Zheng, X. Huang, J. Chen, K. Wu, J. Wang, X. Zhang, *Materials* 14 (2021) 3911.
- [126] P.D. Zgolicz, J.P. Stassi, M.J. Yañez, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, *Journal of Catalysis* 290 (2012) 37–54.
- [127] W. Chen, Q. Xin, G. Sun, Q. Wang, Q. Mao, H. Su, *Journal of Power Sources* (2008).

- [128] D.S. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chemical Reviews* 113 (2013) 5782–5816.
- [129] J. Sheng, B. Yan, W.-D. Lu, B. Qiu, X.-Q. Gao, D. Wang, A.-H. Lu, *Chem. Soc. Rev.* 50 (2021) 1438–1468.
- [130] X. Li, J. Yu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Xie, *Small* 12 (2016) 6640–6696.
- [131] C. Hu, L. Dai, *Advanced Materials* 31 (2019) 1804672.
- [132] F. Huang, Y. Deng, Y. Chen, X. Cai, M. Peng, Z. Jia, J. Xie, D. Xiao, X. Wen, N. Wang, Z. Jiang, H. Liu, D. Ma, *Nat Commun* 10 (2019) 4431.
- [133] P. Yin, X. Luo, Y. Ma, S.-Q. Chu, S. Chen, X. Zheng, J. Lu, X.-J. Wu, H.-W. Liang, *Nat Commun* 12 (2021) 3135.
- [134] T. Cao, X. Dai, F. Li, W. Liu, Y. Bai, Y. Fu, W. Qi, *ChemCatChem* 13 (2021) 3067–3073.
- [135] S.A. Chernyak, A.L. Kustov, D.N. Stolbov, M.A. Tedeeva, O.Ya. Isaikina, K.I. Maslakov, N.V. Usol'tseva, S.V. Savilov, *Applied Surface Science* 578 (2022) 152099.
- [136] N. Kong, X. Fan, F. Liu, L. Wang, H. Lin, Y. Li, S.-T. Lee, *ACS Nano* 14 (2020) 5772–5779.
- [137] X. Sun, J. Xue, Y. Ren, X. Li, L. Zhou, B. Li, Z. Zhao, *Chinese Journal of Chemistry* 39 (2021) 661–665.
- [138] P. Djinović, J. Zavašnik, J. Teržan, I. Jerman, *Catal Lett* 151 (2021) 2816–2832.
- [139] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon* 37 (1999) 1379–1389.
- [140] C. Toles, S. Rimmer, J.C. Hower, *Carbon* 34 (1996) 1419–1426.
- [141] C.A. Toles, W.E. Marshall, M.M. Johns, *Carbon* 35 (1997) 1407–1414.
- [142] J.P. Chen, Wu, *Langmuir* 20 (2004) 2233–2242.
- [143] A. Solhy, B.F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Serp, *Carbon* 46 (2008) 1194–1207.
- [144] S. Pérez-Rodríguez, E. Pastor, M.J. Lázaro, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 7911–7922.
- [145] Q. Zhou, X. Guo, C. Song, Z. Zhao, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 2152–2159.
- [146] H. Knözinger, K. Kochloefl, in: *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Ed.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003, p. a05_313.
- [147] O. Beeck, *Discuss. Faraday Soc.* 8 (1950) 118.
- [148] J.H. Sinfelt, in: *Advances in Catalysis*, Elsevier, 1973, pp. 91–119.
- [149] S.R. Morrison, in: *The Chemical Physics of Surfaces*, Springer US, Boston, MA, 1977, pp. 327–362.
- [150] M. Boudart, *Advances in Catalysis* 20 (1969) 153–166.

- [151] W.P. Hettinger, C.D. Keith, J.L. Gring, J.W. Teter, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 719–730.
- [152] J.F. Le Page, J.-F. LePage, Institut français du pétrole, eds., *Catalyse de contact: Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*, Éd. Technip, Paris, 1978.
- [153] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, 1995.



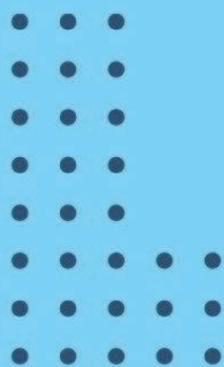
Ensamble en rojo
Óleo sobre tela
40x40 cm
2017

Carlos Ramos



CAPÍTULO II

Fundamentos y
descripción de las
técnicas experimentales



Capítulo II: Fundamentos y descripción de las técnicas experimentales

RESUMEN

En esta sección, se describen los soportes utilizados, los procesos de modificación de estos y los procedimientos de síntesis de catalizadores, para la obtención de muestras mono-, bi y trimetálicas. Asimismo, se presentan las técnicas de caracterización empleadas para analizar las propiedades físico-químicas de los catalizadores sintetizados. Cada técnica se discute en términos de su principio de funcionamiento, la información que proporciona y cómo se aplicó en el contexto particular de la temática de investigación de esta tesis. Además, se detallan las técnicas para la evaluación experimental de la actividad catalítica, centradas en la deshidrogenación de parafinas livianas y pesadas. En el detalle de estas técnicas se incluyen la selección de las condiciones de reacción, los tipos de parafinas utilizadas, y los métodos de análisis de los productos de reacción.

2.1 Métodos de deposición de metales

Los criterios comunes para un catalizador de alto rendimiento son una distribución de tamaño estrecha y una alta dispersión sobre el soporte. De acuerdo con estos criterios, se han desarrollado varios métodos de preparación, por ejemplo el método de impregnación convencional, precipitación por deposición, la deposición reductora y la síntesis coloidal.

Entre los numerosos métodos para preparar catalizadores metálicos soportados, la impregnación es el más sencillo y extendido para la preparación de catalizadores de Pt [1]. El uso de una cantidad de la solución precursora superior al volumen de poro del soporte, lo que produce una suspensión fina, se denomina impregnación húmeda. La limitación de la cantidad de solución para llenar justo el volumen de poro se denomina impregnación seca o de humedad incipiente. En la impregnación húmeda, el soporte impregnado se filtra, dejando un exceso de líquido que contiene cualquier precursor que no haya sido retenido por el soporte. Para obtener los catalizadores finales con las partículas metálicas de valencia cero ancladas al soporte, el polvo impregnado y seco se somete a un tratamiento térmico en un entorno de calcinación y/o reducción. Los ligandos precursores se eliminan, ya sea por descomposición o por reacción con moléculas gaseosas. Otros componentes que no forman productos gaseosos, como los metales alcalinos o sus sales, permanecen en el catalizador final. Cuando se cumplen las condiciones de existencia de una fuerte interacción entre el soporte y el precursor metálico, el método de impregnación puede asegurar una fijación y estabilización del metal en el soporte. La existencia de esta interacción metal-soporte depende de la naturaleza del precursor metálico, soporte y del medio en que se encuentra

este. Esto puede explicarse considerando que una partícula de óxido en un medio acuoso puede polarizarse y cargarse eléctricamente según el pH de la solución:



Donde: SOH : superficie del óxido en medio acuoso

A^-H^+ : ácido

B^+OH^- : base

Si la superficie se halla cargada positivamente adsorberá aniones para compensar cargas y si por el contrario se halla cargada negativamente adsorberá cationes. Existe un pH al cual la superficie no se halla cargada eléctricamente, este valor se denomina Punto Isoeléctrico (PI) y es propio de cada material. A un $pH > PI$, el sólido adsorberá cationes y a un $pH < PI$ adsorberá aniones.

Entre los diversos métodos para preparar partículas de tamaño nanométrico, la reducción en fase líquida es uno de los más sencillos, ya que las nanopartículas pueden obtenerse directamente a partir de diversos compuestos precursores solubles en un disolvente específico [2]. Para la síntesis de nanopartículas metálicas mediante este método, primero se disolvieron las sales metálicas precursoras en medios acuosos u orgánicos. Mediante la adición de una solución de agente reductor, se produce la reducción y, a continuación, las partículas metálicas se depositan selectivamente sobre los soportes. Los precursores metálicos generalmente se reducen mediante descomposición térmica a alta temperatura, rutas electroquímicas y vías químicas utilizando diversos agentes reductores como el borohidruro de sodio, la hidracina, el etilenglicol y el ácido ascórbico.

El perfil de distribución de la partícula depende de la cinética de adsorción, grado de interacción, textura del soporte, velocidad de difusión en los poros y el tiempo de impregnación. Si la interacción es fuerte y la velocidad de adsorción es rápida frente a la velocidad de difusión del precursor hacia el interior de la partícula, se obtendrá una alta concentración del precursor en la periferia de la partícula, mientras que en el interior será baja. Si la velocidad de adsorción es controlante frente a la velocidad de difusión, se obtendrá una distribución uniforme. Después de la impregnación, el agua (o el disolvente) remanente es normalmente eliminada en una etapa de secado a bajas temperaturas (100-120 °C) [3].

2.2 Soportes utilizados

Como soporte se utilizaron los siguientes materiales disponibles comercialmente o sintetizados en el laboratorio:

2.2.1 Soportes de óxidos metálicos

(i) γ - Al_2O_3 comercial (CK 300 de Cyanamid Ketjen) previamente calcinada a 650 °C.

(ii) MgAl_2O_4 con estructura de espinela. Fue preparado por método de coprecipitación a partir de soluciones de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, pureza 99%), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, pureza 98.5%), y solución de amoníaco (Merck, 28%, calidad analítica). Se utilizaron soluciones 0,5 M de nitratos de Al y Mg con una relación molar Al/Mg = 2 para la preparación del precursor mediante la adición lenta de solución acuosa de amoníaco bajo agitación, hasta alcanzar un pH = 11 a 40 °C. Tras su formación, el gel precursor se dejó reposar durante 1 h a temperatura ambiente y se filtró. El gel se lavó con un exceso de agua destilada (relación agua/gel = 4) bajo agitación y se filtró de nuevo. Además, se lavó con agua destilada en el mismo papel de filtro. Posteriormente, se secó a 120 °C durante la noche y, finalmente, se calcinó a 800 °C durante 4 h [4].

2.2.2 Soportes carbonosos

(i) Negro de carbón (Cabot Corp. Vulcan carbon XC -72, pureza >99%), este soporte se denominó CV.

(ii) Nanotubos de carbono de pared múltiples (MWCN de Sunnano, pureza > 90%, diámetro: 10-30 nm, longitud: 1-10 μm) este soporte se denominó CN. Debido a las impurezas presentes fue necesario purificarlo mediante tratamientos sucesivos con soluciones acuosas al 10 % p/p de HCl (Merck, 37 %), HNO_3 (Merck, 65 %) y HF (Merck, 40 %) a temperatura ambiente durante 48 h y sin agitación. La relación entre el volumen de cada solución ácida y el peso de carbón fue de 30 ml/g. Luego de los tratamientos con HCl y HNO_3 , el carbón se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH final de 4. Luego del tratamiento con HF, el carbón se lavó con agua desionizada hasta alcanzar el pH del agua y se secó a 120 °C durante 24 h [5]. Luego de la purificación este soporte se denominó CNP.

2.2.3 Tratamientos oxidativos de los soportes de carbono

Con la finalidad de modificar la superficie química de los soportes carbonosos se realizaron diferentes tratamientos oxidativos de estos para funcionalizarlos con diferentes grupos oxigenados.

2.2.3.1 Funcionalización con ácido nítrico

Este tipo de funcionalización se llevó a cabo sobre los soportes (CV y CNP) usando ácido nítrico 6,9 M en un extractor Soxhlet a temperatura de reflujo (aproximadamente 120 °C) por 3 h. En todos los procedimientos la relación de volumen de solución/masa de soporte fue de 10 ml/g. Luego del tratamiento, el soporte fue separado por filtración y luego fue lavado con agua desionizada y destilada hasta el pH del agua [6,7]. Finalmente, los soportes funcionalizados se secaron a 110 °C durante 24 h y molieron hasta formar un polvo, estos soportes fueron denominados CV-N y CNP-N.

De manera de comparación, se realizó un tratamiento de sonicación con HNO₃, en este procedimiento se puso en contacto el soporte carbonoso con la solución de HNO₃ 6,9 M en un matraz de vidrio y se sonicaron durante 10 min, pasado este tiempo se calentó hasta 60 °C manteniendo la sonicación y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h. Al final el tratamiento, los soportes fueron lavados con agua desionizada hasta alcanzar el pH del agua [8]. Finalmente, los soportes funcionalizados se secaron a 110 °C durante 24 h y molieron hasta formar un polvo, estos soportes fueron denominados CV-NS y CNP-NS.

2.2.3.2 Funcionalización con ácido cítrico

La funcionalización con ácido cítrico se llevó a cabo sobre los carbones preparando una suspensión de 10 g de soporte de carbono en una solución de 10 g de ácido cítrico y 100 ml de agua destilada, con la asistencia de una vibración ultrasónica, durante 15 min. Luego se evaporó la fase líquida acuosa de la mezcla hasta formar una pasta. La pasta obtenida se secó en estufa a 120 °C durante 24 h, para eliminar completamente el agua remanente y luego se calcinó a 300 °C bajo flujo de N₂ durante 0,5 h [9]. Los soportes funcionalizados con este tratamiento fueron denominados CV-C y CNP-C.

2.2.4 Tratamientos reductivos de los soportes

Mediante los tratamientos reductivos se intentó liberar la superficie de los soportes de los grupos funcionales presentes. Cada uno de los soportes a base de carbono descrito

anteriormente fue sometido a un calentamiento de los soportes a 700 °C durante 4 h en flujo de H₂ puro, seguido de una pasivación a la misma temperatura durante 15 min en flujo de N₂ y enfriamiento de las muestras [10]. Estos soportes fueron denominados: CV-H₂ y CNP-H₂.

2.3 Preparación de los catalizadores

2.3.1 Método de impregnación convencional

Para preparar los catalizadores monometálicos de Pt, los soportes se impregnaron por el método de impregnación convencional. Para obtener una buena interacción del metal con el soporte se utilizó un precursor aniónico, el ácido cloroplatínico (H₂PtCl₆) a temperatura ambiente. Para obtener un contacto uniforme entre el sólido y la solución de impregnación, se utilizó una relación volumen de impregnación/peso del soporte de 30 ml/g y 4 ml/g para los soportes carbonosos y óxidos metálicos, respectivamente. Debido a la mayor hidrofobicidad de los soportes carbonosos, se necesitó una mayor relación de volumen de modo de favorecer el mojado de los mismos. La concentración de Pt en la solución de impregnación fue la requerida para lograr una carga de Pt de 0,3, 0,5 o 5% en peso. Después de la impregnación, las muestras se secaron durante toda noche a 120 °C y se molieron hasta convertirlas en polvo.

Para la preparación de catalizadores bimetálicos se impregnaron sucesivamente los catalizadores monometálicos con la suficiente cantidad de las sales de SnCl₂, In(NO₃)₃, GeCl₄, Ga(NO₃)₃, Pb(NO₃)₂ o ZrCl₄ para obtener una relación molar de In/Pt=1, Ge/Pt=0,66, Sn/Pt=0,329, Pb/Pt=0,166, Ga/Pt=1 y Zr/Pt=1. Cabe mencionar que las relaciones molares empleadas se definieron a partir de trabajos previos con catalizadores convencionales, así como de pruebas experimentales realizadas en el presente trabajo, mediante las cuales se optimizó la carga del promotor. Similarmente, los catalizadores trimetálicos fueron preparados por la impregnación sucesiva del tercer metal a partir de los correspondientes catalizadores bimetálicos manteniendo las relaciones molares dichas anteriormente. Además, se utilizaron dos métodos de impregnación con reducción en fase líquida para preparar catalizadores monometálicos soportados en CNP, como se describe a continuación:

2.3.2 Reducción en fase líquida con borohidruro de sodio

Para el método de reducción con borohidruro de sodio, se dispersaron los nanotubos de carbono (CNP) en agua y se agitaron durante 30 min a 55 °C. Luego, se añadieron una cantidad calculada de solución de H₂PtCl₆, para obtener 5% en peso de Pt, a la mezcla anterior y se agitaron durante 30 min. Se añadió gota a gota una solución de NaBH₄ 0,4 M

recién preparada (en NaOH 1 M) a la solución anterior con agitación vigorosa. Después de agitar durante 1 h, la mezcla obtenida se enfrió hasta temperatura ambiente, se filtró y se lavó repetidamente con agua desionizada. El polvo formado se secó a 70°C durante 2 h en una estufa de vacío. El catalizador se denominó 5Pt/CNP-BH [11].

2.3.3 Reducción en fase líquida con ácido fórmico

Para el método de reducción con ácido fórmico se preparó una suspensión del soporte (CNP) y ácido fórmico (1 g de soporte y 50 ml de ácido fórmico 0,3 M) mediante sonicación a temperatura ambiente durante 15 min. La suspensión fue mantenida a 50-60 °C con agitación (300 rpm) durante 30 min. Luego, se añadió la solución de H_2PtCl_6 en tres pasos con agitación, suficiente para obtener 5% p/p de Pt. El tiempo de contacto para cada adición de H_2PtCl_6 fue de al menos 1 h. Después de 1 h de la primera adición del precursor de Pt, se agregaron 10 ml más de ácido fórmico 0,3 M para asegurar la reducción total del compuesto metálico. Después de cada adición de H_2PtCl_6 , se llevó a cabo una prueba de reducibilidad utilizando KI y almidón (indicador) [12]. El catalizador se denominó 5Pt/CNP-AF.

2.4 Caracterización de las muestras de soportes y catalizadores

2.4.1 Área superficial específica y volumen de poro

El área superficial específica normalmente se caracteriza por la adsorción física de un gas (argón, criptón o nitrógeno) en la superficie de la muestra a temperatura criogénica. La adsorción de gas se utiliza principalmente para medir el tamaño y distribución de los poros de muestras porosas con una determinada superficie específica, la cual también es medida. El cálculo de la superficie específica de materiales porosos suele determinarse por el método BET [13]

2.4.1.1 Método Brunauer, Emmett y Teller (BET)

El método BET, desarrollado por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller, se basa en la teoría de la adsorción en monocapas de Langmuir [14]. Por lo general, la adsorción se realiza a bajas temperaturas con nitrógeno líquido para evitar perturbar la adsorción química.

El área de superficie específica y la distribución de poros de la muestra porosa se pueden obtener a partir de la medición y análisis de la isoterma de adsorción. Según el modelo de

adsorción multicapa BET, la capacidad de adsorción tiene la siguiente relación con la presión parcial del gas (ecuación BET):

$$\frac{p}{X(p_0 - p)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{(C - 1)p}{X_m C p_0} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

donde p es la presión del gas en la medición (Pa), p_0 es la presión de vapor saturado del gas a la temperatura de adsorción (Pa), p/p_0 es la presión relativa, X es la capacidad de adsorción (kg o m³) a la presión parcial del gas p , X_m es la capacidad de adsorción saturada para la adsorción de la monocapa (kg o m³) y C es la constante BET [13].

X_m se puede calcular a partir de la isoterma de adsorción. Una línea obtenida al graficar $p/[X(p_0-p)]$ versus p/p_0 , y la capacidad de adsorción del gas $X_m=1/(a+b)$ se puede obtener a partir de la pendiente $a=(C-1)/X_m C$ y del intercepto $b=1/(X_m C)$. El área superficial total se puede calcular a partir de la capacidad de adsorción de la monocapa de la siguiente manera:

$$S = \frac{X_m N A}{M} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde X_m es la capacidad de adsorción saturada de la monocapa (kg), N es la constante de Avogadro de $6,023 \times 10^{23}$ (moléculas/mol), A es el área de la molécula de adsorción (para nitrógeno es $1,62 \times 10^{-20}$ m²) y M es la masa molecular del gas (para nitrógeno es $28,0134 \times 10^{-3}$ g/mol)

Por tanto, el área de superficie específica de la muestra porosa es:

$$S_M = \frac{S}{M_X} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$S_V = \frac{S}{V_X} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde S es el área superficial total (m² o cm²), S_M y S_V son el área superficial específica másica (m²/g) y volumétrica (m²/m³), respectivamente, y M_X y V_X son la masa y volumen de la muestra.

Las propiedades texturales de las muestras de soportes de este trabajo experimental fueron estudiadas por fisisorción de nitrógeno a -196 °C, en un rango de presiones relativas (P/P_0) de 5×10^{-3} a 0,975, registrando tanto la isoterma de adsorción como la de desorción. Dichas mediciones fueron realizadas en un equipo Micrometrics ASAP 2020. Previo a la medición, las muestras se desgasificaron previamente a 250 °C en alto vacío.

2.4.2 Espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

En la técnica ICP-OES, las muestras se introducen generalmente como soluciones ácidas y luego se nebulizan para formar un aerosol fino que se transporta al plasma, donde sufre desecación, vaporización a gases moleculares y disociación en átomos que pueden ionizarse. Tanto los átomos como los iones se excitan en el plasma y vuelven a su estado fundamental con la emisión de luz, que se mide utilizando un espectrómetro óptico. Todos los elementos presentes en la fuente de radiación emiten sus espectros característicos al mismo tiempo [15]. El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) se utiliza para la realización de análisis químico elemental (análisis cualitativo, semicuantitativo y cuantitativo) y medida de relaciones isotópicas en una gran variedad de muestras.

El contenido de impurezas en las muestras de cenizas de los soportes de carbono se determinó por ICP-OES utilizando un equipo ARL modelo 3410 con argón.

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido de rayos X con energía dispersiva (SEM-EDX)

La base del instrumento es un microscopio electrónico que, para generar una imagen de la muestra, la bombardea con un haz de electrones. Dentro de los fenómenos que se originan a partir de la colisión entre los electrones y los átomos de la muestra, son importantes destacar la dispersión del haz de electrones y la emisión de rayos X. Los rayos X se emiten cuando los átomos dentro de la muestra captan energía del haz de electrones y alcanzan un estado excitado. A partir de este estado, los átomos pueden relajarse y emitir rayos X. La característica clave de la técnica es que la emisión de rayos X no es aleatoria; diferentes elementos atómicos dentro de la muestra emiten rayos con una energía característica. Por lo tanto, la emisión de rayos X permite el análisis químico de un área superficial seleccionada.

Las muestras se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido, marca JEOL, modelo JSM-35C, operado en 2 kV, equipado con un sistema de adquisición de imágenes digitales marca SemAfore. Este equipo está acoplado con una Microsonda EDAX 9100. La observación se realizó bajo el modo de imágenes de electrones secundarios utilizando una tensión de aceleración de 20 kV. El análisis de las impurezas del carbón se llevó a cabo sobre las cenizas de los carbones, las que se obtuvieron previamente por el quemado total de los mismos con aire a 500 °C en un horno eléctrico.

2.4.2 Punto isoelectrico (PI)

Las superficies de los sólidos pueden exhibir propiedades ácido-base. La química ácido-base de las superficies sólidas difiere en algunos aspectos importantes de la de las soluciones. Debido a la separación espacial y la falta de movilidad, los sitios ácidos y básicos de las superficies no se neutralizan entre sí y no se puede establecer el equilibrio. Por lo tanto, los sitios ácidos y básicos coexisten aisladamente, produciendo una distribución de estos. En los materiales de carbono los grupos terminales que contienen heteroátomos unidos covalentemente pueden tener propiedades ácido-base.

El punto isoelectrico (PI) refleja la respuesta de una superficie a un electrolito, típicamente agua. A través de reacciones de protonación y deprotonación, como resultado de la naturaleza anfótera del agua, se pueden generar cargas positivas o negativas en la superficie. Debido a que los sitios ácidos y básicos pueden coexistir en las superficies, ambos tipos de carga pueden formarse simultáneamente en diferentes ubicaciones. El PI brinda información sobre el tipo de carga que prevalece, que se determina por la cantidad y la fuerza de todos los sitios ácidos y básicos presentes. El PI es adecuado para describir si una superficie es en general más ácida o más básica [16].

Los puntos isoelectricos de los diferentes soportes se determinaron por titulación o neutralización a pH constante en una solución acuosa de KNO_3 . Los experimentos fueron realizados en una atmósfera de N_2 con el objetivo de eliminar la influencia del CO_2 presente en el aire atmosférico que pudiera estar disuelto en solución. En un primer paso, se agitó la solución acuosa de KNO_3 (0,1 N) bajo burbujeo de N_2 puro en un sistema cerrado a temperatura ambiente. Se estabilizó el pH de la solución en 7 mediante soluciones acuosas de HNO_3 o KOH , según se necesitara. Luego, se agregaron 500 mg del sólido a caracterizar, dejando en agitación el tiempo suficiente para llegar a un equilibrio, obteniéndose así el valor del punto isoelectrico [9].

2.4.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se basa en la ley de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Se basa en la incidencia de un haz monocromático de rayos X sobre una muestra, y los rayos X reflejados son detectados. El patrón de difracción de rayos X es una característica de la sustancia bajo investigación. La técnica de difracción de rayos X es útil para determinar el porcentaje de cristalinidad en los materiales. Generalmente, el difractograma de rayos X de la muestra se registra en un difractómetro de rayos X que opera a voltajes y corrientes conocidos utilizando rayos X $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm) en el rango 2θ de 10 a 100 grados en pasos de 0,01 grados

a temperatura ambiente en portamuestras de cuarzo abiertos. Las regiones amorfas de las muestras producen picos anchos, mientras que las regiones cristalinas producen picos agudos.

Esta técnica se usó para verificar la obtención de la espinela de $MgAl_2O_4$. Para esto, los polvos se analizaron en un Difractómetro de Rayos X (DRX) marca Shimadzu utilizando un tubo de Rayos-X con radiación de $Cu\ K\alpha$, voltaje: 30 kV, corriente: 30 mA, aperturas de divergencia y de dispersión: 2 grados. Escaneo: modo continuo.

Las muestras secas fueron previamente molidas y colocadas en el portamuestras dando lugar al análisis detectando los ángulos de difracción para valores de 2θ dentro del rango de 10 y 80°. Las líneas de difracción se compararon con los patrones JCPDS para identificar los compuestos analizados.

2.4.4 Deshidratación de 2-propanol

La descomposición de alcoholes por deshidrogenación o deshidratación es un proceso comúnmente utilizado para estudiar el carácter ácido/básico de las superficies de los catalizadores. La actividad y selectividad de esta reacción están regidas por efectos texturales y por las propiedades ácido/base y electrónicas del catalizador. Los productos de deshidrogenación de alcoholes (aldehídos y cetonas) se forman preferentemente en catalizadores básicos, mientras que los productos de deshidratación (olefinas y éteres) se favorecen cuando hay sitios ácidos presentes. En particular, la conversión de 2-propanol se ha relacionado con la presencia de sitios tanto ácidos como básicos en la superficie de los catalizadores [17]. De esta manera, se llevó a cabo la deshidratación de 2-propanol en los soportes oxídicos para determinar el carácter ácido de su superficie.

Para llevar a cabo la reacción de deshidratación de 2-propanol las muestras se ensayaron en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica. El alcohol se vaporizó en una corriente de H_2 (relación molar $H_2/2\text{-propanol}=19$) y se alimentó con una velocidad espacial de 0,52 mol alcohol/h.g cat. Los catalizadores se redujeron previamente *in situ* utilizando H_2 durante 2 h a 500°C. La masa del soporte fue de 100 mg, la temperatura de reacción fue 210 °C y el caudal de la mezcla de alimentación de 600 ml/min. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa que posee una columna Carbowax 20 (20% sobre Chromosorb WAW) de 2mx 1/8".

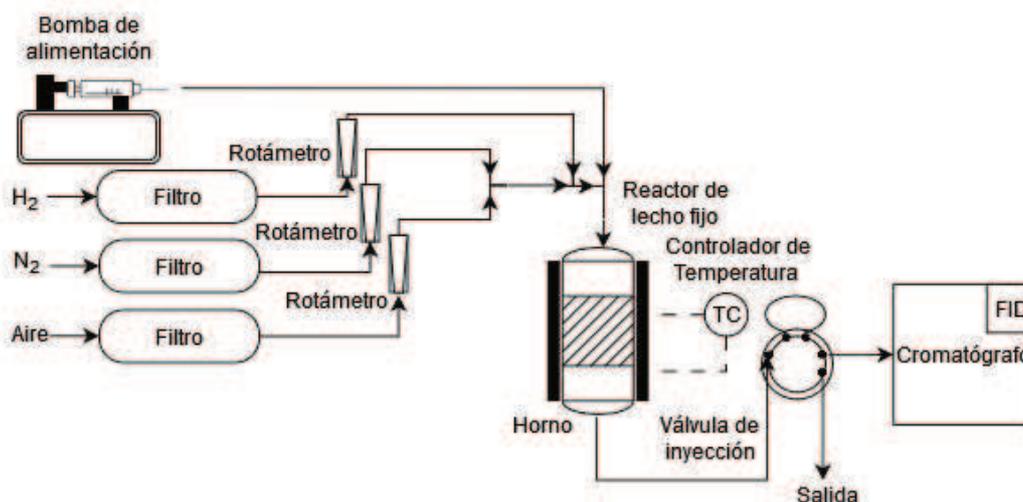


Figura 2.1. Equipo para deshidratación de 2-propanol y reacciones test de la fase metálica.

2.4.5 Desorción a Temperatura Programada (TPD)

En un experimento típico de TPD, se coloca una pequeña cantidad de la muestra en un reactor de flujo continuo. Después de que un gas inerte fluye hacia la muestra, un gas de reacción (o sonda) se adsorbe en la superficie del catalizador. Luego, la muestra se calienta a una velocidad de calentamiento lineal bajo un flujo de gas. La variación del gas de reacción que se desorbe de la superficie durante el calentamiento se controla con un detector conectado en función de la temperatura. En el caso de materiales de carbono, la TPD se ha utilizado principalmente para el análisis de grupos funcionales que contienen oxígeno formados en superficies de carbón. Durante una ejecución de TPD, estos grupos funcionales se descomponen térmicamente para liberar CO₂, CO y H₂O a diferentes temperaturas, dependiendo de la estabilidad térmica de los grupos. Dado que los grupos funcionales no se desorben directamente como tales sino que se descomponen, esta técnica no es TPD en el sentido estricto de la palabra, por lo que la interpretación de los patrones de TPD de materiales de carbono es bastante diferente.

El tipo de gas desorbido, es decir, si es CO₂, CO y/o H₂O, y las temperaturas máximas en un patrón TPD se ven afectados por la forma química de los grupos funcionales. En consecuencia, muchos investigadores han intentado asignar los picos de TPD a grupos funcionales específicos que contienen oxígeno. Los tipos de grupos funcionales, sus temperaturas de descomposición y los tipos de gases de desorción de muchos resultados de TPD reportados hasta ahora se resumen en la Tabla 2.1. De esta información se puede deducir que los grupos funcionales ácidos fuertes se desorben a menores temperaturas como CO₂ mientras que los grupos ácidos débiles se desorben a mayores temperaturas como CO.

La desorción a temperatura programada de los materiales carbonosos se llevó a cabo en un reactor de flujo acoplado a un detector de conductividad térmica (TCD) para el análisis de los gases. Se calentaron 200 mg de la muestra en un horno eléctrico a 6 °C/min desde 20 °C hasta 750 °C. Durante las determinaciones, circula N₂ (gas inerte) a través del reactor con un caudal de 9 ml/min. Previo a los experimentos de TPD, los carbones se estabilizaron con He a temperatura ambiente durante 1 h. El esquema del equipo se presenta en la Figura 2.2.

Tabla 2.1. Gases desorbidos y temperatura de descomposición de grupos funcionales con oxígeno

Grupo funcional	Gas desorbido	Temperatura (°C)
Fenol	CO	632 [6], 600-700 [18], 550 [19], 627-657 [20]
Carbonilo y quinona	CO	807 [6], 800-900 [18], 700-980 [21], 702, 835 [22], 700-980 [23]
Éter	CO	827 [6], 550 [19]
Pirona	CO, CO ₂	1000 [18], 900,930 [24,25]
Anhidrido ácido	CO+CO ₂	547[6], 350-400 [18], 627 [26,27], 407-447 [20], 427-502 [28], >400 [22]
Carboxílico	CO ₂	100-400 [6], 200-250 [18] 250 [26], 250-300 [19], 247-287 [20], 302 [28], 277 [22]
	CO+H ₂ O	242,327 [29]
Lactona	CO ₂	667 [6], 350-400 [18], 450 [19], 190-650 [21], >400 [22], 150-650 [23], 627 [27]
Peróxido	CO ₂	550-600 [18], 597 [20]

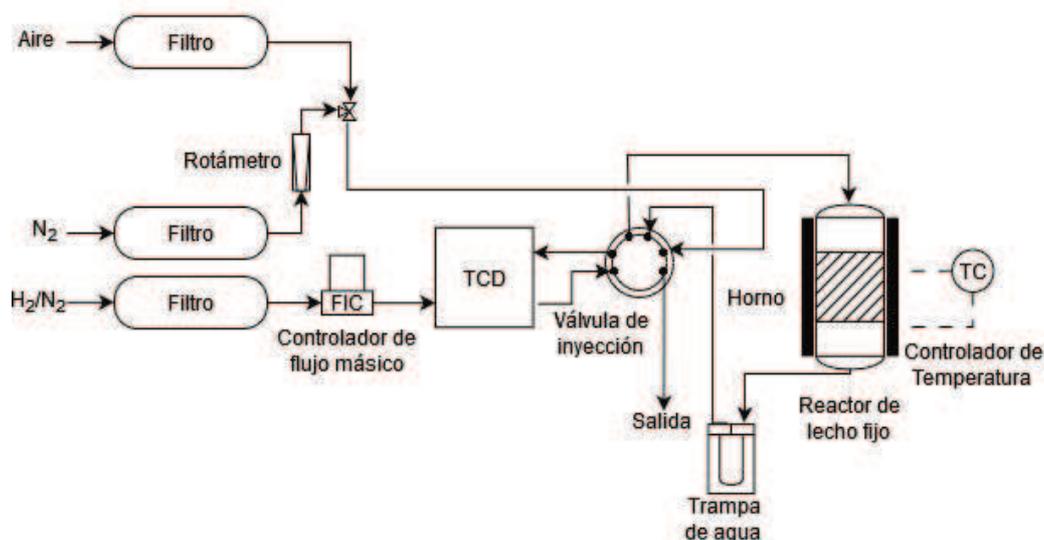


Figura 2.2. Esquema del equipo utilizado para TPR y TPD.

2.4.6 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica especializada en medir el cambio de frecuencia de la luz dispersa inelástica de la muestra cuando el fotón de la luz incidente golpea una molécula y produce un fotón dispersado. El cambio en la longitud de onda de la luz dispersada depende de la composición química de las moléculas responsables de la dispersión. Esta técnica está relacionada con la polarizabilidad de enlaces de moléculas durante la vibración. La intensidad de la dispersión Raman es proporcional a la magnitud del cambio en la polarización molecular [31]. Debido a que los enlaces no polares tienen mayor polarizabilidad, la técnica es muy sensible a moléculas con enlaces polares, lo que resulta en señales Raman más intensas. Esto resulta en un método poderoso para la caracterización de la estructura de materiales de carbono. Se utiliza ampliamente para investigar la presencia y la cantidad de impurezas amorfas, así como defectos en materiales de carbono estructurados como el grafito, el grafeno y los nanotubos de carbono [32].

Los espectros Raman de las muestras de carbono se registraron utilizando un espectrómetro LabRam (Horiba–Jobin–Yvon) acoplado a un microscopio confocal Olympus (se utilizó un objetivo de 100× para la iluminación y recolección simultáneas), equipado con un detector CCD enfriado a aproximadamente $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando el efecto Peltier. La longitud de onda de excitación fue, en todos los casos, 532 nm (láser de estado sólido emitido por diodos). La potencia del láser medida sobre la celda de muestra fue de 5 mW, con un tiempo de recolección = 10 s y 10 acumulaciones.

2.4.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica útil para la caracterización tanto de soportes como catalizadores. Durante un experimento de TPR, la muestra se coloca en un reactor de lecho fijo y se expone a una mezcla reductora, mientras que la temperatura se incrementa de acuerdo con un programa de temperatura lineal. La diferencia entre la concentración de entrada y salida de la mezcla de gases se mide en función del tiempo utilizando un detector de conductividad térmica. El perfil de TPR resultante contiene información cualitativa sobre el estado de oxidación de las especies reducibles presentes y de la interacción metal soporte. Además, permite obtener información del efecto de la adición de otros metales en la reducibilidad de estos y de la fase activa, como así también de indicios de la presencia de fases metálicas aleadas [33].

Para las determinaciones de TPR de las diferentes muestras de soportes y catalizadores se utilizaron 100 mg de muestra que se calentaron desde 20 hasta 750 $^{\circ}\text{C}$ a 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mientras

que una mezcla gaseosa de 5%v/v de H_2/N_2 fluía a través del reactor a 9 ml/min. En la Figura 2.2 puede verse un esquema simplificado del equipamiento utilizado para realizar estas experiencias, el cual es el mismo al utilizado para TPD.

2.4.8 Oxidación a temperatura programada (TPO)

La oxidación a temperatura programada es una técnica de análisis térmico principalmente utilizado para la determinación de la cantidad y tipo de especies carbonosas simples y más complejas o estructuradas como el coque depositadas sobre la superficie de un catalizador tras su uso en reacciones catalíticas. Esta técnica también es útil para estudiar la estabilidad térmica y la reactividad de materiales metálicos y soportes en presencia de oxígeno.

El principio básico de la TPO implica calentar gradualmente una muestra de catalizador en una atmósfera controlada de oxígeno o una mezcla de gases oxidantes (como aire), mientras se registra la evolución de productos de oxidación como CO_2 y CO . A medida que la temperatura aumenta de manera programada, las especies carbonosas que están depositadas en el catalizador comienzan a oxidarse a diferentes temperaturas, dependiendo de su naturaleza (carbono amorfo, depósitos aromáticos, etc.) y de su ubicación en el catalizador (sobre la superficie o en el soporte y/o poros internos). Los productos de oxidación se detectan típicamente mediante un detector de gases, como un espectrómetro de masas, o un detector de conductividad térmica, o un detector de infrarrojo, lo que permite cuantificar y caracterizar los diferentes tipos de compuestos que se oxidan. Este tipo de análisis es crucial para entender la regenerabilidad de los catalizadores. Además, la temperatura a la que ocurre la oxidación proporciona información sobre la naturaleza química y la interacción del coque con el catalizador [34]

En las experiencias de TPO se cargaron 50 mg del catalizador usado en un reactor de cuarzo. Luego, la muestra fue continuamente oxidada con una corriente de 60 ml/min de 5% v/v de O_2/N_2 . La temperatura se llevó desde 25 °C a 650 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los gases de salida se alimentaron a un metanador donde el CO_2 y CO se transformaron en CH_4 sobre un catalizador de Ni/Kieselgur en presencia de H_2 . La salida del metanador se conectó a un FID y la señal se monitoreó continuamente. La concentración de carbón se calculó a partir del área del perfil de TPO por calibración de los experimentos con muestras estándar de contenidos conocidos de carbón.

2.4.9 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) generalmente implica el uso de fotones de rayos X generados por Al K α (1486,6 eV), Mg K α (1253,6 eV) o sincrotrón (energía variable) para expulsar electrones centrales, cuyas energías de enlace son características de cada elemento. Como la forma del pico y la energía de enlace son sensibles a la oxidación y al estado químico del átomo emisor, esta técnica también puede proporcionar información sobre enlaces químicos y estados de oxidación, aunque la técnica es altamente específica de la superficie debido al corto alcance de los fotoelectrones expulsados [35].

Las determinaciones por XPS se llevaron a cabo en un espectrómetro de fotoemisión de electrones Multitechnic Specs, equipado con una fuente de rayos X de Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y un ánodo de Mg operado a 100W. La presión de la cámara de análisis fue menor a $5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Las muestras preparadas por impregnación convencional fueron previamente reducidas en flujo de H₂ a 500 °C durante 2 h en un reactor de lecho fijo. Luego, fueron introducidas en el equipo y reducidas *in situ* en flujo de H₂ a 350 °C por 1 h. Las áreas de los picos y los valores de energía de enlace fueron estimadas mediante el ajuste de las curvas con la combinación de curvas Lorentzianas y Gaussianas de proporción variable, utilizando el software CasaXPS versión 1.2.

2.4.10 Quimisorción de H₂

La quimisorción de hidrógeno (H₂) es una técnica fundamental en la caracterización de catalizadores heterogéneos, especialmente en sistemas que involucran metales de transición. Esta técnica mide la cantidad de hidrógeno que se adsorbe de manera química sobre la superficie de un catalizador, proporcionando información valiosa sobre su área superficial activa, dispersión metálica y número de sitios activos disponibles para reacciones catalíticas. En la quimisorción, el hidrógeno interactúa directamente con los sitios activos del catalizador formando enlaces químicos, lo que diferencia este proceso de la fisorción, donde las interacciones son más débiles y de naturaleza física (fuerzas de Van der Waals). El procedimiento típico involucra exponer el catalizador previamente tratado (reducido o activado) a gas hidrógeno en un entorno controlado, y luego medir la cantidad de hidrógeno adsorbido utilizando técnicas volumétricas o gravimétricas. La capacidad de adsorción de H₂ se correlaciona con la dispersión del metal activo en la superficie del catalizador. Esta técnica es especialmente efectiva en metales como el platino, paladio o níquel, que tienen alta afinidad para la adsorción de hidrógeno.

Esta técnica se aplicó a catalizadores metálicos soportados. La quimisorción de H_2 se llevó a cabo a temperatura ambiente en un sistema volumétrico estático. La masa de catalizador utilizada en los ensayos estuvo en el rango de 100-500 mg. En una primera etapa, se realiza el desgasado total (en alto vacío) del sistema y de la muestra a temperatura ambiente, para luego proceder a la reducción con flujo de H_2 del catalizador *in situ* a 500 °C durante 2 h. Posteriormente, se realiza un nuevo desgasado en alto vacío (10^{-5} Torr), pero esta vez a la temperatura de reducción (500 °C), durante una hora. Finalmente, el sistema se enfría en vacío hasta la temperatura ambiente, para luego realizar las medidas correspondientes. Las isothermas de adsorción de H_2 se obtuvieron a temperatura ambiente entre 5 y 100 Torr de H_2 . El diagrama del equipo usado para las mediciones de quimisorción de H_2 se muestra en la Figura 2.3.

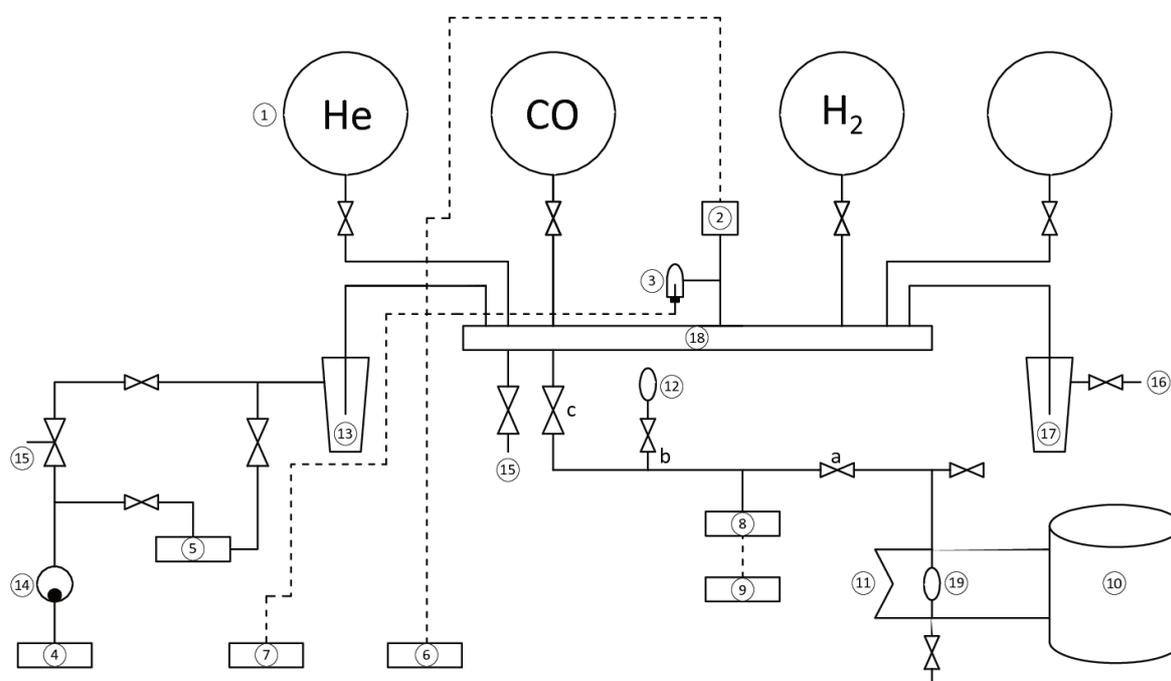


Figura 2.3. Esquema de equipo para realizar la quimisorción de H_2 : 1. balones de gases, 2. medidor de vacío, 3. lámpara de alto vacío, 4. bomba mecánica, 5. bomba difusora, 6,7 y 9. controladores de presión, 8. medidor de presión, 10. varivolt, 11. corbata calefactora, 12. bulbo de calibración de V_m , 13 y 17. trampa de agua, 15. conexión con la atmósfera, 16. carga de gases, 18. manifold, 19. reactor, abc. volumen muerto (V_m).

Las isothermas de adsorción son lineales en el rango de presiones utilizadas (5-100 Torr) y la monocapa de H_2 quimisorbido se calcula por extrapolación de la isoterma a presión cero. Con los datos de H_2 quimisorbido, la dispersión metálica se calculó usando la Ecuación 2.5:

$$D = \frac{n_H \cdot X \cdot MM_{Pt}}{m_{cat} \cdot C_{Pt}} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Donde: n_H son los moles de H_2 quimisorbido, X es la estequiometría del H_2 quimisorbido sobre el Pt, MM_{Pt} es la masa molar de Pt, m_{cat} es la masa de catalizador y C_{Pt} es el contenido de Pt.

2.4.11 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Cuando un haz de electrones se transmite a través de una muestra, este interactúa con ella y los electrones transmitidos se utilizan para formar la imagen ampliándolos y enfocándolos mediante una lente objetivo. El contraste de la imagen TEM es diferente del contraste de la imagen microscópica óptica. En lugar de absorción, se produce difracción cuando el haz de electrones interactúa con la muestra. Dependiendo de la orientación del plano con respecto al haz de electrones, la intensidad de la difracción varía. El haz de electrones se difracta fuertemente desde el eje en ciertos ángulos, mientras que se transmite en otros ángulos. Se colocan soportes para la muestra, y dependiendo del equipo, de modo que esta pueda inclinarse para obtener una condición de difracción particular. El bloqueo de los electrones desviados mediante la colocación de la abertura permite que los electrones no dispersados pasen a través de ella, y su uso para obtener una imagen de contraste se denomina campo claro. Los electrones desviados también se pueden utilizar para formar una imagen, que se conoce como imagen de campo oscuro [36].

Las mediciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizaron en un microscopio JEOL 100 CX II con una resolución nominal de 0,6 nm. El instrumento se utilizó con un voltaje de aceleración de 100 KV y un rango de aumento de 80.000× a 100.000×. Se midió un número significativo de partículas de Pt (más de 150) para cada catalizador para obtener las distribuciones de tamaño. El diámetro promedio de las partículas metálicas (D) se calculó como $D = \sum n_i \cdot d_i / \sum n_i$, donde n_i es el número de partículas con diámetro d_i .

2.4.11.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución es un modo de obtención de imágenes TEM que permite obtener imágenes de la estructura cristalográfica de una muestra a nivel atómico. La imagen que se registra no es una representación directa de la estructura de la muestra. Este método es una herramienta invaluable para estudiar las propiedades a escala nanométrica de los materiales debido a la alta resolución que ofrece. Con esta alta

resolución, es posible obtener imágenes de estructuras cristalinas, defectos en el cristal y átomos individuales [36].

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) se realizó en un microscopio JEOL JEM-2100 Plus. Las observaciones se llevaron a cabo en modo HRTEM y HAADF (campo oscuro anular de ángulo alto), y también se obtuvieron imágenes y espectros de rayos X utilizando un voltaje de aceleración de 200 kV con un rango de aumentos de 600000 a 1500000 X. En ambos casos, se colocó una gota de una suspensión de las muestras reducidas en etanol sobre una rejilla de carbono-cobre, y luego se evaporó el solvente.

2.4.12 Reacciones test de la fase metálica

Las reacciones test de la fase metálica de catalizadores permiten estudiar la naturaleza del metal activo en función del tamaño, estructura y propiedades electrónicas de las partículas metálicas. Cuando varía el tamaño de partícula metálica no sólo se modifica la fracción de átomos expuestos, sino que además se modifican las cantidades relativas de átomos en los vértices, aristas, planos y el número de coordinación promedio, modificándose la concentración relativa de los distintos sitios activos para diferentes reacciones.

Algunas reacciones son sensibles a la estructura, es decir, dependen significativamente de la morfología de la fase metálica del catalizador, mientras que otras no lo son. Además, las técnicas son sensibles al agregado de otros metales y promotores a la fase metálica activa tanto desde el punto de vista de cambios geométricos como electrónicos. Todas estas pruebas se llevaron a cabo en un equipo como el mostrado en la Figura 2.1.

2.4.12.1 Deshidrogenación de ciclohexano (CHD)

La deshidrogenación de ciclohexano a benceno es una reacción catalizada por sitios metálicos. Este proceso implica la eliminación secuencial de átomos de hidrógeno del ciclohexano, que finalmente conduce a la formación de benceno. Esta reacción es generalmente no sensible a la estructura, no demandante, lo que significa que cualquier tipo de átomo metálico constituye un sitio activo catalítico y por lo tanto la velocidad de deshidrogenación indirectamente proporciona una medida de la cantidad de sitios activos. Esto se debe a que la activación de enlaces C-H puede ocurrir en una variedad de sitios activos, independientemente de si estos están ubicados en superficies planas, bordes o defectos de las partículas metálicas y por ello la actividad deshidrogenante puede

correlacionarse con la fracción del metal expuesto y su dispersión. Asimismo, del análisis de los valores de la energía de activación se puede extraer información acerca de modificaciones electrónicas de la fase metálica ya sea por la adición de otros metales o promotores o por efecto de la interacción metal-soporte.

Para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (CHD), los catalizadores fueron reducidos *in situ* utilizando hidrógeno durante 2 h a 500 °C. La reacción se llevó a cabo en un reactor diferencial con un flujo volumétrico de 600 ml/min. La relación molar H₂/CH (CH: ciclohexano) fue de 26. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa con una columna Chromosorb a 50 °C. La masa de la muestra fue tal como para obtener conversión menores al 5 %, condiciones en las cuales se puede considerar al reactor como diferencial y calcular directamente la velocidad de reacción inicial. Los valores de las energías de activación para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano fueron calculados por regresión lineal, utilizando un gráfico de Arrhenius (lnr⁰_{CH} vs. 1/T) con las velocidades de reacción medidas a diferentes temperaturas (250, 240 y 230 °C para los carbones y 280, 290 y 300 °C para los materiales de óxidos metálicos).

2.4.12.2 Hidrogenólisis de ciclopentano (CPH)

La hidrogenólisis de ciclopentano es una reacción que se utiliza para estudiar la ruptura de los enlaces C-C sobre la fase metálica. Esta reacción requiere de un determinado arreglo de átomos del metal que hacen que la misma sea una reacción demandante, es decir que se vea influenciada por el tipo de sitio metálico y el tamaño de partícula metálica (reacción sensible a la estructura) [37,38]. De acuerdo a esta característica, se concluye que esta reacción es adecuada para el estudio de las modificaciones geométricas que sufre la fase metálica al agregar un segundo metal.

Para la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano (CPH), los catalizadores fueron reducidos *in situ* utilizando hidrógeno durante 2 h a 500 °C. La reacción se llevó a cabo en un reactor diferencial con un flujo volumétrico de 600 ml/min. La relación molar H₂/CP (CP: ciclopentano) fue de 29. La temperatura de reacción fue de 500 °C. La masa de la muestra fue tal como para obtener una conversión menor del 5 % garantizando de esta manera condiciones de reactor diferencial. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa, columna Chromosorb, a la temperatura ambiente. Se utilizó el mismo dispositivo experimental que para la deshidrogenación de ciclohexano (Figura 2.1).

2.4.12.3 Hidrogenación competitiva de benceno y tolueno

En esta prueba, se hidrogenan simultáneamente benceno y tolueno. Sin embargo, la selectividad entre benceno y tolueno puede depender de la estructura electrónica del metal y su afinidad para adsorber compuestos aromáticos. Como la reacción de hidrogenación del benceno es la inversa de la CHD, esta reacción se considera una reacción insensible a la estructura. Además, debido a la similitud estructural entre el benceno y el tolueno, la reacción de hidrogenación del tolueno también se considera una reacción insensible a la estructura [39]. Como fue informado en la bibliografía [40], suponiendo una adsorción competitiva de benceno y tolueno para los mismos sitios en la superficie del metal, la velocidad de hidrogenación de benceno y tolueno puede estar dada por las leyes de velocidad de Langmuir como:

$$V_B = \frac{k_B K_B P_B}{1 + K_B P_B + K_T P_T} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

$$V_T = \frac{k_T K_T P_T}{1 + K_B P_B + K_T P_T} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

donde k , K y P son la constante de velocidad, coeficiente de adsorción y presión parcial del benceno (B) y tolueno (T), respectivamente. La relación de las velocidades V_B/V_T es una función lineal de P_B/P_T , con una pendiente conocida como la reactividad relativa:

$$R_{B/T} = \frac{k_B K_B}{k_T K_T} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Además, la relación de velocidades $V_B^0/V_{B(T)}$ (donde V_B^0 y $V_{B(T)}$ son las velocidades de hidrogenación del benceno en $P=0$ y $P=\text{variable}$, respectivamente) también es una función lineal de P_T/P_B , siendo la pendiente $K_{T/B}$ (coeficiente de adsorción relativo). Así, la gráfica de estas funciones lineales permite obtener los valores $K_{T/B}$ y $R_{T/B}$. Los valores $K_{T/B}$ se utilizan para caracterizar la estructura electrónica de las nanopartículas metálicas inducida por el tamaño o los efectos ambientales tales como el agregado de otros metales o promotores o la naturaleza de la interacción metal-soporte. Las diferentes estructuras electrónicas del tolueno y del benceno indican que el tolueno es un mejor donante de electrones (tiene un mayor potencial de ionización y una basicidad más fuerte que el benceno) [40–42]. Debido a que la donación de electrones es más fácil para el tolueno, un valor $K_{T/B}$ más bajo sugiere una mayor densidad electrónica de las nanopartículas de Pt, y viceversa

Para la reacción de hidrogenación competitiva de benceno y tolueno, los catalizadores fueron reducidos *in situ* utilizando hidrógeno durante 2 h a 500 °C. La reacción se llevó a cabo en un reactor diferencial con un flujo volumétrico de 600 ml/min. La relación molar H₂/X (X: benceno o mezcla benceno/tolueno) fue de 26. La temperatura de reacción fue de 110 °C. La masa de la muestra fue tal como para obtener una conversión menor del 5 % garantizando de esta manera condiciones de reactor diferencial. La relación de presiones parciales de tolueno y benceno se varió entre 0 y 1. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa, columna Cromosorb, a la temperatura ambiente. Se utilizó el mismo dispositivo experimental que para la deshidrogenación de ciclohexano (Figura 2.1).

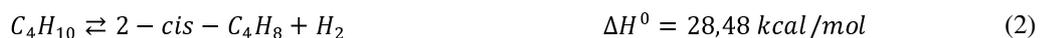
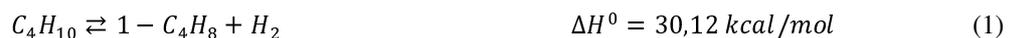
2.5 Deshidrogenación de parafinas

Las reacciones de deshidrogenación de parafinas presentan dos características básicas: a) son reacciones endotérmicas y b) la conversión está limitada por el equilibrio termodinámico. A fin de estudiar el proceso de deshidrogenación de parafinas livianas se eligió el n-butano mientras que para el estudio de parafinas pesadas se optó por el n-decano.

2.5.1 Análisis termodinámico del proceso de deshidrogenación de n-butano

Para el análisis termodinámico se consideró la deshidrogenación de n-butano y las reacciones colaterales. El esquema de reacción puede dividirse en reacciones de deshidrogenación (obtención de 1-buteno, 2-cis-buteno, 2-trans-buteno, butadieno), reacciones de craqueo e hidrogenólisis, reacciones de isomerización y la reacción de formación de coque. Las reacciones deseables son las de deshidrogenación (reacciones 1, 2 y 3). Por su parte la obtención de butadieno (reacción 4) no sería muy aconsejable ya que es un importante precursor de coque. Para estudiar el comportamiento del equilibrio con la temperatura se extrajeron valores de ΔH^0 de datos informados en la literatura [43]. A continuación se presentan las posibles reacciones a llevarse a cabo durante la deshidrogenación de n-butano:

Reacciones de deshidrogenación:



Reacciones de hidrogenólisis y craqueo:**Reacciones de formación de coque:****Reacciones de isomerización:**

Algunas observaciones se pueden realizar en base a estos datos. Las reacciones deseadas (1, 2 y 3) tiene un Δv positivo (aumento de los moles en los productos), lo que indica que la reacción se verá favorecida termodinámicamente a bajas presiones o con dilución de inerte y a altas temperaturas por su endotermicidad. El H_2 es un producto de reacción por lo que su presencia desfavorece las reacciones deseables. Por otra parte, el H_2 favorece las reacciones de hidrogenólisis (reacciones 7 y 8), pero presenta una influencia negativa en la formación de coque (reacción 9).

En la Figura 2.4 se grafica la conversión de equilibrio de la reacción de deshidrogenación de n-butano en función de la temperatura para distintas relaciones molares de H_2/n -butano. Se observa que la reacción tiene importancia a temperaturas elevadas, pero debe tenerse presente que las reacciones de formación de coque se ven favorecidas a dichas temperaturas. Además, se constata el efecto desfavorable sobre la conversión de equilibrio que tiene el hidrógeno. Para parafinas desde C_2 hasta C_6 , se necesitan temperaturas en el

rango de 530°C-730°C para alcanzar niveles económicamente aceptables de conversión de parafina.

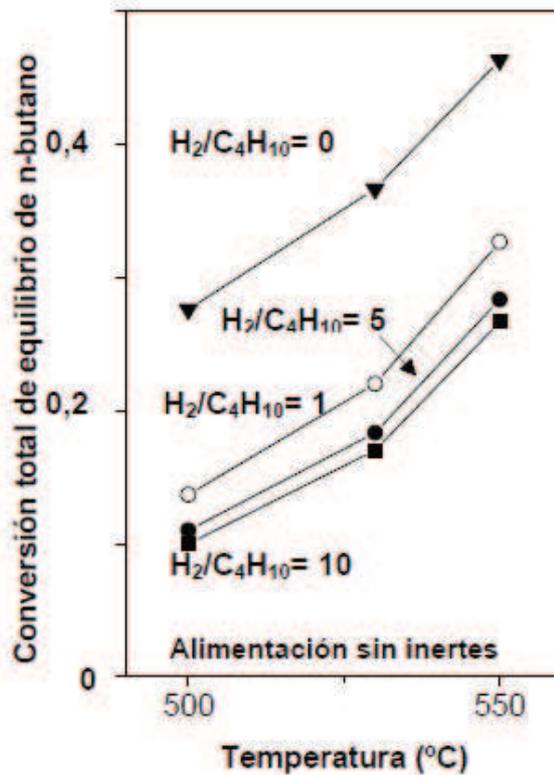


Figura 2.4. Conversión de equilibrio en función de la temperatura para diferentes relaciones molares H_2/n -butano.

En la Figura 2.5 se muestra la relación existente entre la conversión de equilibrio y la relación entre inertes y n-butano, y entre H_2 y n-butano. Se puede observar que la incorporación de un inerte en la alimentación favorece la deshidrogenación y que las presiones elevadas de H_2 desfavorecen sustancialmente la reacción. El efecto de la presión de H_2 tiene efectos contrapuestos, por un lado desfavorece la formación de coque, por lo que desde el punto de vista operativo podría existir un valor óptimo. Ajustando la relación H_2/C_4H_{10} de modo de atenuar la desactivación, fue posible obtener conversiones apreciables y poder realizar un buen seguimiento de la reacción en el tiempo con todos los catalizadores.

A continuación se detallan los equipamientos necesarios para llevar a cabo las reacciones de deshidrogenación de n-butano, utilizando tanto un sistema continuo como un sistema de pulsos.

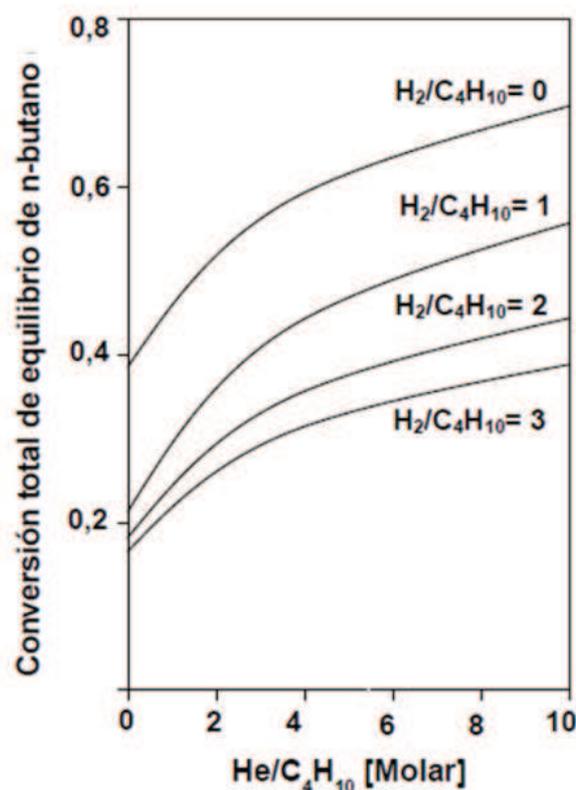


Figura 2.5. Conversión de equilibrio en función de la relación molar He/n-butano para diferentes relaciones molares H₂/n-butano.

2.5.2 Equipo de flujo continuo de deshidrogenación de n-butano

La reacción se realizó en el equipo de flujo continuo mostrado en la Figura 2.6 que se compone de un reactor de cuarzo tubular donde se coloca el catalizador: este reactor es calefaccionado por un horno eléctrico. El equipo posee distintas líneas de gases, como hidrógeno, nitrógeno, aire y n-butano. La mezcla reaccionante de n-butano e hidrógeno se obtiene *in situ*, en la proporción deseada, a través del uso de controladores de flujo másico y, además, el equipo está diseñado para permitir la entrada de hidrógeno al reactor para la reducción, y la de nitrógeno para purga. Los gases utilizados son de alta pureza ($\geq 99,95\%$). El efluente gaseoso del reactor es analizado por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo con un detector FID, utilizándose una columna cromatográfica rellena (1/8" x 6m, 20% BMEA Chromosorb P-AW 60/80). La temperatura de la columna es de 50°C y permite separar metano, etano, propano+propileno, butano, 1-buteno, 2-cis-buteno, 2-transbuteno y 1,3-butadieno.

Las condiciones operativas fueron las siguientes: $T = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 1\text{ atm}$; Caudal de Butano, $Q_b = 8\text{ ml/min}$; Caudal de Hidrógeno, $Q_H = 10\text{ ml/min}$; Relación molar $\text{H}_2/\text{n-butano} = 1,25$ y masa de catalizador, $m = 0.2\text{ g}$. La conversión n-butano fue calculada como la suma de los porcentajes de las áreas cromatográficas de todos los productos de reacción afectada por los factores de respuesta correspondientes, excepto para el H_2 .

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

$$S_i = \frac{\text{moles de producto } i}{\sum \text{moles de todos los productos}}$$

El rendimiento (Y) a butenos se definió como:

$$Y_{\text{butenos}} = \text{Conversion} \cdot S_{\text{butenos}}$$

Debido a las altas temperaturas a que se lleva a cabo la reacción podría existir una contribución de la reacción en fase homogénea (sin la presencia de catalizador). En las condiciones de reacción elegidas, los valores de conversiones promedios obtenidos haciendo un ensayo en blanco (sin catalizador) fueron $\ll 1\%$.

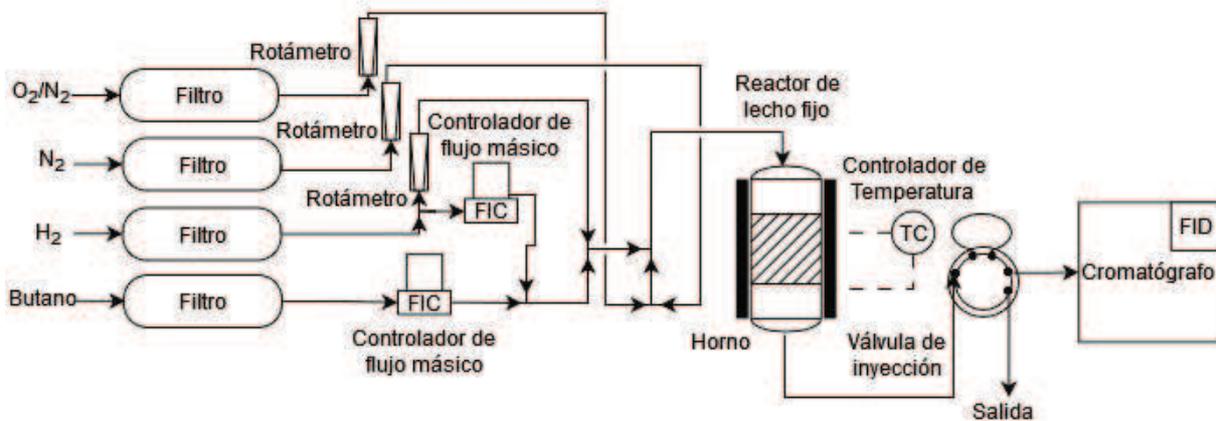


Figura 2.6. Equipo de reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo.

2.5.3 Equipo por pulsos de deshidrogenación de n-butano

Con el fin de analizar con mayor profundidad aspectos tales como: comportamiento del catalizador en las etapas iniciales de la reacción, deposición de carbón en los distintos catalizadores y su relación con la conversión y selectividad se siguió la reacción en un equipo por pulsos. Las experiencias se realizaron inyectando pulsos de n-butano puro en un reactor de cuarzo tubular que contiene el catalizador a la temperatura de reacción elegida,

manteniendo el reactor en corriente de He entre dos inyecciones sucesivas de los pulsos. El pulso inyectado es analizado a la salida del reactor en un cromatógrafo con un detector FID que tiene una columna Porapak Q. La temperatura de la columna fue de 50°C.

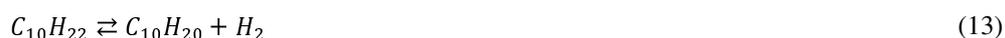
Las experiencias se llevaron a cabo a una temperatura de 530 °C, usando un causal de He de 30 ml/min, y un volumen de pulso de butano de 0.5 cm³ STP. Para estos ensayos la conversión de butano fue calculada sobre la base de las diferencias entre las áreas cromatográficas del butano alimentado (usando la inyección de un pulso de butano directamente al cromatógrafo, sin pasaje a través del reactor) y del butano no reaccionado. Las selectividades se calcularon de la misma forma que en equipo continuo. El cálculo de la cantidad de carbón retenido se realizó a través de un balance de masa del carbón entre el butano alimentado, el butano no transformado y los productos de reacción. La retención de carbón acumulada se obtuvo sumando las sucesivas retenciones calculadas para cada pulso. Cabe mencionar que los soportes de carbono no mostraron actividad en estas condiciones de reacción.

2.6 Análisis termodinámico del proceso de deshidrogenación de n-decano

Las reacciones involucradas durante el proceso de deshidrogenación de n-decano se pueden dividir en cuatro clases:

Reacciones de deshidrogenación:

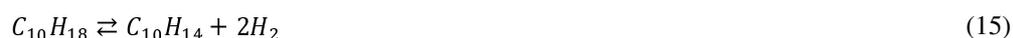
Formación de olefinas:



Formación de diolefinas o dienos:

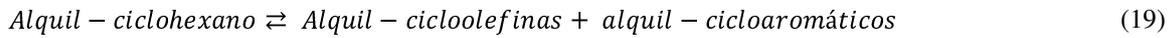
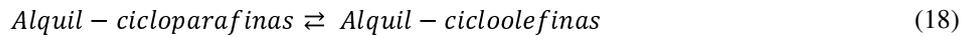


Formación de aromáticos:



Reacciones de hidrogenólisis y craqueo:



Reacciones de isomerización y ciclación:**Reacciones de formación de coque:**

La reacción principal es la deshidrogenación de n-decano para dar 1-deceno (α -olefina) que es el producto deseado (reacción 13). Además se obtiene monoolefinas con el doble enlace ubicado en posiciones 2, 3, 4 o 5. Sin embargo, debido a las altas condiciones de severidad empleadas en el proceso (alta temperatura) se producen una posterior deshidrogenación de n-monoolefinas a n-diolefinas (reacción 14) y aromáticos (reacción 15) pero en menor extensión. La deshidrogenación de diolefinas a triolefinas es posible, pudiendo haber cantidades muy pequeñas de triolefinas lineales o ramificadas. De hecho, las pequeñas cantidades de aromáticos producidas en la deshidrogenación se forman vía térmica o por ciclización catalítica de triolefinas. Finalmente, todos los productos primarios (monoolefinas) o secundarios (diolefinas, isómeros, etc.) son susceptibles a hidrocraqueo que conducen a la formación de especies livianas (reacción 16).

Como se mencionó anteriormente, la reacción de deshidrogenación de parafinas a olefinas es una reacción endotérmica y reversible, la conversión de equilibrio para convertir parafinas lineales en monoolefinas es favorecida por las altas temperaturas y bajas presiones. La posición del doble enlace en las monoolefinas lineales tiene una distribución aleatoria a lo largo de la cadena y con un bajo porcentaje (5%) para la posición alfa. Cuando se incrementa la temperatura, también aumenta el porcentaje de equilibrio en la posición alfa. Pero esto trae desventajas: menor vida útil del catalizador, formación de coque y pobre selectividad.

El rango habitual de temperaturas de trabajo para deshidrogenación está entre 425°C y 525 °C. En la Figura 2.7 se muestra la conversión total de equilibrio de n-decano a 427, 460 y 527 °C y a distintas relaciones molares de H₂/n-decano. Similarmente a como se observó con la deshidrogenación de n-butano, si bien el agregado de hidrógeno en la alimentación desfavorece termodinámicamente las reacciones de deshidrogenación por ser un producto

de las mismas, disminuye la formación de carbón, el cual es un veneno del catalizador; lo que obliga generalmente a adoptar una solución de compromiso.

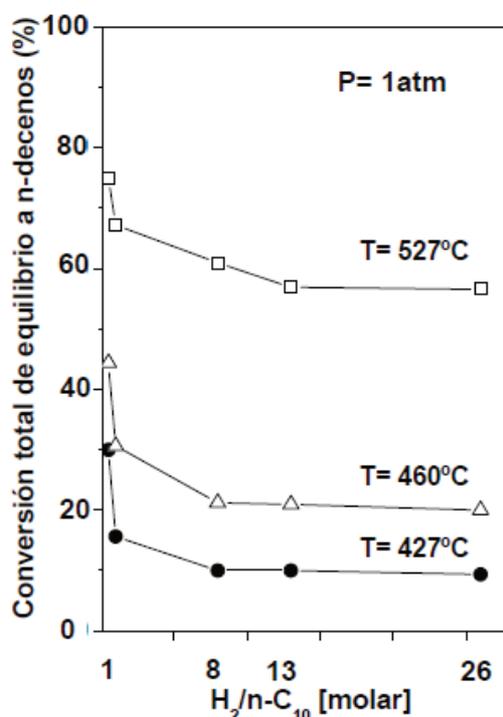


Figura 2.7. Conversión total de equilibrio a n-decenos vs H_2/n -decano

La velocidad espacial líquido hora (LSVH) indica el volumen de carga alimentada al reactor (parafinas de alto peso molecular) por volumen de catalizador en el reactor en una hora. La Figura 2.8 muestra, desde el punto de vista cinético, la selectividad vs velocidad espacial a presión total, relación molar H_2/n -decano y conversión constantes, dicha curva de selectividad a monoolefinas pasa por un máximo. Para bajas velocidades espaciales, se requiere una baja temperatura para mantener la conversión constante. En esas condiciones la reacción de deshidrogenación se acerca a la conversión de equilibrio de las monoolefinas a esa temperatura, pero dado el alto tiempo de residencia, la formación de productos laterales se incrementa con el resultado neto de menor selectividad da monoolefinas. Por otro lado, a altas velocidades espaciales, se requiere más alta temperatura para obtener la misma conversión total. Sin embargo a altas temperaturas la velocidad de las reacciones de craqueo aumenta más rápidamente resultando en una baja selectividad a olefinas [44].

De acuerdo al análisis de estas variables, las reacciones de deshidrogenación de n-decano se llevó a cabo como se describe a continuación.

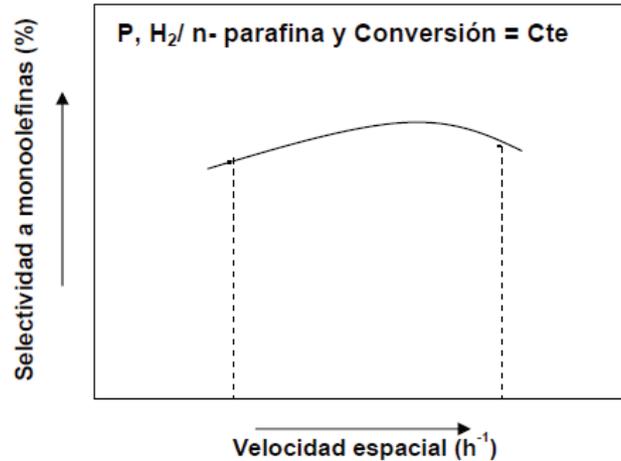


Figura 2.8. Selectividad a decenos vs. Velocidad espacial.

2.6.1 Equipo de flujo continuo de deshidrogenación de n-decano

La reacción se realizó en el equipo mostrado en la Figura 2.9 que se compone de un reactor tubular de cuarzo donde se coloca el catalizador. Este reactor es calentado por un horno eléctrico. La alimentación de la parafina al reactor se hizo con la ayuda de una bomba SAGE Modelo 355. La mezcla reaccionante de n-decano (Merck 99%) e hidrógeno es preparada *in situ* en la proporción deseada a través del uso de controladores de los caudales de gas y de la bomba de inyección del n-decano. Los gases utilizados son de alta pureza ($\geq 99.95\%$). La mezcla H_2/n -decano fue vaporizada antes de ingresar al reactor y luego el efluente gaseoso del reactor es colectado en un condensador. El efluente líquido fue analizado por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Shimadzu GC 2014 con un detector FID, utilizándose una columna capilar CP-Sil PONA CB de 50 m de longitud, 0,2 mm de diámetro y 0,5 μ m de espesor del film. La temperatura de la columna fue de 250 °C. A fin de determinar las conversiones y selectividades, el producto líquido condensado se recogió a los primeros 10 min de la reacción y luego a intervalos de tiempo definidos (cada 15 min) hasta las 2 h de reacción.

Las condiciones operativas fueron las siguientes: $T = 465$ °C; $P = 1$ atm; Caudal de n-decano, $Q_d = 0,24$ ml/min; Caudal de Hidrógeno, $Q_H = 100$ ml/min; Relación molar H_2/n -decano = 4, $LSVH (h^{-1}) = 40$ y masa de catalizador, $m = 0.350$ g. La conversión n-butano fue calculada como la suma de los porcentajes de las áreas cromatográficas de todos los productos de reacción afectada por los factores de respuesta correspondientes, excepto para el H_2 .

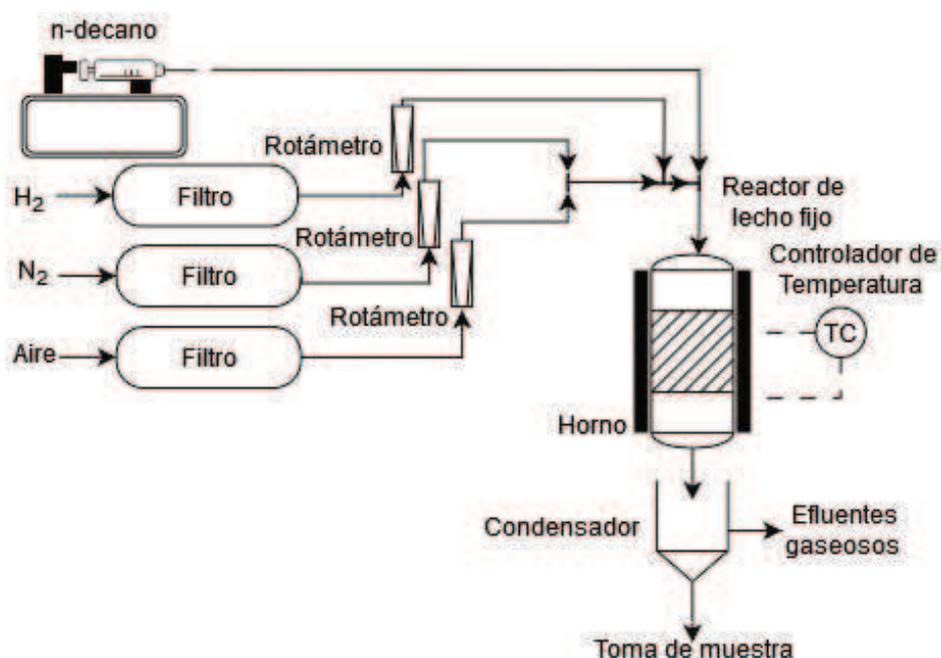


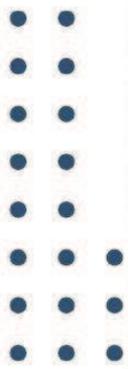
Figura 2.9. Equipo de flujo continuo de deshidrogenación de n-decano.

2.7 Bibliografía

- [1] J. Regalbuto, Catalyst Preparation: Science and Engineering, Taylor & Francis, Hoboken, 2007.
- [2] Y. Sunagawa, K. Yamamoto, H. Takahashi, A. Muramatsu, Catalysis Today 132 (2008) 81–87.
- [3] B.A.T. Mehrabadi, S. Eskandari, U. Khan, R.D. White, J.R. Regalbuto, in: Advances in Catalysis, Elsevier, 2017, pp. 1–35.
- [4] S.A. Bocanegra, A.D. Ballarini, O.A. Scelza, S.R. de Miguel, Materials Chemistry and Physics 111 (2008) 534–541.
- [5] J.P. Stassi, P.D. Zgolicz, S.R. De Miguel, O.A. Scelza, Journal of Catalysis 306 (2013) 11–29.
- [6] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, Carbon 37 (1999) 1379–1389.
- [7] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, H. Honda, Carbon 34 (1996) 279–281.
- [8] Y. Xing, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 19255–19259.
- [9] P.D. Zgolicz, J.P. Stassi, M.J. Yañez, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, Journal of Catalysis 290 (2012) 37–54.
- [10] F. Rodríguez-Reinoso, Carbon 36 (1998) 159–175.

- [11]V.I. Rodríguez, N.S. Veizaga, S.R. de Miguel, J. Electrochem. Soc. 164 (2017) F1524.
- [12]N. Veizaga, J. Fernandez, M. Bruno, O. Scelza, S. De Miguel, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 17910–17920.
- [13]P.S. Liu, G.F. Chen, in: Porous Materials, Elsevier, 2014, pp. 411–492.
- [14]S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319.
- [15]M. De La Guardia, S. Armenta, in: Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier, 2011, pp. 121–156.
- [16]In: Comprehensive Inorganic Chemistry II, Elsevier, 2013, pp. 205–230.
- [17]J. Bedia, J.M. Rosas, J. Márquez, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, Carbon 47 (2009) 286–294.
- [18]U. Zielke, K.J. Hüttinger, W.P. Hoffman, Carbon 34 (1996) 983–998.
- [19]G. De La Puente, J.J. Pis, J.A. Menéndez, P. Grange, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 43 (1997) 125–138.
- [20]D.M. Nevskaya, A. Santianes, V. Muñoz, A. Guerrero-Ruiz, Carbon 37 (1999) 1065–1074.
- [21]B. Marchon, Carrazza, J, Heinemann, H, (n.d.).
- [22]C. Moreno-castilla, F. Carrasco-marín, F.J. Maldonado-hódar, J. Rivera-utrilla, Carbon 36 (1998) 145–151.
- [23]B. Marchon, W.T. Tysoe, J. Carrazza, (n.d.).
- [24]J.-H. Zhou, Z.-J. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y.-C. Dai, W.-K. Yuan, Carbon 45 (2007) 785–796.
- [25]S.S. Barton, M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald, Langmuir 13 (1997) 1332–1336.
- [26]Y. Otake, R.G. Jenkins, Carbon 31 (1993) 109–121.
- [27]Q.-L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, Energy Fuels 8 (1994) 714–718.
- [28]C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-García, J.P. Joly, I. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marin, J. Rivera-Utrilla, Langmuir 11 (1995) 4386–4392.
- [29]N. Li, X. Ma, Q. Zha, K. Kim, Y. Chen, C. Song, Carbon 49 (2011) 5002–5013.
- [30]In: Encyclopedia of Physical Science and Technology, Elsevier, 2003, pp. 459–496.
- [31]Raman Spectroscopy 6 (2016).
- [32]S.A. Chernyak, A.S. Ivanov, K.I. Maslakov, A.V. Egorov, Z. Shen, S.S. Saviolov, V.V. Lunin, Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 2276–2285.
- [33]In: Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1993, pp. 401–417.
- [34]J. Zhao, Z. Liu, D. Sun, Journal of Catalysis 227 (2004) 297–303.

- [35] R.L. Johnston, in: *Frontiers of Nanoscience*, Elsevier, 2012, pp. 1–42.
- [36] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, S.M. Roopan, in: *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, Elsevier, 2019, pp. 303–319.
- [37] M. Boudart, *Advances in Catalysis* 20 (1969) 153–166.
- [38] J. Vanschaik, *Journal of Catalysis* 38 (1975) 273–282.
- [39] G.A. Somorjai, in: *Advances in Catalysis*, Elsevier, 1977, pp. 1–68.
- [40] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401.
- [41] S.A. Bocanegra, A.A. Castro, A. Guerrero-Ruíz, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 161–166.
- [42] R.A. Comelli, S.A. Canavese, C.A. Querini, N.S. Fígoli, *Applied Catalysis A: General* 182 (1999) 275–283.
- [43] F.E. Frey, W.F. Huppke, *Ind. Eng. Chem.* 25 (1933) 54–59.
- [44] J.J.H.B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B.M. Weckhuysen, *Chemical Reviews* 114 (2014) 10613–10653.



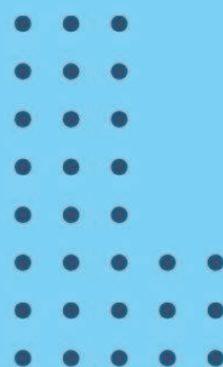
Paisaje
Óleo sobre tela
30x50 cm
2015

Carlos Ramos



CAPÍTULO III

**Evaluación de
catalizadores
monometálicos de Pt en
la deshidrogenación de
n-butano**



Capítulo III: Evaluación de catalizadores monometálicos de Pt en la deshidrogenación de n-butano

RESUMEN

En esta sección, se prepararon catalizadores monometálicos de Pt soportados en materiales carbonosos (CNP y CV) mediante el método de impregnación convencional. Como referencia, también se sintetizaron catalizadores con soportes óxidos tradicionales (γ -Al₂O₃ y MgAl₂O₄). Inesperadamente, se obtuvieron tamaños de nanopartículas metálicas de Pt similares (diámetros promedios de aproximadamente 1,8 a 2 nm para materiales oxídicos y carbonosos, respectivamente) utilizando diferentes cargas de Pt (0,3, 0,5 y 5% en peso). Además, se prepararon catalizadores monometálicos soportados sobre CNP mediante el método de reducción en fase líquida usando dos agentes reductores (NaBH₄ y ácido fórmico) obteniéndose tamaños de partículas mayores. Los resultados de la caracterización indican diferentes características electrónicas y estructurales de los distintos catalizadores preparados, lo que implica que tanto la carga de Pt como el método de preparación afecta la formación de la fase metálica catalítica. En cuanto a la reacción de deshidrogenación de n-butano, los catalizadores de Pt con menor carga de cada serie mostraron las mayores selectividades hacia las olefinas. A su vez, los catalizadores de Pt soportados CNP y CV mostraron mayor rendimiento y selectividad hacia los butenos en comparación con γ -Al₂O₃ y MgAl₂O₄. Relacionado a una mayor densidad electrónica en los sitios de Pt en soportados en CNP y CV y una menor cantidad de sitios coordinativamente insaturados en los catalizadores con baja carga. A cargas bajas de Pt, las nanopartículas soportadas por CNP podrían confinarse en los defectos en la estructura de nanotubo como aglomerados cristalinos de átomos con pocas capas incompletas formando irregularidades como escalones separados por planos o como una monocapa con muy pocas nanoestructuras de átomos aislados absorbidos sobre la superficie o simplemente como un grupo de átomos, creando de esta manera sitios activos de Pt que favorecen la reacción de deshidrogenación sobre las reacciones secundarias.

3.1. Introducción

En el Capítulo I se destacó, a través de la revisión bibliográfica, la relevancia de la reacción de deshidrogenación de butano como una ruta prometedora para la producción de olefinas. En línea con esta perspectiva, en los últimos años la creciente demanda de olefinas ha impulsado el rápido desarrollo de tecnologías de deshidrogenación en procesos industriales como la deshidrogenación catalítica directa no-oxidativa de alcanos livianos y pesados a alquenos [1–6]. Esta temática constituye el eje central que motivó el desarrollo de la presente tesis. Entre los objetivos específicos, se planteó el estudio y diseño de catalizadores para la deshidrogenación de alcanos livianos, seleccionándose al n-butano como modelo representativo de parafina liviana. Cabe mencionar que los productos de la deshidrogenación de butano, los butenos (n-buteno, butadieno e isobutileno), son uno de los principales componentes de la petroquímica; los cuales forman parte de la materia prima para la obtención de productos químicos tales como solventes, aditivos de combustibles, polímeros, entre otros [3,7–12].

Un objetivo importante en la preparación de catalizadores es alcanzar la mayor eficiencia posible utilizando la menor carga metálica, lo cual resulta fundamental desde el punto de vista económico. No obstante, cargas bajas de metal suelen comprometer la selectividad hacia olefinas, por lo que es necesario encontrar un equilibrio adecuado entre actividad, selectividad y costo. Según la bibliografía, en catalizadores tradicionales soportados sobre óxidos metálicos se han estudiado principalmente cargas metálicas inferiores al 1% en peso. En cambio, los pocos estudios disponibles sobre catalizadores soportados en materiales carbonosos reportan mayoritariamente cargas superiores al 1% en peso. En función de esto, se seleccionaron para esta tesis dos cargas menores al 1% y una superior al 1% en peso, empleando el método de impregnación convencional, reconocido por favorecer una buena dispersión y una interacción adecuada entre las partículas metálicas y el soporte. Adicionalmente, y solo con fines comparativos, se prepararon algunos catalizadores mediante el método de reducción en fase líquida, conocido por generar partículas de mayor tamaño y menor dispersión.

Un punto clave en el desarrollo de catalizadores para promover un proceso de deshidrogenación altamente eficiente es el tamaño de las partículas metálicas [13–18]. Varias razones explican esta aseveración: el tamaño de partícula determina (i) el número de átomos activos superficiales para una carga metálica determinada, (ii) las propiedades electrónicas de la fase metálica y (iii) las propiedades estructurales de la superficie activa. En relación a la superficie de los átomos activos, es lógico pensar que se obtendrán menores tamaños de partícula, mayor cantidad de átomos expuestos, y mayores dispersiones con bajas cargas metálicas, factor positivo en el diseño de un catalizador por razones económicas. Por otro lado, cabe señalar que las propiedades electrónicas están referidas a la cantidad de átomos metálicos empaquetados y enlaces metálicos en la partícula cristalina, y la estructura metálica superficial (o geometría de la superficie activa) se refiere a la forma de la partícula [16,17,19–22]. Las características electrónicas y estructurales de la superficie metálica también son importantes para el desarrollo adecuado de una superficie catalítica activa porque estos factores determinan, a su vez, las propiedades de los sitios activos para una reacción determinada [16,17,23,24]. Sin embargo, los efectos geométricos y electrónicos para una partícula dada no pueden separarse como parámetros independientes ya que el aumento del tamaño de las partículas metálicas da como resultado un aumento del ancho de banda de los electrones involucrado en el enlace metálico, y con ello de la densidad electrónica de los átomos así como cambios en la naturaleza de los planos expuestos y la topología de los sitios superficiales [16]. Asimismo, la cantidad de átomos en la superficie, vistos como sitios metálicos coordinativamente insaturados y saturados, cambia con el tamaño de la partícula,

lo que también evidencia diferentes propiedades electrónicas para estos tipos de sitios [16,25,26].

Así, la investigación sobre la preparación de nanopartículas para aplicaciones catalíticas ha recibido intensa atención en las últimas décadas debido a la importancia de las propiedades mencionadas anteriormente; siendo el efecto del tamaño de partícula uno de los principales parámetros estudiados sobre el rendimiento catalítico [18,25,27–30]. Paralelamente, también se ha descrito en la bibliografía, aunque en menor proporción, la influencia de la estructura superficial de una partícula metálica sobre sus propiedades catalíticas [19,25,31–33]. Dado que la actividad catalítica de las nanopartículas metálicas generalmente está ligada tanto al tamaño de las partículas así como a la fracción de sitios metálicos en la superficie, así como a su posición en esquinas, bordes y planos, el efecto de la estructura de la superficie se ha relacionado con el llamado "efecto de tamaño de partícula" [16,17,19]. De esta manera, varios estudios han revelado que un importante número de reacciones dependen en gran medida del tamaño de partícula, mientras que otras son independientes del tamaño de partícula. Además, el concepto general de sensibilidad a la estructura, informado por Boudart en 1969, surge dependiendo de si la estructura metálica afecta la velocidad de reacción por átomo de metal activo [34]. Dado que la estructura está ligada al tamaño de las partículas, las reacciones se clasificaron en consecuencia como sensibles o insensibles a la estructura [26,34].

Hay al menos dos razones por las que estos conceptos acerca de la estructura de sitios activos superficiales ligada al tamaño de partícula se han mantenido históricamente durante décadas. En primer lugar, la estructura de una partícula como fracción de los sitios metálicos de la superficie, así como átomos metálicos en esquinas, bordes y planos, se puede estimar para un determinado tamaño de partícula cristalina utilizando un modelo de nanocristales [25,35,36]. En segundo lugar, hoy en día es más estudiado el efecto del tamaño de las nanopartículas metálicas sobre la actividad catalítica, que la influencia de la forma o la superficie de la estructura metálica, dado que el control del tamaño es más fácil de lograr que el control de la estructura [19]. Por ejemplo, teniendo en cuenta el radio atómico de Pt y utilizando un modelo de nanocristales de Pt como partícula cuboctaédrica, se puede estimar la dependencia de la fracción de sitios superficiales de Pt del tamaño de las partículas de Pt [26,33,35,36]. Murata y col. [25], utilizaron datos de estas estimaciones para representar la fracción de sitios superficiales de Pt frente al tamaño del nanocristal, mostrando así que la fracción de átomos ubicados en superficies planas características de Pt (111) y Pt (100) en la nanopartícula de Pt aumenta con el aumento del tamaño del cristal y que la fracción de átomos de Pt ubicados en bordes y esquinas es mayor a medida que el tamaño disminuye. Es decir, considerando una partícula modelo cristalina teórica, la estructura de la fase

metálica será única en relación a la fracción de sitios metálicos como esquinas, bordes y planos, para un tamaño de partícula y forma cristalina determinados (i.e. cúbica, octaedro, cuboctaedro). Teóricamente el tamaño de partícula trae implícito la geometría de la superficie o morfología de la nanopartícula. También, según este análisis, un tamaño de 2 nm parece ser crítico: para las nanopartículas de Pt de más de 2 nm de tamaño, se encontró que los planos (o superficies planas) eran dominantes, mientras que las nanopartículas de Pt de menos de 2 nm de tamaño presentaban una gran cantidad de esquinas y bordes. Cabe señalar que el valor de 2 nm parece coincidir con el rango de valores del tamaño de partícula, que se informa como la transición entre *clusters* y nanopartículas [16,33,37,38]. A medida que disminuye el tamaño de las partículas metálicas, la banda de valencia continua del metal másico comienza a separarse en un estado discreto, perdiendo así los verdaderos enlaces metálicos [33].

Por otro lado, Somorjai en 1977 informó que el carácter estructuralmente sensible de una reacción dada está relacionado con el carácter estructuralmente sensible del enlace químico formado entre los reactivos y la superficie catalítica [26]. Sin embargo, dado que la fuerza de unión se ve afectada por la estructura superficial local, la concentración relativa átomos en bordes, esquinas, planos y en otras estructuras tales como escalones, pliegues, vacancias, provenientes de imperfecciones en superficies de cristales es muy importante para la actividad catalítica. Al mismo tiempo, este punto de vista concuerda con el efecto conjunto propuesto por Sachtler en 1981, mediante el cual un conjunto de átomos superficiales es esencial para la adsorción de reactivos y las posteriores transformaciones catalíticas [39]. Por lo tanto, la exposición preferencial de ciertas facetas o planos de una nanopartícula metálica podría aumentar la velocidad de reacción, cambiar las rutas de reacción o también mejorar la selectividad y el rendimiento de los productos deseados, ya que los diferentes tipos de átomos (sitio activos) en un cristal podrían tener diferentes características de adsorción y reacción.

Cabe recordar que según los conceptos inicialmente introducidos por Boudart en 1969 el carácter estructuralmente sensible o insensible de una reacción está ligado al efecto del tamaño ya que idealmente existe una estructura única con átomo en bordes, esquinas y planos para una nanopartícula modelo con un tamaño determinado [34]. No obstante, la superficie de las nanopartículas metálicas catalíticas dispersas en un determinado soporte es imperfecta, es decir, la superficie no es homogénea y está compuesta de átomos que tienen distintos ambientes y distinto número de átomos vecinos. En relación a esas características reales de nanopartículas cristalinas soportadas, Somorjai en 1977 propuso un modelo de una superficie sólida heterogénea con diferentes sitios superficiales distinguibles por el número de átomos vecinos. Estos sitios pueden verse representados en la Figura 3.1. Somorjai utilizó monocristales metálicos de Pt no soportados en sus estudios de reacciones con diferentes

sitios activos catalíticos [26] y por corte de esos cristales en varias direcciones cristalográficas obtuvo muestras con distintas concentraciones de átomos en planos, escalones y pliegues e asemejaban las estructuras en cristales imperfectos. Obtuvo cristales con planos lisos de bajo índice de Miller (111), (100), (110), con alta densidad atómica superficial y alto número de coordinación, y por otro lado cristales con planos de alto índice de Miller y bajo número de coordinación, como (557) y (679), que muestran alta densidad de escalones periódicos y de pliegues en escalones periódicos, respectivamente.

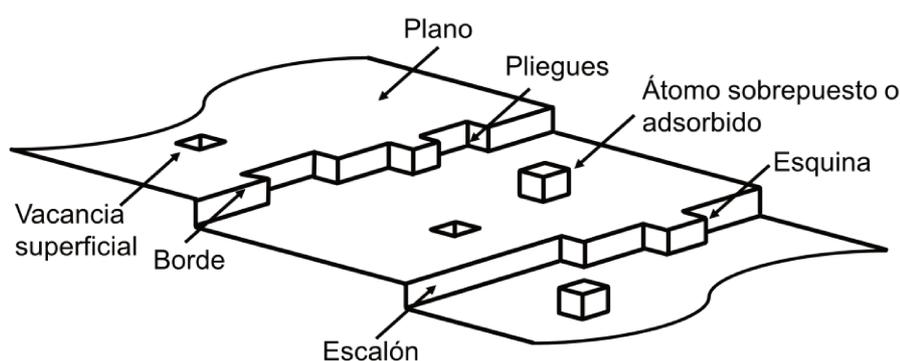


Figura 3.1. Modelo de una superficie sólida heterogénea que representa diferentes sitios de la superficie

En relación a los anteriores conceptos, debería mencionarse también que a medida que el tamaño de las partículas disminuye, las nanopartículas catalíticas soportadas pierden sus disposiciones atómicas regulares y exhiben disposiciones atómicas desordenadas [25,26,32,40]. Estos arreglos atómicos desordenados podrían incluir una mayor o menor cantidad de escalones, pliegues, esquinas y bordes que aquellas nanopartículas con un arreglo ideal en la estructura cristalina. Además, las superficies imperfectas podrían incluir otras disposiciones de átomos como átomos sobrepuestos o adsorbidos sobre planos y escalones, o vacancias en escalones y planos [26]. Entonces, estos arreglos atómicos desordenados no solo representarían un sistema complejo de facetas y entrelazamiento de átomos, sino también una cantidad distinta de sitios coordinativamente saturados e insaturados en la superficie de las partículas metálicas soportadas [25,41]. En este sentido, ninguna base teórica indica que estas disposiciones en nanopartículas catalíticas imperfectas soportadas deban ser iguales para un mismo tamaño de partícula. Sin embargo, para un mismo tamaño de partícula, una abundancia relativa de átomos coordinativamente saturados e insaturados en la estructura superficial local podría lograrse mediante diferentes métodos de preparación o usando diferentes cargas metálicas, por ejemplo. Es conocido que nanocristales generados en fase líquida y precipitados sobre un soporte tienden a ser de mayor tamaño y con menos imperfecciones que aquellos obtenidos por el método de impregnación convencional [42]. Además de esto, el material utilizado para soportar las

nanopartículas podría afectar la estructura geométrica y electrónica y cambiar las propiedades a través de interacciones metal-soporte [23,24]. Así, varios trabajos han estudiado la estructura de la fase metálica con diferentes tamaños de partícula, pero prácticamente no hay trabajos que estudien específicamente el efecto de la estructura de la fase metálica considerando sólo un determinado tamaño de partícula, y menos aún que estudien el efecto del soporte del catalizador utilizando materiales con diferentes propiedades. Adicionalmente, los soportes de carbono apenas se han estudiado para preparar catalizadores para reacciones de deshidrogenación [8,12,43,44].

Como ya se mencionó, en relación a la reacción de deshidrogenación de n-butano, bajo condiciones de altas temperaturas a la cual se lleva a cabo, los sistemas catalíticos basados principalmente en catalizadores monometálicos conducen a reacciones indeseables, como la formación de productos livianos de craqueo e isomerización y depósitos de coque, siendo los productos de estas reacciones responsables tanto de la pérdida de selectividad como de actividad de los catalizadores [2,4,5,43,45]. En este punto, es importante resaltar que la reacción de deshidrogenación se considera una reacción insensible a la estructura, mientras que las reacciones de hidrogenólisis (o craqueo) y formación de coque son sensibles a la estructura. En consecuencia, esto crea una interesante situación de compromiso con respecto a la carga del catalizador a utilizar, ya que, en general, se ha visto que un tamaño de partícula pequeño (esperado a bajas cargas) sería perjudicial para la selectividad de la reacción debido a la mayor cantidad de átomos metálicos coordinativamente insaturados que teóricamente esas partículas pequeñas conllevan frente a otras de mayor tamaño, los cuales han demostrado promover reacciones lateral tales como hidrogenólisis y formación de coque [26].

Teniendo en cuenta todo lo mencionado anteriormente, el presente capítulo tuvo como objetivos principales la preparación de catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre materiales carbonosos, específicamente nanotubos de carbono purificados (CNP) y carbón Vulcan (CV), con distintas cargas metálicas, con el fin de evaluarlos en la reacción de deshidrogenación directa no oxidativa de n-butano a n-butenos. Asimismo, se prepararon catalizadores análogos soportados sobre óxidos metálicos, como alúmina comercial y espinela de magnesio sintetizada por coprecipitación, con el propósito de comparar su desempeño catalítico con los catalizadores basados en soportes carbonosos. Todos los catalizadores y soportes fueron caracterizados mediante diversas técnicas físico-químicas para estudiar su composición, morfología, tamaño de partícula, y propiedades geométricas y electrónicas de la fase metálica. Finalmente, se buscó establecer correlaciones entre las propiedades estructurales de los soportes, las características fisicoquímicas de los

catalizadores y su comportamiento catalítico, con el fin de comprender en profundidad los factores que influyen en la actividad y selectividad en la deshidrogenación de n-butano.

3.2. Muestras utilizadas

En la Tabla 3.1 y Tabla 3.2 se resumen los soportes y catalizadores usados en esta sección del trabajo de investigación. Los métodos de preparación fueron descritos en el Capítulo II:

Tabla 3.1. Soportes usados en la evaluación de catalizadores monometálicos.

Soporte	Descripción
CN	Nanotubos de carbono
CNP	Nanotubos de carbono purificados
CV	Carbón Vulcan
Al ₂ O ₃	γ-alúmina
MgAl ₂ O ₄	Espinela de Mg

Tabla 3.2. Catalizadores monometálicos usados en la deshidrogenación de n-butano.

Catalizadores	Método de preparación
XPt/CNP	Impregnación convencional
XPt/CV	
XPt/Al ₂ O ₃	
XPt/MgAl ₂ O ₄	
5Pt/CNP-BH	Reducción en fase líquida con NaBH ₄
5Pt/CNP-AF	Reducción en fase líquida con ácido fórmico

X: 0,3, 0,5 o 5 % en peso

3.3. Caracterización de las muestras

3.3.1. Microscopía electrónica de barrido de rayos X con energía dispersiva (SEM-EDX) y Espectroscopia de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

El análisis químico elemental obtenido por SEM-EDX e ICP-OES de las impurezas presentes en los soportes carbonosos CN, CNP y CV se muestran en la Tabla 3.3. Los resultados muestran que los nanotubos de carbono sin purificar (CN) contienen una cantidad considerable de impurezas, especialmente en términos de metales como el hierro (2,8% p/p)

y el aluminio (2,0% p/p). Estas impurezas metálicas suelen estar asociadas a los catalizadores utilizados en la síntesis de estos materiales [46]. En contraste, los nanotubos de carbono purificados (CNP) muestran una reducción notable en el contenido de estas impurezas, con niveles de hierro y aluminio disminuyendo a 0,2% p/p y 0,01% p/p, respectivamente. Esto indica que el proceso de purificación es bastante efectivo en la eliminación de metales no deseados. En el caso del carbón vulcan (CV), las impurezas metálicas son mucho menores.

Por otro lado, el análisis muestra que el contenido de cloro es considerablemente alto en CN (0,9% p/p), probablemente debido a la presencia de residuos de reactivos utilizados en la síntesis de los nanotubos. En CNP, el cloro se reduce a 0,2% p/p, pero no es completamente eliminado. En cuanto a otras impurezas, como el silicio, también se observa una reducción significativa en CNP (0,01% p/p) en comparación con CN (0,3% p/p), lo que refuerza la efectividad del proceso de purificación. En CV, el contenido de silicio es ligeramente mayor (0,07% p/p) que en CNP, pero sigue siendo bajo en términos generales.

El contenido de azufre varió entre los soportes analizados. El soporte CN presentó 0,1 % p/p de S, mientras que en CNP, tras el tratamiento de purificación, se redujo a 0,004 % p/p, evidenciando la efectividad del tratamiento para eliminar impurezas heteroatómicas. En cambio, el soporte CV mostró un valor más elevado (0,2 % p/p), probablemente debido a residuos del proceso industrial de síntesis. Estos resultados son relevantes desde el punto de vista catalítico, ya que el azufre puede envenenar los sitios activos metálicos, afectando la actividad y selectividad de los catalizadores.

Otros elementos, como el calcio, el magnesio, el potasio, el zinc, el cromo y el níquel, están presentes en cantidades mucho más pequeñas y varían entre los tres soportes. El zinc y el magnesio, por ejemplo, se detectan solo en CV, mientras que el níquel y el cromo aparecen en pequeñas cantidades en CNP. Esto indica que, a pesar de la purificación, ciertos residuos metálicos pueden permanecer en pequeñas proporciones en los nanotubos.

Finalmente, al considerar el total de impurezas, CN tiene un contenido total del 6,1% p/p, significativamente mayor que CNP (0,5% p/p) y CV (0,5% p/p). Esto confirma que el proceso de purificación es esencial para reducir las impurezas en los nanotubos de carbono. Cabe destacar que, a diferencia del CN, el soporte CV no fue sometido a un tratamiento de purificación previo. A pesar de ello, su contenido total de impurezas es comparable al del CNP purificado, lo que sugiere que no fue necesario un tratamiento adicional para su empleo como soporte catalítico.

Tabla 3.3. Análisis químico elemental por SEM-EDX e ICP-OES de las impurezas presentes en los soportes carbonosos CN, CNP y CV, en % p/p

Impurezas	CN	CNP	CV
Fe	2,8	0,2	0,005
Al	2,0	0,01	0,01
Cl	0,9	0,2	n.m.
Si	0,3	0,01	0,07
S	0,1	0,004	0,2
Ca	0,05	0,003	0,05
Mg	n.m.	n.m.	0,01
K	n.m.	0,001	0,005
Zn	n.m.	n.m.	0,05
Cr	n.m.	0,003	n.m.
Ni	n.m.	0,002	n.m.
Total	6,1	0,5	0,5

n.m.: no medible

3.3.2. Superficie específica (BET), volumen de poro y punto isoeléctrico

La Tabla 3.4 muestra las características texturales de los soportes. Los resultados indican que todos los soportes tienen áreas razonablemente altas para dispersar nanopartículas metálicas en el rango de carga estudiado (0,3 a 5 % en peso). Los soportes de nanotubos de carbono y carbón Vulcan son materiales de carbono nanoestructurados de tipo grafitico. Ambos materiales tienen una estructura mesoporosa debido a las excepcionales propiedades de las capas concéntricas de grafito [47–49]. Los nanotubos exhiben una estructura de tubos concéntricos anidados, que evidencian una alta relación de parámetro longitud-diámetro y les proporcionan una alta superficie externa para depositar nanopartículas metálicas [50,51]. El carbón Vulcan es un negro de carbón granulado de tipo grafito pero con una nanoestructura de capas concéntricas tipo cebolla que también les confieren una gran superficie externa [43,52]. Cabe señalar que ambas estructuras podrían ser imperfectas en la superficie, lo que provocaría la aparición de defectos así como sitios π -básicos (o sitios con átomos insaturados) y sitios con átomos de carbono unidos a átomos de oxígeno (formando grupos superficiales oxigenados), que podrían servir para anclar nanopartículas metálicas [23,53,54]. Al comparar los valores de S_{BET} para los soportes de CN y CNP, se puede concluir que el tratamiento de purificación conduce a una disminución de los valores de S_{BET} y V_p . Se ha reportado en la literatura que el tratamiento con ácidos produce dos efectos combinados en

los nanotubos de carbono: (i) la disminución del área superficial debido a la destrucción de las paredes de los microporos y de los nanotubos, y (ii) la apertura de las puntas con Fe (el cual constituye una de las impurezas) en CN, lo que contribuiría a aumentar el área superficial. Por lo tanto, esta contraposición entre ambos efectos conduce a una pequeña o ligera disminución del área de los nanotubos de carbono [55].

Tabla 3.4. Propiedades texturales y punto isoeléctrico de los soportes

Soporte	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	PI
Al ₂ O ₃	180	0,50	7,8
MgAl ₂ O ₄	108	0,33	8,6
CN	211	0,46	4,6
CNP	179	0,39	4,7
CV	240	0,36	7,4

La Tabla 3.4 también muestra que hay áreas adecuadas para que los soportes de óxidos metálicos depositen nanopartículas metálicas en el rango de cargas de Pt estudiadas [45,56]. γ -Al₂O₃ y MgAl₂O₄ son materiales bien conocidos como soportes catalíticos para reacciones de deshidrogenación. Presentan arreglos regulares y fases cristalográficas bien definidas [57–59]. Además, la γ -Al₂O₃ es un material de características ácidas mientras que el MgAl₂O₄ es un soporte de carácter neutro (como se evidencia en la Sección 3.3.4).

La Tabla 3.4 también muestra los valores del punto isoeléctrico de los soportes. Los resultados revelan un carácter más ácido del CNP que del CV. Sin embargo, a pesar de las características neutras del soporte CV, este soporte muestra un comportamiento anfótero y muestra una buena adsorción del metal durante la etapa de impregnación. Dado que la acidez depende de la cantidad y el tipo de grupos oxigenados de ácidos superficiales, estos resultados también pueden evidenciarse mediante experimentos de Desorción a Temperatura Programada.

3.3.3. Desorción a Temperatura Programada (TPD)

Los grupos oxigenados de la superficie se descomponen por calentamiento y pueden desorberse como CO₂ a bajas temperaturas a partir de grupos ácidos fuertes y como CO a altas temperaturas a partir de grupos ácidos débiles [47,48,60]. En este sentido, los grupos carboxílicos y anhídridos se consideran grupos ácidos fuertes mientras que los grupos lactona, fenol y carbonilo se consideran grupos ácidos débiles [60]. La Figura 3.2 muestra la cantidad de CO y CO₂ desorbidos en función de la temperatura de los soportes carbonosos.

Se puede observar que los nanotubos de carbono antes de ser purificados desorben una pequeña cantidad de grupos ácidos débiles, y tras la purificación, este soporte adicionalmente desorbe una mayor cantidad de ácidos débiles y, adicionalmente, una pequeña cantidad de grupos ácidos fuertes. Por su lado, la muestra CV no desorbe grupos superficiales oxigenados en el rango de temperatura estudiado.

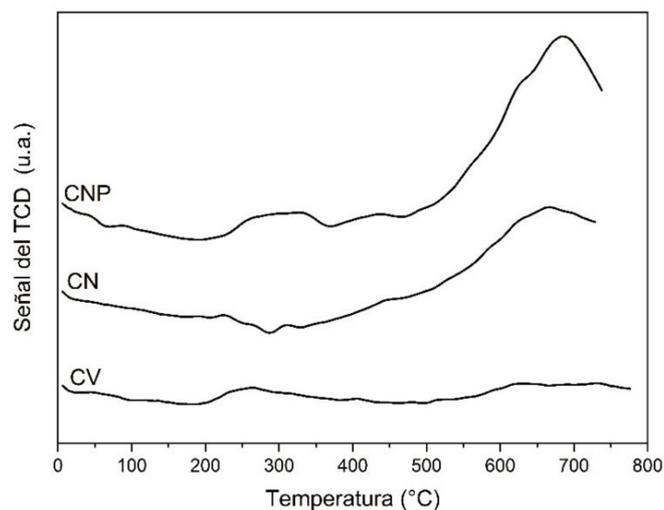


Figura 3.2. Perfiles de TPD de las muestras carbonosas.

La estructura adecuada de los nanotubos de carbono con una alta relación longitud-diámetro evidenciaría una posible formación de un mayor número de defectos en la superficie y una formación más fácil de grupos oxigenados (fuertes o débiles) en sitios insaturados que el carbón Vulcan. Conjuntamente, la propia estructura secundaria del carbón Vulcan como agregados esféricos se mantiene mediante ciertos grupos de heteroátomos colocados en el perímetro de cada capa basal, siendo estos grupos poco ácidos ya que permiten la estabilización de los agregados [48]. Más específicamente, la falta de desorción de grupos superficiales oxigenados a partir de los ensayos de TPD estaría indicando la presencia de fuertes grupos básicos los cuales podrían desorber a más alta temperatura que aquellas alcanzadas en los ensayos. De manera que, los grupos superficiales ácidos fuertes podrían contribuir a la acidez del CNP, mientras que los grupos oxigenados en los bordes de la estructura del plano basal del carbono Vulcan contribuyen a su carácter neutro.

3.3.4. Conversión de 2-propanol

Las características ácido-base de los soportes de óxidos metálicos se pueden evidenciar a partir de la prueba de reacción de deshidratación con 2-propanol. La Figura 3.3 muestra la conversión por deshidratación de 2-propanol en función del tiempo de reacción para soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y MgAl_2O_4 , considerando la conversión como una medida del carácter ácido total

del soporte. Se puede observar que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene un carácter ácido mayor que el MgAl_2O_4 como era de esperar. En este sentido, Al-Daous y col. [61] estudiaron el efecto de la adición de Mg a Al_2O_3 mediante la conversión de 2-propanol, obteniendo que la adición del Mg disminuye la conversión de 2-propanol indicando una menor acidez del soporte.

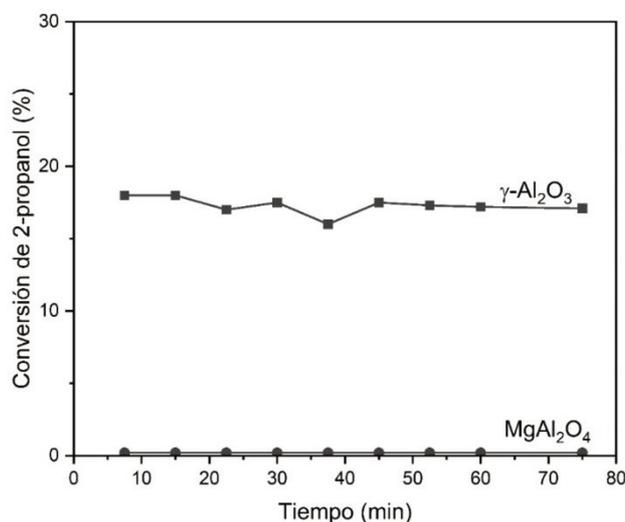


Figura 3.3. Conversión de 2-propanol para los soportes de óxidos metálicos.

Por otro lado, en cuanto a los sitios en óxidos no-reducibles (que pueden actuar como sitios de anclaje de partículas metálicas catalíticas), se supone que ocurre en el catión expuesto del óxido. En el caso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se propuso un modelo de unión en el que los sitios Al^{3+} pentacoordinados (sitios ácidos de Lewis) en la superficie interactúan fuertemente con especies de Pt o PtO [62,63]. Estos sitios no estarían presentes en el MgAl_2O_4 . No obstante, parece que los cationes del óxido constituyen los probables sitios de unión de los metales catalíticos, ya que estos sitios se encuentran en abundancia y de forma regular en las estructuras del óxido. Se ha postulado que estos sitios podrían producir importantes interacciones metal-soporte [23,25,62,64]. A partir de los resultados del TPR (Sección 3.3.6) se puede obtener más información sobre la naturaleza del soporte y la interacción metal-soporte.

3.3.5. Espectroscopía Raman

Se obtuvieron espectros Raman de los catalizadores soportados sobre carbones ya que esta técnica es altamente sensible a las características estructurales y químicas de los catalizadores, los resultados se utilizaron para caracterizar los materiales basados en carbono y el anclaje de partículas de Pt al soporte [65,66]. La Figura 3.4 muestra los espectros Raman obtenidos para los soportes y catalizadores basados en CNP y CV. Se pueden observar en estos espectros las bandas características, D y G, obtenidas para muestras de

carbón tipo grafitico. La banda D en $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$ se debe a la estructura de carbón desordenada con defectos e hibridación sp^3 , mientras que la banda G observada en $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ se debe a los enlaces C=C en la estructura de átomos de carbonos con hibridación sp^2 , que corresponde a un modo vibratorio intrínseco de la red que genera la estructura perfecta del grafito.

Asimismo, en la Figura 3.4 (a), además de los dos picos que representan las bandas D (llamada defecto) y G (llamada grafito), la banda D' también se observó como un hombro de la banda G alrededor de 1610 cm^{-1} , lo que lleva a una banda G ensanchada. Al igual que la banda D, la banda D' también está asociada con dominios reticulares y está relacionada con el grado de desorden y defectos. Sin embargo, la banda D está asociada con un modo de vibración correspondiente a defectos y desorden en los bordes de las capas de grafeno de la red, mientras que la banda D' está relacionada a defectos y desorden en las capas de grafeno de la superficie de la red de anillos [65,67–69].

Las Figura 3.4 (a) y (b) muestran los espectros Raman de 0,3Pt/CNP y 0,3Pt/CV, respectivamente, antes y después de la etapa de reducción. Se puede ver en la Figura 3.4 (a) que los picos de las bandas D y G de las muestras con Pt se desplazan a números de onda más altos. Esto podría estar asociado a la existencia de fuertes interacciones e incluso enlaces entre el soporte y el Pt [65,69,70]. En consecuencia, el corrimiento hacia números de onda más altos en los espectros de 0,3Pt/CNP podría estar relacionado con un fuerte enlace entre los defectos de los nanotubos de carbono y los átomos de Pt. Además, los átomos de Pt no sólo podrían formar enlaces con grupos oxigenados de la superficie sino también saturar los sitios con defectos; es decir, la deposición de átomos de Pt podría saturar una vacancia. En este último caso, el Pt podría enlazarse al sitios vacante completando el anillo hexagonal y al ser estabilizado por los átomos de carbón adyacentes a la vacancia, podría alterar los modos vibracionales [71]. En acuerdo con esta posibilidad, la intensidad de la banda D' aumentó ligeramente (el área relativa aumentó aproximadamente un 5%). También se puede observar que 0,3Pt/CNP presenta un hombro adicional en la banda D centrado alrededor de 1310 cm^{-1} . Este hombro fue asignado como una banda correspondiente a un defecto no homogéneo asociado a sólidos con impurezas como iones [72]. Por lo tanto, esto podría estar relacionado con la deposición de especies iónicas precursoras depositadas en los nanotubos antes de la reducción. Así, en los espectros de la muestra 0,3Pt/CNP-red, el hombro a aproximadamente 1310 cm^{-1} está ausente, como se esperaba de la reducción del complejo precursor de Pt. A pesar de esto, el hombro a 1610 cm^{-1} permanece presente. Esto, junto con el corrimiento a mayores números de onda de las bandas D y G, puede explicarse por el hecho de que los átomos de Pt que saturaron los sitios de defectos permanecen anclados a la superficie de los nanotubos de carbono y podrían servir como semillas que permitan el

crecimiento de nanopartículas metálicas o simplemente permitiendo la agrupación de una cierta cantidad de átomos de Pt.

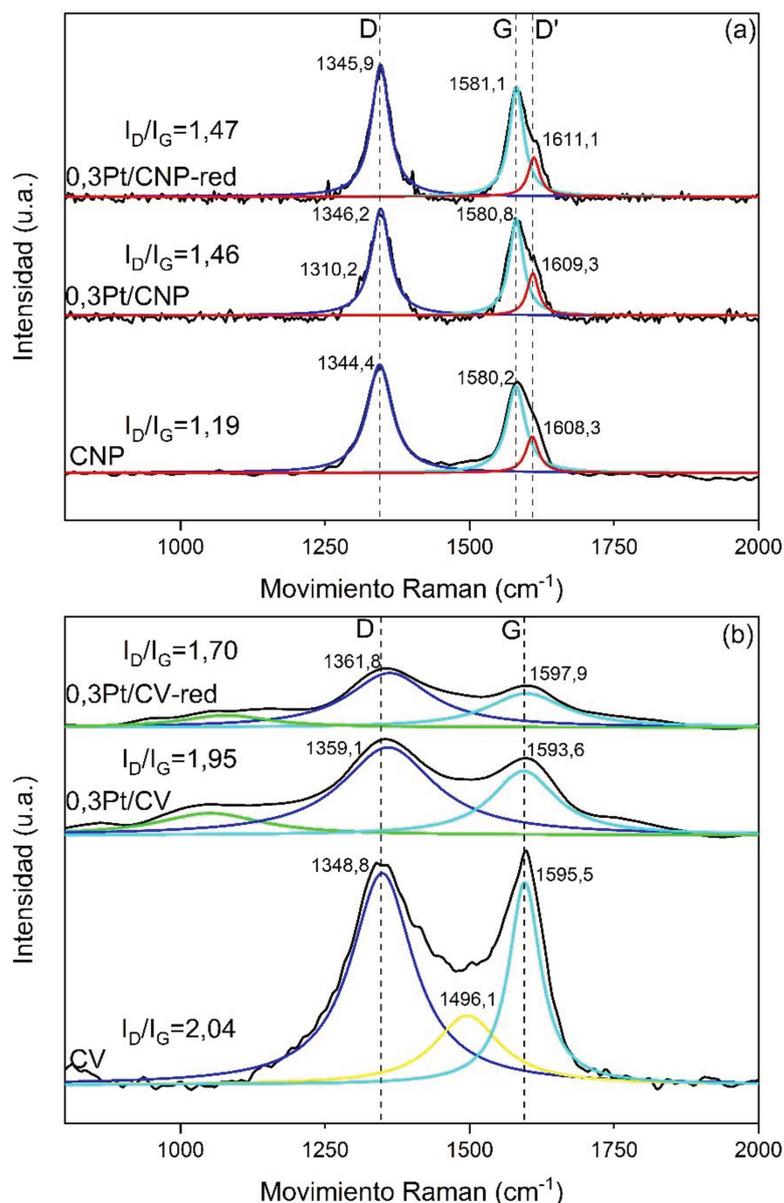


Figura 3.4. Espectros Raman de las muestras en (a) CNP y (b) CV

De manera similar, estos resultados se pueden verificar en catalizadores soportados en CV, sin embargo, se deben mencionar algunas diferencias. La ausencia de la banda D' en todas las muestras asociada a la capa de grafeno de la superficie reticular estaría relacionada con la estructura característica del carbón Vulcan, que, en comparación con los nanotubos, no presenta capas de grafeno concéntricas, así como tubos concéntricos anidados, sino como capas concéntricas similares a las capas de cebollas. Entonces, estos resultados concuerdan con los mencionados anteriormente en que las imperfecciones predominan en los bordes de las capas de grafeno para el soporte de CV. Asimismo, el desplazamiento a mayores números de onda en las bandas en el espectro de 0,3Pt/CV, antes y después del paso de reducción, también estaría relacionado con un fuerte enlace entre los defectos del carbón Vulcan y los

átomos de Pt, siendo estos defectos principalmente en los bordes de la capa de grafeno. Además de la caracterización del soporte CV, cabe señalar que la banda en aproximadamente 1500 cm^{-1} estaría asociada a carbono amorfo [68]. Por otro lado, dado que se sabe que las áreas de las bandas D y G varían significativamente en cada muestra [73,74]. De modo que, la relación de área de los picos D y G (I_D/I_G) se pueden utilizar para medir el grado de perfección estructural al comparar carbones grafiticos. Las relaciones I_D/I_G se calcularon para los soportes CNP y CV. De estos datos se puede observar que el estado desordenado de carbonos con hibridación sp^3 es mayor en el soporte CV ($I_D/I_G=2,04$) que en el soporte CNP ($I_D/I_G=1,19$), indicando así una mayor cantidad de defectos en el soporte CV, lo que se asociaría a los bordes de las capas de grafeno.

3.3.6. Difracción de rayos X (XRD)

A fin de verificar la obtención de la espinela de $MgAl_2O_4$ se realizaron difractogramas de Rayos-X (DRX). Los valores obtenidos en los difractogramas se compararon con datos de cartas de difracción patrones de la espinela $MgAl_2O_4$, MgO y $\gamma\text{-Al}_2O_3$. La coprecipitación a pH 11 produce un compuesto precursor, cuyo análisis por XRD indica que la fase principal es el hidróxido doble $MgAl_2(OH)_3$, junto con otros hidróxidos dobles $Mg_6Al_2(OH)18\cdot 4H_2O$ (meixnerita) y $Al(OH)_3$ (bayerita) (Figura 3.5.a). Los hidróxidos dobles Mg/Al pueden producir espinela por descomposición térmica. Tras la calcinación del precursor en flujo de aire a $500\text{ }^\circ\text{C}$, el perfil de difracción de rayos X (Figura 3.5.b) muestra que comienzan a aparecer los picos característicos de la espinela de $MgAl_2O_4$, mientras que los del precursor desaparecen. Estos resultados indican que el precursor generado en la coprecipitación comienza a producir espinela incluso a bajas temperaturas, como $500\text{ }^\circ\text{C}$.

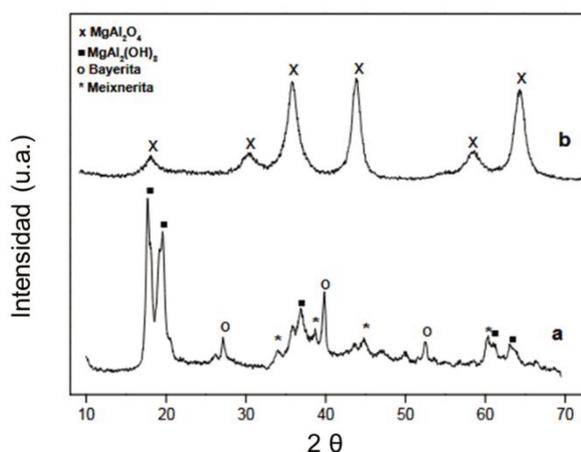


Figura 3.5. XRD de $MgAl_2O_4$ obtenido por el método de coprecipitación: precursor (a), precursor calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (b).

3.3.7. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La Figura 3.6 muestra los perfiles de TPR de las cuatro series catalíticas preparadas mediante impregnación convencional. De estos resultados se puede observar que todos los catalizadores muestran un pico de reducción principal a baja temperatura (entre 100 y 350 °C). Estos picos aparecen en una zona de reducción característica del platino metálico soportado y corresponderían a la descomposición y reducción de los complejos metálicos adsorbidos sobre los soportes durante las etapas de impregnación con el precursor de Pt (H_2PtCl_6) y secado [47,48,57,75,76]. Un análisis comparativo entre los perfiles de TPR de catalizadores soportados sobre materiales de óxidos metálicos y carbonosos revela que el máximo de los picos de reducción de Pt para los catalizadores soportados sobre carbón aparece alrededor de 175-225 °C, mientras que el máximo de estos picos para los catalizadores soportados sobre materiales de óxidos aparece alrededor de 225-275 °C. Es bien sabido que cuanto mayor es la temperatura de reducción, más fuerte es la interacción entre las especies metálicas y el soporte [44,77], en consecuencia habría una mayor interacción de las nanopartículas de Pt en catalizadores soportados sobre materiales de óxidos que aquellos soportados sobre carbones. Además, un análisis más detallado para cada serie muestra que, cuanto menor sea la carga de Pt, mayor será la interacción de la partícula metálica con el soporte. Estas características de las nanopartículas podrían producir efectos notables sobre la actividad catalítica [77].

Se puede obtener información adicional en los perfiles de TPR. Por un lado, el perfil de TPR de la muestra de CNP muestra una zona de consumo de H_2 a temperaturas por encima de 400 °C, lo cual coincide con la zona de desorción de CO en los experimentos de TPD. Por lo tanto, este pico ancho de consumo podría estar relacionado a la descomposición de grupos funcionales del soporte produciendo la desorción de CO y la simultánea creación de sitios reactivos superficiales insaturados capaces de interactuar con H_2 a altas temperaturas. En el caso del soporte CV, el correspondiente perfil de TPR también muestra una zona amplia de consumo de H_2 a altas temperaturas (>500 °C), aunque con menor intensidad que el soporte CNP. A pesar de esto, el soporte CV no mostró desorción de grupos funcionales en los experimentos de TPD en este rango de temperatura. Entonces, estos resultados revelan que otros sitios básicos o débilmente ácidos, estarían presentes en el soporte. Por otro lado, los perfiles TPR de los catalizadores basados en soportes de óxidos metálicos como de carbón muestran la existencia de otras zonas de consumo de H_2 a temperaturas superiores a 350 °C. Para catalizadores soportados sobre carbones, estos hechos estarían indicando que el Pt podría producir un efecto catalítico en la descomposición de los grupos oxigenados superficiales presentes en cada soporte [47,48]. Esto es obvio para los grupos ácidos débiles para soportes de CNP y CV, ya que la zona de consumo de H_2 entre 375 y 550 °C en ambos

catalizadores también fue observada en los perfiles de TPR de los correspondientes soportes, pero aunque a mayor temperatura. Similarmente, el pequeño hombro entre 275 y 375 °C en catalizadores soportados sobre CNP también sería evidencia de un efecto catalítico en la descomposición de los grupos ácidos fuertes. Estos resultados de TPR están de acuerdo con los relacionados con las propiedades de acidez de los soportes de carbón. A su vez, a temperaturas mayores de 600 °C se observa una zona de desorción en todos los catalizadores a excepción de los de baja carga de Pt soportados sobre CV. Esta zona estaría relacionada a la desorción de H₂ retenido en los soportes de carbón o también a la gasificación parcial que da lugar a la formación de CH₄. Ya que este último efecto estaría presente a altas temperaturas sobre los correspondientes soportes, esos resultados indicarían también un efecto catalítico del Pt sobre la formación de CH₄.

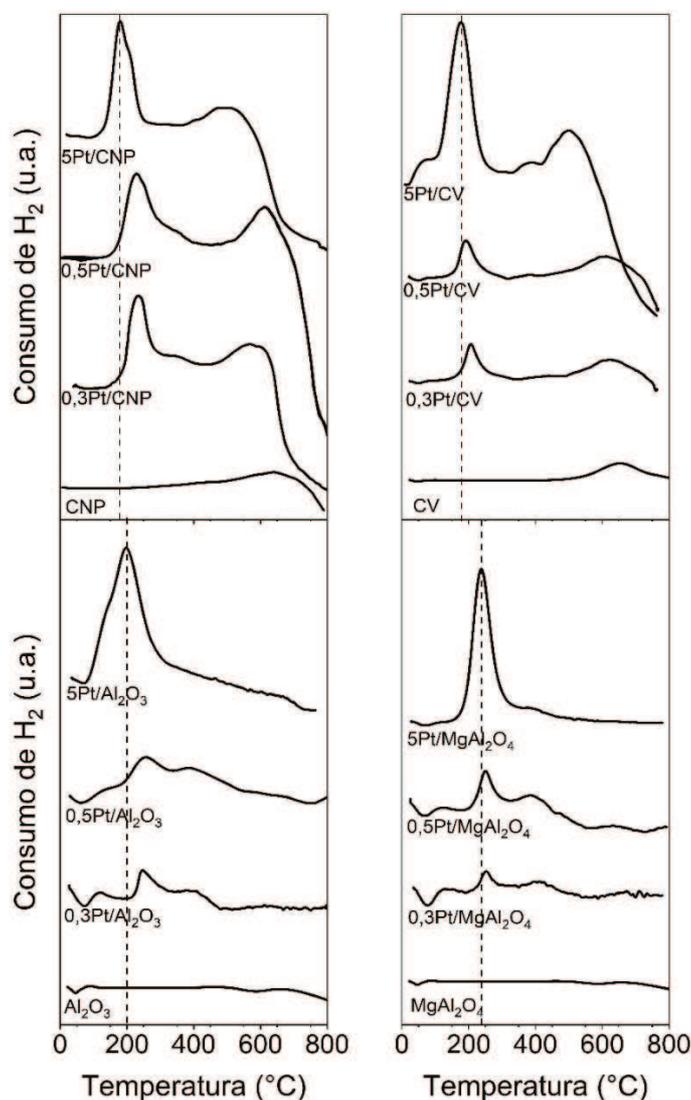


Figura 3.6. Perfiles de TPR de los soportes y catalizadores monometálicos preparados por impregnación convencional.

Finalmente, a diferencia de los soportes de carbón, las zonas de consumo de H_2 a temperaturas superiores a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en los perfiles TPR de catalizadores basados en soportes de óxidos metálicos, pueden explicarse por la reducción de diferentes especies oxiclорadas de Pt con diferente fuerza de adsorción [56,76,78].

3.3.8. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Con el objetivo de determinar la proporción de Pt superficial reducido en los catalizadores, se realizaron mediciones de XPS en muestras soportadas sobre los carbones y materiales de óxido y preparadas por el método de impregnación convencional. Los valores de energía de enlace (EE) de los niveles de Pt $4f_{7/2}$ (para catalizadores soportados sobre carbones) y Pt $4d_{5/2}$ (para catalizadores soportados sobre óxidos) y los porcentajes de especies reducidas y oxidadas se muestran en la Tabla 3.5. Cabe señalar que la señal de Pt 4f, la más intensa para el platino, se superpone con dos señales de Al $2p_{3/2}$ procedentes de los soportes de óxidos metálicos, ya que contienen Al. Así, para obtener mayor precisión sobre los estados de oxidación del Pt, se realizó la deconvolución de las señales de Pt 4d para los catalizadores soportados sobre materiales de óxidos metálicos. Como se ve en la Tabla 3.5, a partir de los espectros de Pt $4d_{5/2}$ de todas las muestras de estos catalizadores, se encontró la presencia de un pico (a aproximadamente $313,6\text{-}314,8\text{ eV}$). Este pico se puede asignar a Pt^0 , indicando así una reducción del 100% en catalizadores basados óxidos metálicos, excepto en catalizadores con 5% de Pt que alcanzan una reducción aproximada del 95% del Pt superficial [57,75,76,79].

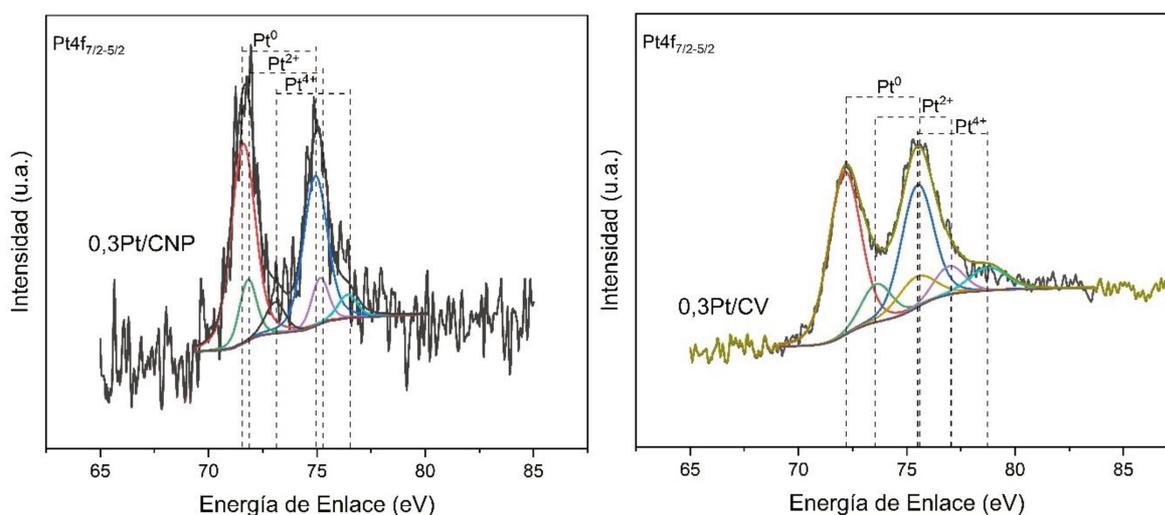


Figura 3.7. Espectros de XPS de los catalizadores 0,3Pt/CNP y 0,3Pt/CV

Por otro lado, las señales de Pt 4f de todos los catalizadores soportados sobre carbones muestran una asimetría en aproximadamente $75\text{-}80\text{ eV}$ (ver la Figura 3.7 la cual muestra

como ejemplo las señales para los catalizadores de 0,3Pt/CNP y 0,3Pt/CV). Este hecho estaría indicando que las especies iónicas de Pt^{2+} y Pt^{4+} quedan enmascaradas con la señal correspondiente al Pt metálico a unos 71-72 eV y su correspondiente doblete Pt $4f_{5/2}$ a 74-75 eV [48]. Por consiguiente, a partir de la deconvolución de los espectros de Pt 4f de catalizadores reducidos se obtuvieron tres dobletes, uno con baja energía de enlace que representa alrededor del 65-70% del área total, el cual puede ser asignado a Pt^0 , y dos dobletes con energías de enlace más altas correspondientes al resto del área total, los cuales corresponden al Pt iónico (Pt^{2+} y Pt^{4+}). Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura, que indica la presencia de especies de óxido de Pt en una relación $Pt^0:Pt^{ox}$ de aproximadamente 70:30 en catalizadores soportados sobre carbones gráficos (como nanotubos y carbón Vulcan) independientemente de la carga metálica de los catalizadores [47,48,74,80,81]. Cabe señalar que estas especies iónicas de Pt podrían unirse a grupos oxigenados de la superficie de los soportes de carbón. De manera que, estos resultados concuerdan con los mencionados anteriormente, que indicaron que los grupos oxigenados superficiales y los defectos dispuestos aleatoriamente, según la caracterización por TPD y espectroscopía Raman en la superficie de los carbones, pueden anclar y dispersar las nanopartículas de Pt.

Tabla 3.5. Resultados de XPS: porcentaje Pt^0 - Pt^{oxi} y Energía de enlace (EE) de los catalizadores monometálicos.

Catalizador	4f _{7/2}		Catalizador	4d _{5/2}	
	EE (eV)	Pt^0 - Pt^{oxi} (%)		EE (eV)	Pt^0 - Pt^{oxi} (%)
0,3Pt/CNP	71,5	64,3-35,7	0,3Pt/Al ₂ O ₃	314,2	100-0
0,5Pt/CNP	71,8	65,5-34,5	0,5Pt/Al ₂ O ₃	313,9	100-0
5Pt/CNP	71,7	63,6-36,4	5Pt/Al ₂ O ₃	313,6	95,3-4,7
0,3Pt/CV	71,2	66,5-33,5	0,3Pt/MgAl ₂ O ₄	314,8	100-0
0,5Pt/CV	72,1	69,4-30,6	0,5Pt/MgAl ₂ O ₄	313,5	100-0
5Pt/CV	71,7	66,2-33,8	5Pt/MgAl ₂ O ₄	313,9	94,6-5,4

3.3.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se utilizó análisis TEM para determinar los tamaños de partículas de los catalizadores estudiados. La Figura 3.8 muestra las microfotografías de TEM y los correspondientes histogramas de la distribución de los tamaños de partículas para los diferentes catalizadores soportados sobre materiales de óxidos metálicos y carbones y preparados por impregnación convencional. Las flechas destacan la presencia de algunas partículas metálicas de Pt. Ya que no es posible distinguir las formas de las partículas, los tamaños promedios de partículas

fueron calculados utilizando el modelo de media aritmética para los diámetros obtenidos de partículas hipotéticas redondeadas. Así, los valores de tamaños medio de partículas calculados a partir de los histogramas se resumen en la Tabla 3.6. Sorprendentemente, estos resultados muestran que el tamaño medio de partícula no cambia significativamente con la carga de Pt en cada serie. También, los diámetros promedios de las nanopartículas de Pt para las series catalíticas preparadas por impregnación son muy similares, alrededor de 2,0 nm para catalizadores soportados sobre carbones y alrededor de 1,8 nm para catalizadores soportados sobre óxidos metálicos. Además, los catalizadores soportados sobre materiales de óxidos metálicos parecen exhibir una distribución más estrecha y homogénea que aquellos soportados sobre carbones. Este hecho estaría relacionado con la distribución más homogénea de los sitios de anclaje de las nanopartículas a partir de la disposición regular de los cationes de los óxidos y, como consecuencia, con una dispersión más homogénea de la fase activa sobre soportes de óxidos metálicos. Estos resultados concuerdan con los mencionados anteriormente, que indicaron que los grupos oxigenados superficiales y los defectos dispuestos aleatoriamente en la superficie de los carbones, o la disposición regular de los cationes de los óxidos pueden anclar y dispersar las nanopartículas de Pt.

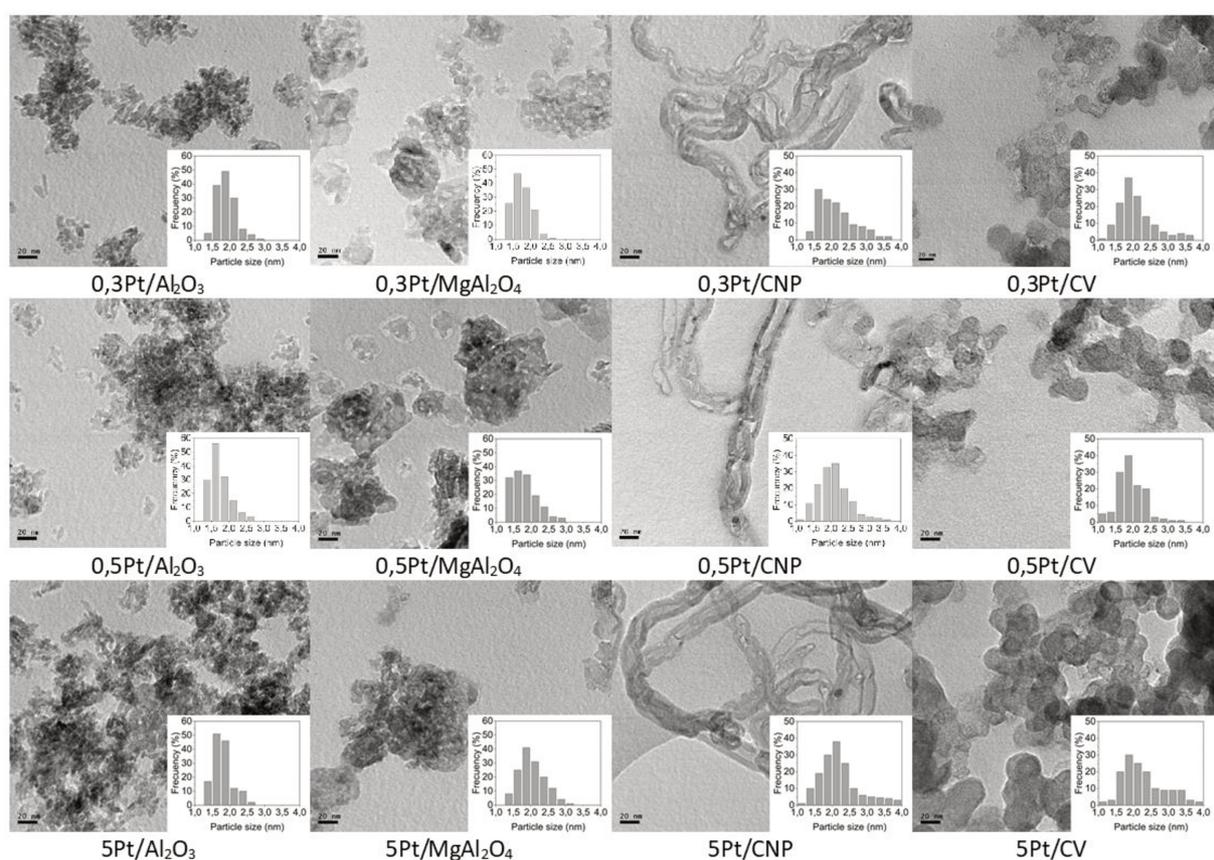


Figura 3.8. Imágenes de TEM de los catalizadores monometálicos preparados por impregnación convencional.

Tabla 3.6. Diámetros promedio de partícula metálica (D) de los catalizadores monometálicos.

Catalizador	D (nm)	Catalizador	D (nm)
0,3Pt/CNP	2,1	0,3Pt/Al ₂ O ₃	1,7
0,5Pt/CNP	2,2	0,5Pt/Al ₂ O ₃	1,7
5Pt/CNP	2,3	5Pt/Al ₂ O ₃	1,8
0,3Pt/CV	2,1	0,3Pt/MgAl ₂ O ₄	1,7
0,5Pt/CV	2,0	0,5Pt/MgAl ₂ O ₄	1,8
5Pt/CV	2,1	5Pt/MgAl ₂ O ₄	1,9

3.3.10. Quimisorción de H₂

En la Tabla 3.7 se muestran los valores de dispersión calculados a partir de la quimisorción de H₂ de los catalizadores. Se observa que para cada serie la dispersión disminuye con el aumento de la carga de Pt. Este fenómeno puede explicarse por la tendencia natural de las nanopartículas metálicas a aglomerarse a medida que aumenta la cantidad de precursor depositado o a aumentar los átomos en el *bulk* de la partícula, lo que reduce la fracción de átomos superficiales activos. En todos los casos, pareciera que esta última opción ocurre, ya que el diámetro promedio parece ser independiente de la carga de Pt.

Tabla 3.7. Valores de dispersión de los catalizadores monometálicos determinados por quimisorción de H₂.

Catalizador	Dispersión (%)	Catalizador	Dispersión (%)
0,3Pt/CNP	92	0,3Pt/Al ₂ O ₃	86
0,5Pt/CNP	87	0,5Pt/Al ₂ O ₃	81
5Pt/CNP	30	5Pt/Al ₂ O ₃	43
0,3Pt/CV	55	0,3Pt/MgAl ₂ O ₄	31
0,5Pt/CV	41	0,5Pt/MgAl ₂ O ₄	31
5Pt/CV	27	5Pt/MgAl ₂ O ₄	32

Asimismo, cuanto mayor sea la dispersión, mayor será la fracción de átomos metálicos en contacto con el soporte y, en consecuencia, más fuerte será la interacción metal-soporte. Entonces, en el caso de los nanotubos de carbono (CNP) la alta dispersión estaría relacionada no solo a su estructura tubular, con una alta relación longitud-diámetro, la cual proporciona una superficie extensa y accesible para la deposición de nanopartículas, sino también a la mayor cantidad de sitios insaturados o funcionalizados. Por otro lado, el carbón

Vulcan (CV) presenta una estructura con una distribución menos uniforme de los defectos y grupos oxigenados superficiales, los cuales estarían ubicados principalmente en los bordes de las capas de grafeno y llevaría a una menor dispersión de nanopartículas. Respecto a los soportes de óxidos metálicos, el soporte de Al_2O_3 presenta una gran cantidad de sitios ácidos de Lewis, los cuales pueden interactuar fuertemente con los precursores metálicos, estabilizar a las nanopartículas y generar alta dispersión. Por su parte, el MgAl_2O_4 , presenta una menor dispersión posiblemente debido a su baja área superficial y baja acidez de los iones metálicos y del soporte.

3.3.11. Reacciones test de la fase metálica

3.3.11.1. Deshidrogenación de Ciclohexano (CHD)

La Tabla 3.8 muestra los resultados de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano la cual es considerada una reacción insensible a la estructura [26,34,82]. Tanto la velocidad de reacción (R^0_{CHD}) como la energía de activación (E_{aCHD}) son importantes parámetros de la reacción para analizar. La velocidad de reacción se puede tomar como una medida indirecta de los átomos de Pt superficiales expuestos. El valor de la energía de activación se puede modificar si la naturaleza del sitio metálico cambia por algún efecto derivado a partir de la interacción de las nanopartículas con un segundo metal (presencia de un promotor) o por diferentes interacciones metal-soporte. Es importante aclarar, como fue mencionado en el Capítulo II, que los valores de velocidad de la reacción de CHD reportados fueron obtenidos a 250 °C para los materiales carbonosos y 300 °C para los materiales de óxidos, permitiendo trabajar en condiciones de reactor diferencial en cada caso.

Los resultados de CHD muestran que los valores de energía de activación son mayores para los catalizadores soportados sobre carbones que los correspondientes a los catalizadores soportados sobre óxidos. En consecuencia, este resultado indicaría que la reacción de deshidrogenación es más fácil de llevarse a cabo sobre los catalizadores soportados sobre óxidos que sobre los catalizadores soportados sobre carbones. Los valores de *turnover frequency* (TOF) para la deshidrogenación de ciclohexano (ver Tabla 3.9) muestran que los valores de los catalizadores soportados sobre óxidos metálicos para una misma carga de Pt son mayores que los correspondientes a catalizadores soportados sobre carbones y entonces es posible deducir que existen efectos estructurales a pesar de que los tamaños de partícula son similares. En relación a los valores de E_{aCHD} los resultados también revelan que la fase metálica es modificada electrónicamente en forma diferente para estos catalizadores soportados sobre óxidos y carbones. Se ha reportado ampliamente que los soportes de

carbón tipo grafiticos pueden donar densidad electrónica a las nanopartículas metálicas, mientras que en los catalizadores soportados sobre materiales ácidos, como la alúmina, se produce una transferencia de electrones del metal al soporte [12,83–85]. Por lo tanto, una diferente interacción metal-soporte ocurre para catalizadores soportados sobre carbones respecto a aquellos sobre óxidos metálicos. Al mismo tiempo, también debe observarse a partir de los valores de E_a que la energía de activación de CHD para todas las series catalíticas aumenta a medida que aumenta la carga de Pt. Este hecho podría estar indicando que las nanopartículas de Pt formadas a bajas cargas del metal tendrían una interacción aún mayor con el soporte y una densidad electrónica diferente que las formadas a cargas altas de Pt. Estos resultados concuerdan con los encontrados a partir de los resultados del TPR. También debe tenerse en cuenta que la deshidrogenación de parafinas livianas también es una reacción insensible a la estructura, por lo que estas observaciones para catalizadores sobre la reacción CHD se podrían extrapolar a la deshidrogenación de n-butano.

Tabla 3.8. Velocidad de reacción inicial y energía de activación para la deshidrogenación de ciclohexano (CHD) de los catalizadores monometálicos.

Catalizador	R_{CHD}^0 mol/h.gcat	E_{aCHD} kcal/mol	Catalizador	R_{CHD}^0 mol/h.gcat	E_{aCHD} kcal/mol
0,3Pt/CNP	12,0	41	0,3Pt/Al ₂ O ₃	108,0	23
0,5Pt/CNP	9,6	43	0,5Pt/Al ₂ O ₃	99,2	23
5Pt/CNP	1,8	46	5Pt/Al ₂ O ₃	17,6	22
0,3Pt/CV	9,0	39	0,3Pt/MgAl ₂ O ₄	52,1	16
0,5Pt/CV	7,9	43	0,5Pt/MgAl ₂ O ₄	33,0	19
5Pt/CV	5,7	45	5Pt/MgAl ₂ O ₄	9,9	21
0,3Pt/CNP-BH	0,10	14	0,3Pt/CNP-AF	0,09	8
	0,17*	20*		0,18*	18*
5Pt/CNP-BH	0,02	6	5Pt/CNP-AF	0,12	38
	0,53*	18*		0,5*	43*

* Después de tratamiento reductor con H₂ a 530 °C

Por último, los resultados de la reacción de CHD revelan que las velocidades iniciales para los catalizadores preparados por reducción en fase líquida son más bajas que las correspondientes a los catalizadores homólogos preparados por impregnación convencional sobre soportes de carbón. Como es evidente, estos resultados indicarían una menor dispersión de Pt en estos catalizadores. Igualmente, los valores de energía de activación para los catalizadores preparados por reducción en fase líquida también son más bajos. Esto indicaría que la reacción de deshidrogenación se lleva a cabo más fácilmente sobre estos

catalizadores soportados en CNP y preparados por el método de reducción en fase líquida, pero también que debido a una menor interacción con el soporte, la fase metálica podría ser no tan electronegativa como la fase metálica formada por la impregnación convencional.

Tabla 3.9. Valores de *Turnover frequency* (TOF) para la deshidrogenación de ciclohexano de los catalizadores monometálicos.

Catalizador	TOF mol/h.mol de Pt expuesto	Catalizador	TOF mol/h.mol de Pt expuesto
0,3Pt/CNP	0,13	0,3Pt/Al ₂ O ₃	0,18
5Pt/CNP	0,06	5Pt/Al ₂ O ₃	0,83
0,3Pt/CV	0,16	0,3Pt/MgAl ₂ O ₄	0,44
5Pt/CV	0,20	5Pt/MgAl ₂ O ₄	0,61

3.3.11.2. Hidrogenólisis de Ciclopentano (CPH)

En la Tabla 3.10 se muestran los resultados de la Hidrogenólisis de Ciclopentano (CPH), reacción sensible a la estructura, para los catalizadores preparados por impregnación convencional. En relación a las velocidades iniciales, se puede observar que en cada serie la R^0_{CPH} disminuye a medida que aumenta la carga de Pt. Estos hechos concuerdan con los de los valores de quimisorción. Cuanto mayor sea la dispersión, mayor será la cantidad de sitios activos de Pt y ensambles de átomos de Pt para la reacción de CPH.

El tamaño de las nanopartículas de Pt juega un papel crucial en la hidrogenólisis de ciclopentano. Las nanopartículas más pequeñas, típicas de los catalizadores con alta dispersión, suelen mostrar una mayor actividad debido a la mayor fracción de átomos superficiales expuestos. En contraste, las nanopartículas más grandes, observadas en catalizadores con menor dispersión, tienden a tener una menor actividad específica, pero pueden ser más selectivas debido a la menor cantidad de ensambles de átomos de Pt. Sin embargo, para los catalizadores estudiados, aun cuando la dispersión cambia con la carga de Pt, los tamaños de partículas son similares e independientes de la carga de Pt. Entonces, los resultados estarían evidenciando que las nanopartículas de Pt con alta carga tendrían más capas estructuras y aquellas con baja carga de Pt tendrían unas pocas capas.

Tabla 3.10. Velocidad inicial de reacción para la Hidrogenólisis de Ciclopentano (CPH) de los catalizadores monometálicos.

Catalizador	R^0_{CPH} mol/h.g _{cat}	Catalizador	R^0_{CPH} mol/h.g _{cat}
0,3Pt/CNP	10,7	0,3Pt/Al ₂ O ₃	4,9
0,5Pt/CNP	6,1	0,5Pt/Al ₂ O ₃	3,5
5Pt/CNP	8,9	5Pt/Al ₂ O ₃	2,1
0,3Pt/CV	7,3	0,3Pt/MgAl ₂ O ₄	7,6
0,5Pt/CV	6,7	0,5Pt/MgAl ₂ O ₄	5,8
5Pt/CV	0,5	5Pt/MgAl ₂ O ₄	2,2

3.3.11.3. Hidrogenación competitiva de Benceno y Tolueno

Los resultados de la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno se muestran en la Tabla 3.11. En la misma se reportan los valores de coeficientes de adsorción ($K_{\text{T/B}}$) y de reactividades relativas ($R_{\text{T/B}}$) para todas las series catalíticas preparadas sobre carbones y óxidos metálicos por impregnación convencional. Debido a que la reacción de hidrogenación de benceno es la inversa a la reacción de deshidrogenación de ciclohexano, la misma es considerada una reacción insensible a la estructura. Además, el tolueno es estructuralmente similar al benceno y por ellos la hidrogenación de tolueno también es considerada una reacción insensible a la estructura de las partículas de Pt, la cual puede ser modificada por efectos de tamaño o ambientales. La diferente estructura electrónica de las moléculas de benceno y tolueno indica que el tolueno es mejor donador de densidad electrónica. Este hecho es apoyado por datos de potencial de ionización y de basicidad, los cuales indican que son más altos para el tolueno que el benceno [86–90]. Por lo tanto, ya que la donación electrónica es más fácil para tolueno, un valor bajo de $K_{\text{T/B}}$ sugiere una densidad electrónica más alta para las nanopartículas de Pt y viceversa. Así como se muestra en la Tabla 3.11 en cada serie los valores más bajos de $K_{\text{T/B}}$ corresponden a la carga de Pt más alta, lo que indica que la fase metálica de Pt tiene una densidad electrónica más alta. Dado que para cada serie se han obtenido tamaños de partícula similares, los resultados estarían indicando un mayor carácter metálico de las nanopartículas para catalizadores con mayor carga de Pt. Considerando que en cada soporte se forma un mismo tamaño de partícula pero sobre este soporte se dispersan diferentes cantidades de átomos de Pt, es lógico pensar que a mayor carga metálica mayor cantidad de átomos de Pt estarían disponibles para formar el *bulk* de las nanopartículas metálicas. Cabe señalar que la verdadera estructura de bandas que forman los enlaces en las partículas metálicas implica una alta agrupación de átomos. Por el

contrario, los catalizadores con menor carga de Pt muestran los valores más altos de $K_{T/B}$ en cada serie, indicando así una menor densidad electrónica y un menor carácter metálico en estos catalizadores. Sin embargo, el cambio de densidad electrónica en las nanopartículas de Pt también puede ser inducido por efectos ambientales como la interacción metal-soporte. En este sentido, los materiales grafiticos pueden donar densidad electrónica mientras que los soportes ácidos pueden quitársela a las nanopartículas de Pt. Es importante aclarar que el soporte CNP no tiene grupos ácidos que catalicen reacciones secundarias a diferencia de la alúmina. Adicionalmente, la pequeña cantidad de grupos ácidos fuertes podrían servir como sitios de anclaje del Pt, pero también estos grupos se desorben a la temperatura de reducción del catalizador. Así, los valores de $K_{T/B}$ obtenidos para catalizadores soportados sobre materiales de carbón concuerdan con los reportados en la literatura que muestran que los valores de $K_{T/B}$ están influenciados por el efecto donante del soporte debido a la interacción metal-soporte [91]. Por otro lado, los valores de $K_{T/B}$ encontrados para catalizadores soportados sobre materiales de óxidos metálicos también concuerdan con valores reportados en la literatura, pero no son comparables a los valores de $K_{T/B}$ correspondientes a catalizadores soportadas sobre carbones. En relación a esto, en la literatura se informó que los valores $K_{T/B}$ obtenidos para catalizadores soportados sobre óxidos con cierta acidez deben interpretarse con precaución porque los sitios ácidos en el soporte también catalizan reacciones secundarias. Un estudio cinético muestra que los valores $K_{T/B}$ estarían enmascarando una adsorción adicional del soporte [92]. Entonces, los valores de $K_{T/B}$ se compararon para cada serie catalítica preparada sobre el mismo soporte y se utilizaron los valores de reactividades relativas ($R_{T/B}$) para comparar catalizadores soportados sobre diferentes materiales así como fue sugerido en la literatura [87,90].

Tabla 3.11. Relación de coeficientes de adsorción de tolueno-benceno ($K_{T/B}$) y reactividad relativa ($R_{T/B}$) para los catalizadores monometálicos.

Catalizador	$K_{T/B}$	$R_{T/B}$	Catalizador	$K_{T/B}$	$R_{T/B}$
0,3Pt/CNP	5,3	1,6	0,3Pt/Al ₂ O ₃	1,6	2,3
0,5Pt/CNP	4,9	1,4	0,5Pt/Al ₂ O ₃	0,9	2,0
5Pt/CNP	4,2	1,4	5Pt/Al ₂ O ₃	0,6	1,9
0,3Pt/CV	5,6	1,6	0,3Pt/MgAl ₂ O ₄	2,1	1,9
0,5Pt/CV	5,5	1,6	0,5Pt/MgAl ₂ O ₄	1,8	1,9
5Pt/CV	4,7	1,5	5Pt/MgAl ₂ O ₄	1,2	1,7

Como puede observarse en la Tabla 3.11 se encontraron valores $R_{T/B}$ superiores a uno para todos los catalizadores, lo que indica que el tolueno es más reactivo que el benceno en catalizadores de Pt como se informó en la literatura [91]. Sin embargo, los catalizadores

soportados sobre óxidos metálicos muestran valores $R_{T/B}$ más altos en relación con los soportados sobre carbones, lo que también indica que las nanopartículas de Pt soportadas sobre óxidos tendrían una menor densidad electrónica que las soportadas sobre carbones.

3.3.12. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La estructura local de las nanopartículas de Pt en los catalizadores preparados con diferentes cargas de Pt se investigó con la ayuda de mediciones de HRTEM (Figura 3.9). La microscopía HRTEM podría ayudar no solo a identificar la morfología y forma de las nanopartículas sino también el grado de cristalinidad y posibles arreglos atómicos o defectos en la estructura. Considerando un modelo teórico de partícula convencional, tal como cuboctaedro por ejemplo, se puede representar la dependencia del tamaño de partícula en relación a la fracción de sitios superficiales de átomos metálicos. Cabe mencionar que los átomos metálicos en la superficie estarían dispuestos en bordes o aristas, esquinas o vértices y superficies planas (llamadas facetas con índices de Miller característicos) [16,25,26,31,34,35]. Esos tipos de gráficas revelan que la máxima fracción de átomos en bordes y esquinas se encuentra para un tamaño de partícula de aproximadamente 2 nm. Esos átomos son considerados coordinativamente insaturados, y por tener diferente ambiente respecto a aquellos átomos dispuestos en la superficie de un plano característica de la partícula, podrían tener diferente reactividad en reacciones sensibles a la estructura (como las reacciones secundarias e indeseadas de hidrogenólisis y formación de coque), y por ellos son importantes de analizar. Por otra parte, también debería ser considerado que las nanopartículas obtenidas por el método de impregnación convencional podrían ser imperfectas, y entonces, otras estructuras que involucran átomos en escalones, quiebres, aislados en planos o escalones, o vacancias de átomos podrían estar presentes incrementando el número de sitios o átomos coordinativamente insaturados [26].

En los catalizadores estudiados soportados sobre carbones y óxidos metálicos, el tamaño medio de partícula fue de aproximadamente 2 y 1,8 nm, respectivamente. Por consiguiente, las nanopartículas tendrían el mismo diámetro pero diferente agrupación de átomos de Pt según la carga de Pt. A medida que disminuye la carga de Pt, las nanopartículas pierden la disposición atómica regular y disminuyen el carácter metálico. Teóricamente, partículas modelo con tamaños de 2 nm tendrían una alta cantidad de sitios coordinativamente insaturados, pero comparando las cargas de Pt, con una carga de Pt más baja, habría menos átomos de Pt, podrían exhibir una disposición atómica que podría incluir menor cantidad de sitios coordinativamente insaturados [25,26,32,40]. En relación a este hecho, cabe señalar que los catalizadores con baja carga de Pt soportados sobre alúmina y CNP, muestran una dispersión de Pt muy alta. En estos catalizadores, un porcentaje de átomos de Pt inferior al

10% del total de átomos que componen la partícula estaría bloqueando sitios del *bulk* en la superficie, pero estos átomos también estarían formando otros sitios activos dispuestos aleatoriamente en la superficie que probablemente incluirían pliegues, átomos aislados en la superficie en escalones y vacancias en superficies o planos en lugar de solo esquinas y bordes [26]. Por lo tanto, se podría predecir que estas nanopartículas formadas con bajas cargas de Pt (especialmente aquellas soportadas sobre CNP y alúmina) tendrían menos arreglos cristalográficos y una menor cantidad de sitios coordinadamente insaturados [25,26,32,40,64]. De modo que, teniendo en cuenta el tamaño del átomo de Pt y la distancia de enlace entre dos átomos de Pt en la fase metálica, habría una cantidad de átomos de Pt que formarían la partícula con un tamaño de aproximadamente 2 nm. Una partícula formada con una baja carga de Pt podría describirse como un grupo de átomos de Pt pertenecientes a una estructura cristalina incompleta con una base estructural con filas completas de átomos de Pt y unas pocas capas con columnas incompletas de átomos de Pt que dan lugar a una superficie rugosa [32,41,64,93]. Estas características podrían diferenciarse en imágenes de HRTEM. Además, las nanopartículas soportadas en CNP podrían confinarse en defectos en la superficie de las capas de grafeno así como una monocapa, monocapas con muy pocas nanoestructuras de átomos aislados en la superficies o escalones, o simplemente como un grupo de átomos, como también se sugirió a partir de los resultados de Raman [73]. Este hecho podría diferenciar estas nanopartículas de aquellas soportadas sobre otros soportes, ya que los átomos de Pt confinados en esos defectos superficiales interactuar con átomos de C adyacentes en los bordes o límites de los defectos superficiales [73], disminuyendo así la cantidad de átomos coordinadamente insaturados [26]. Cabe señalar que el soporte CV presenta predominantemente defectos en los bordes de sus capas de grafeno en su estructura tipo cebolla, por lo que menos átomos de Pt quedarían bloqueados a raíz de la interacción de átomos de Pt con los átomos de C en defectos de las nanopartículas. Por otra parte, se reportó la formación de nanopartículas de Pt con estructura tipo balsa ancladas a átomos de Al^{3+} en alúmina a partir de su base [62,94]. Estas estructuras (que podrían formarse sobre los catalizadores soportados sobre óxidos) tendrían menos átomos de Pt coordinadamente insaturados bloqueados debido a la forma de interacción de la nanopartícula con el soporte de óxido.

La Figura 3.9 muestra imágenes HRTEM de los catalizadores con diferentes cargas de Pt soportados sobre CNP y alúmina y las ilustraciones correspondientes al modelo de estructura de nanopartículas de Pt propuesto. Las imágenes confirman las suposiciones teóricas mencionadas anteriormente acerca de los tipos de sitios de Pt presentes en las nanopartículas. Los catalizadores con baja carga de Pt exhibieron pequeñas nanopartículas, que predominan como estructuras con baja cristalinidad donde las franjas reticulares de las

nanopartículas de Pt no se pueden resolver tan bien como en partículas con buena disposición cristalográfica [25,32,95]. También, el catalizador 0,3Pt/CNP muestra un ejemplo típico en el que las partículas de Pt parecen estar incrustadas o embebidas en la estructura de las capas superficiales de grafeno de un nanotubo. Para el catalizador 0,3Pt/Al₂O₃, se muestra no solo que las filas de átomos no se pueden resolver tan bien en algunos sectores para evidenciar el espaciamiento reticular de la partícula, sino también que diferentes intensidades provienen de los átomos que forman las columnas atómicas de la partícula [93]. Así como fue reportado, una fuerte interacción metal-soporte podría afectar la morfología y cristalinidad de la nanopartícula. Entonces, los resultados de HRTEM estarían de acuerdo con aquellos de TPR, los cuales mostraron una interacción más fuerte con el soporte de las nanopartículas obtenidas con baja carga de Pt que aquellas formadas con alta carga.

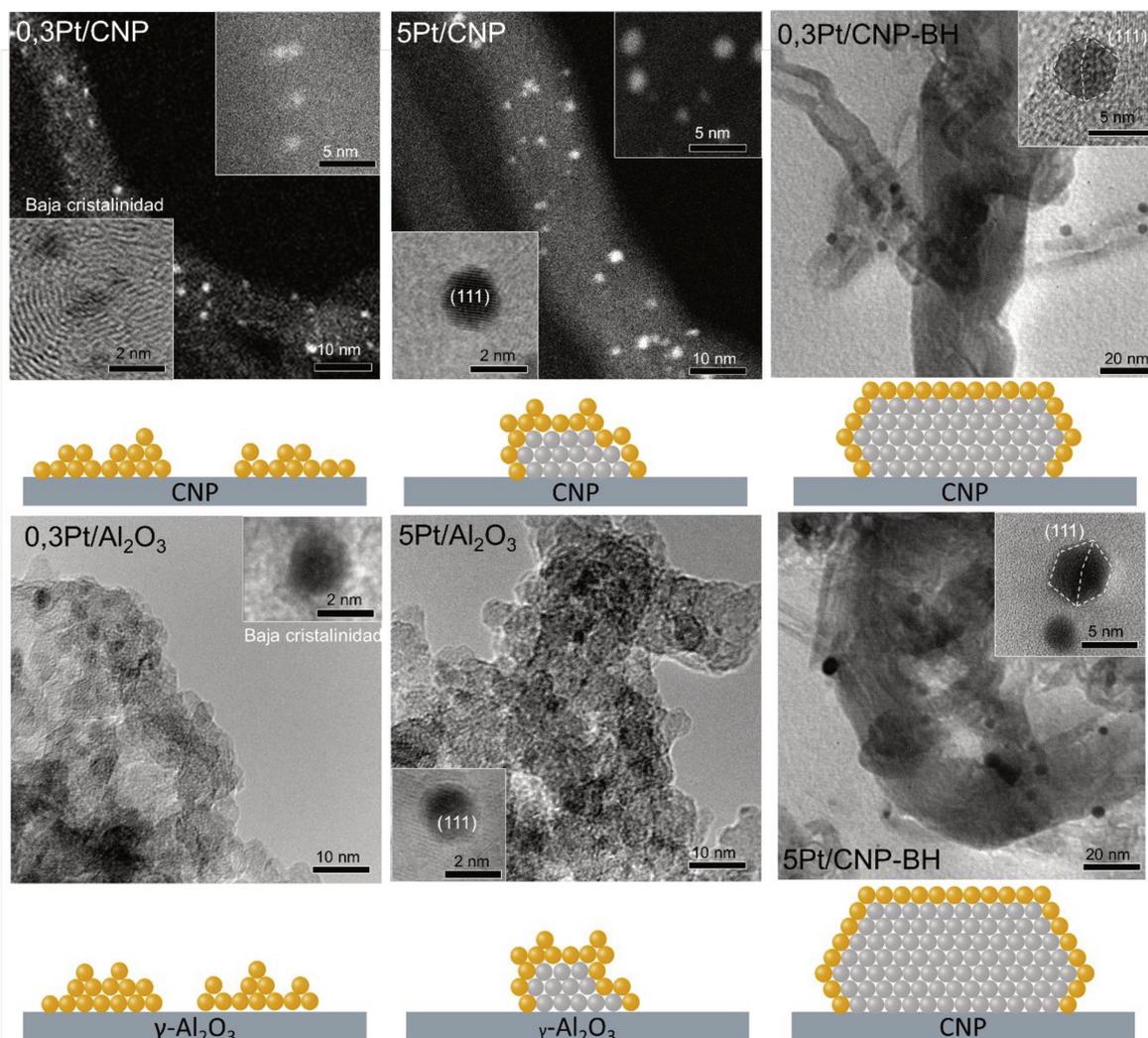


Figura 3.9. Imágenes HRTEM y HAADF STEM de los catalizadores monometálicos soportados en CNP y Al₂O₃. Ilustraciones de la estructura de las nanopartículas de Pt: esferas amarillas y grises representan los átomos de Pt en la superficie y en el seno, respectivamente.

A su vez, cuanto mayor sea la carga de Pt, mayor serán las filas de átomos de Pt que completan la estructura cristalina y el *bulk* de la partícula. De acuerdo con estas características, los catalizadores con alta carga de Pt mostraron una menor dispersión que los catalizadores con baja carga de Pt. De manera que, es de esperar una buena cristalinidad. Estas partículas estarían ancladas a los mismos sitios en el soporte (los cuales actuarían como semillas para el crecimiento de partículas) y tendrían más capas de átomos con el mismo tamaño promedio que aquellas con baja carga de Pt. En consecuencia, estas partículas también tendrían un menor porcentaje de sitios de Pt en esquinas y bordes considerando una partícula modelo, pero además, como se mencionó anteriormente, dado que el soporte influye en el crecimiento de las nanopartículas, estas podrían crecer de manera imperfecta y por lo tanto también tener otro tipo de estructuras atómicas (como escalones, vacancias y átomos aislados) generando una alta rugosidad superficial. Las imágenes de HRTEM concuerdan con este modelo de partículas. Además, se evidencia que los catalizadores con alta carga de Pt estaban conformados por pequeñas nanopartículas con forma redondeada, las cuales predominan como estructuras cristalinas con franjas reticulares características. Sin embargo, la mayoría de estas partículas no presentan una combinación clara de facetas reticulares características a un tipo de cristal; es decir no exhiben varias facetas así como es visualizado fácilmente en partículas cristalinas con una forma bien definida. El hecho de que las partículas se visualicen como redondeadas podría deberse a que las nanopartículas de Pt tienden a formarse o crecer sobre el soporte a partir de una estructura hemisférica aplanada. En este sentido ha sido reportado que es más probable que las nanopartículas de Pt pequeñas existan como un octaedro truncado (compatible con la forma redondeada) más que como nanocubos facetados o estructuras cuboctaédricas [18,20,26,32,96]. Al mismo tiempo, la visualización de estas imágenes de HRTEM de partículas con filas de átomos en algunos sectores no bien resueltas, podría explicar no solo la falta de resolución de combinación de facetas, sino también, la formación de una capa superficial más amorfa con rugosidad [41,64,95,97].

Así, la ilustración de los modelos de las partículas correspondientes para los catalizadores 5Pt/CNP y 5Pt/Al₂O₃ en la Figura 3.9 indica que las nanopartículas con forma redondeada podrían ser clave para la generación de sitios de Pt coordinativamente insaturados en una alta fracción en la superficie de la nanopartícula. Es decir, estas partículas presentarían, en consecuencia, una estructura rugosa o amorfa cerca de la superficie y se formaría a partir del crecimiento imperfecto de las nanopartículas sobre el soporte, lo que permite el depósito de partículas con una forma distorsionada. Además, dado que el tamaño medio de partícula en los catalizadores soportados sobre óxidos metálicos es ligeramente menor que el correspondiente a los catalizadores soportados sobre carbones, se puede concluir que los

catalizadores soportados sobre óxidos metálicos tendrían incluso más sitios coordinadamente insaturados.

Por otro lado, se sabe que mediante el método de preparación de reducción en fase líquida se pueden obtener partículas metálicas bien facetadas, como es característico de los modelos cristalinos, ya que las nanopartículas se forman en la mayor parte de la solución reductora sin ninguna o poca influencia del soporte [98,99]. A partir de los resultados de HRTEM se confirmó que debido a la mala interacción entre los átomos de Pt y el soporte durante la etapa de reducción, las nanopartículas de Pt se forman como cristales más perfectos con formas bien facetadas (ver Figura 3.9). En esta microfotografía se pueden observar tanto la forma consistente con partículas tipo cuboctahédricas (a bajo aumento) como las franjas reticulares de las facetas que forman las nanopartículas (a alto aumento). Adicionalmente, estas nanopartículas presentan un tamaño medio de partícula superior a los 3,0 nm. Cabe destacar que debido al método de preparación, se obtuvieron partículas con pocas imperfecciones y superficies lisas, donde las franjas reticulares están bien definidas y, por lo tanto, estas partículas pueden representarse mediante un modelo cristalino sin una capa de rugosidad superficial, como se muestra en la Figura 3.9. Cabe señalar que todos los catalizadores preparados por reducción en fase líquida fueron sometidos a un tratamiento térmico con H₂ a la temperatura a la que se llevó a cabo la reacción de deshidrogenación después de su preparación. Las mediciones TEM indican que el tamaño promedio de las partículas aumenta después del tratamiento térmico. Por ejemplo, 5Pt/CNP-BH aumentó de 3,3 a 4,4 nm. En consecuencia, estos resultados indicarían también que estas nanopartículas no interactuarían fuertemente con el soporte y se produciría fácilmente una sinterización con altas temperaturas.

3.4. Deshidrogenación de n-butano en reactor de flujo continuo

Para evaluar los catalizadores en la reacción de deshidrogenación de n-butano se utilizó un equipo de flujo continuo, la descripción del procedimiento experimental y análisis termodinámico de la reacción fueron presentados en el Capítulo II. Se estudiaron las diferentes series catalíticas en la reacción de deshidrogenación de n-butano en un reactor de flujo continuo. La Figura 3.10 muestra la conversión total del n-butano y las selectividades a todos los butenos en función del tiempo de reacción para las diferentes series catalíticas. La Tabla 3.12 muestra los resultados de la reacción de deshidrogenación de n-butano para los diferentes catalizadores, siendo (X) los valores de conversión, (S) los valores de selectividad a butenos, (Y) los valores de rendimiento a butenos y (ΔX) el parámetro de desactivación. El parámetro ΔX considera la desactivación catalítica a través del tiempo de reacción, y se

definió como $\Delta X = 100 * (X_0 - X_f)/X_0$, siendo X_0 y X_f los valores de conversión inicial y final, respectivamente.

Tabla 3.12. Conversión, selectividad y parámetro de desactivación para los catalizadores monometálicos en la deshidrogenación de n-butano en flujo continuo.

Catalizador	X_0	X_f	S_0	S_f	Y_0	Y_f	ΔX (%)
0,3Pt/CNP	29,1	21,7	92,3	95,1	26,8	20,6	25,4
0,5Pt/CNP	32,6	29,7	84,9	88,6	27,7	26,3	8,9
5Pt/CNP	45,6	26,8	44,4	61,2	20,2	16,4	42,1
0,3Pt/Al ₂ O ₃	44,9	10,2	50,8	82,3	22,8	8,4	77,2
0,5Pt/Al ₂ O ₃	36,1	15,9	58,6	78,4	21,1	12,5	55,9
5Pt/Al ₂ O ₃	70,1	48,0	20,8	35,4	14,6	16,9	31,5
0,3Pt/CV	33,4	27,7	78,4	81,7	26,2	22,6	17,1
0,5Pt/CV	38,0	30,7	75,6	80,3	28,7	24,6	19,2
5Pt/CV	48,9	37,7	52,6	65,8	25,7	24,8	22,9
0,3Pt/MgAl ₂ O ₄	23,2	11,8	79,1	82,5	18,3	9,7	49,1
0,5Pt/MgAl ₂ O ₄	35,7	22,9	67,6	77,5	24,1	17,7	35,8
5Pt/MgAl ₂ O ₄	74,1	56,9	18,9	29,9	14,0	17,0	36,7

Al comparar los resultados de la conversión inicial de n-butano para cada carga de Pt en todas las series de catalizadores preparados por impregnación, se puede observar que los catalizadores soportados sobre alúmina son más activos que los soportados sobre carbones. Sin embargo, aunque el catalizador con la mayor carga de Pt (5 %) soportado sobre la espinela de Mg también es más activo que los catalizadores correspondientes soportados sobre carbones, el catalizador de 0,3Pt/MgAl₂O₄ mostró la actividad inicial más baja al comparar actividades iniciales de todos los catalizadores. Por otro lado, a diferencia de los catalizadores de Pt soportados sobre óxidos, que presentan una caída significativa en la conversión a lo largo del tiempo, los catalizadores soportados sobre carbones mantienen una mejor actividad a lo largo del tiempo de reacción, especialmente esto se puede observar para catalizadores con bajas cargas de Pt. En efecto, como se observa en la Tabla 3.12, independientemente de la carga de Pt, los valores de los parámetros de desactivación para los catalizadores soportados sobre óxidos metálicos son superiores a los correspondientes a los catalizadores soportados sobre carbones (exceptuando el valor para el catalizador de 5Pt/CNP). Además, para los catalizadores soportados sobre óxidos metálicos, cuanto mayor es la carga de Pt, menores son los valores de los parámetros de desactivación, siendo lo contrario para los catalizadores soportados sobre carbones.

En relación con las selectividades hacia butenos, se encontraron altos valores para los catalizadores con bajas cargas de Pt (0,3 y 0,5 % p/p) soportadas sobre CNP, lo que corresponde a un hecho imprevisto encontrado para los catalizadores monometálicos, ya que se ha informado que típicos catalizadores monometálicos para este tipo de reacción no son muy selectivos [1,2,12,19,45,56,98,99]. Cabe señalar que el catalizador 0,3Pt/CNP presentó los valores de selectividad más altos, alrededor del 90%. Además, también se encontró un comportamiento inesperado entre selectividad y carga de Pt para todos los catalizadores preparados por impregnación. Como se observa a partir de los resultados de deshidrogenación, los valores de selectividad son más altos con una carga baja de Pt que con una carga alta de Pt a pesar de que se encuentra un tamaño de nanopartícula de Pt similar en cada serie catalítica. Al mismo tiempo, también se puede observar que la diferencia en selectividades entre cargas altas y bajas de Pt es mayor para catalizadores soportados sobre óxidos metálicos.

Cabe mencionar que a partir del análisis de los productos de reacción por cromatografía gaseosa se pudo corroborar que los principales productos secundarios de reacción fueron aquellos provenientes de craqueo o hidrogenólisis. Sin embargo, es conocido que las reacciones consecutivas como la deshidrogenación de monoolefinas a diolefinas y polímeros, se catalizan en los mismos sitios metálicos activos que la deshidrogenación de parafina a monoolefinas y promueven la formación de coque, otro producto indeseable de reacción. Como es conocido, los materiales pesados de carbón y el coque se depositan sobre la fase activa catalítica y no pueden ser estimados por cromatografía.

Por último, todos los catalizadores preparados por reducción en fase líquida mostraron una baja actividad pero una alta selectividad a olefinas. Estos resultados evidentemente pueden ser atribuidos a las diferencias en la estructuras de las nanopartículas, así como pudo observarse a través de los resultados de caracterización de HRTEM.

Respecto a la reacción de deshidrogenación de n-butano, cabe señalar que los valores de X_0 corresponden a la primera muestra tomada del efluente del reactor a los 10 min del inicio de la reacción, es decir, una vez alcanzado el estado estacionario. No obstante, los depósitos de carbón y la formación de coque siempre se forman de manera más significativa al comienzo de la reacción [75,79,100]. Asimismo, la selectividad intrínseca al iniciar la reacción también se puede evaluar ya que, en este momento, no existirían sitios activos bloqueados por depósitos de carbón. Por estos motivos se propone evaluar también a los catalizadores en un equipo de pulsos el cual permite obtener información sobre la deposición inicial de

coque y el comportamiento catalítico en los primeros pasos de la reacción, lo que no se puede observar en experimentos de flujo continuo.

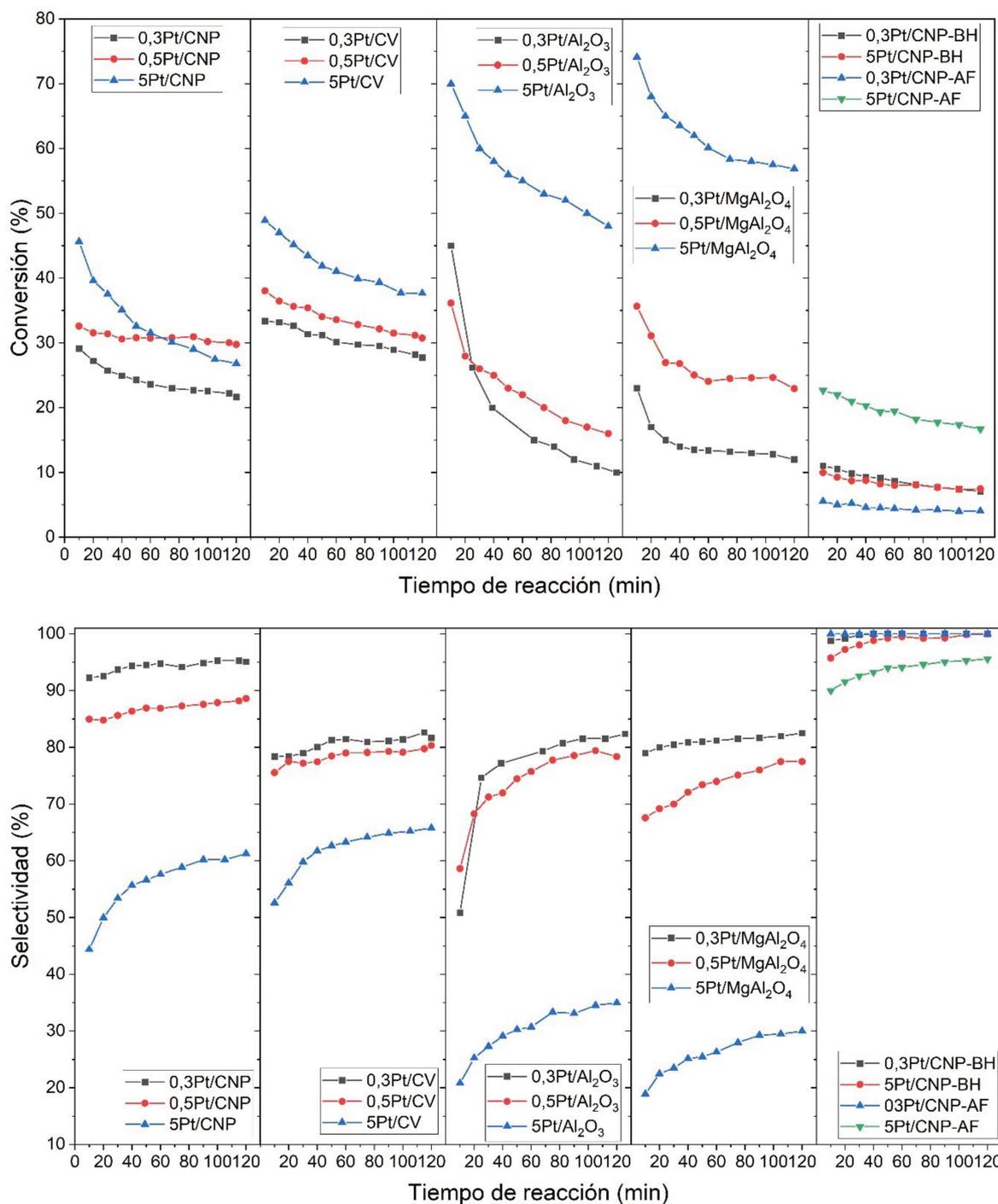


Figura 3.10. Conversión y selectividad para los catalizadores monometálicos en la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo

3.5. Deshidrogenación de n-butano en reactor por pulsos

Para evaluar el comportamiento de los catalizadores en las primeras etapas de reacción se utilizó un equipo de pulsos. El procedimiento experimental y condiciones de operación fueron

descritas en el Capítulo II. Respecto a esta técnica habría que mencionar que la inyección del primer pulso de n-butano se produce sobre una superficie limpia y libre de carbón, a diferencia de los experimentos de flujo. Esto permitiría evaluar la deposición inicial de carbón y luego de cada inyección de pulsos, y en consecuencia, el efecto de la deposición de coque sobre la actividad y selectividad. Las Figuras 3.11 (a), (b) y (c) muestran la conversión de n-butano, la selectividad a n-butenos y la retención de carbón en los catalizadores con las cargas de Pt más bajas en función del número de pulsos. La retención de carbón se calculó mediante un balance de carbono entre la entrada y la salida del reactor. A partir de estos resultados, se puede observar que la conversión de n-butano es muy alta con el primer pulso para las muestras $0,3\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $0,3\text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (Figura 3.11 (a)). Estos catalizadores también muestran una selectividad insignificante hacia los n-butenos en el primer pulso, por lo tanto, una selectividad hidrogenolítica muy alta (Figura 3.11 (b)). A medida que aumenta el número de pulsos, la conversión disminuye y la selectividad a todos los butenos aumenta ligeramente (con la consiguiente disminución de la selectividad hidrogenolítica). Sin embargo, la selectividad hacia n-butenos alcanza valores muy bajos en los últimos pulsos. Por lo tanto, estos hechos indicarían que al inicio de la reacción, la selectividad a la hidrogenólisis es prácticamente total o muy alta en estos catalizadores soportados sobre materiales de óxidos metálicos. Adicionalmente, ya que la conversión del catalizador disminuye, estos efectos van acompañados de una importante retención de carbón (como deposición de carbón o formación de coque) durante los primeros pulsos (Figura 3.11 (c)), siendo la cantidad acumulada de carbón después de cada pulso mayor en el catalizador soportado sobre alúmina que en el catalizador soportado en el aluminato de Mg. También, para ambas muestras se observa que la deposición de carbón disminuye con el número de pulsos. Efectivamente, el porcentaje de carbón retenido en cada pulso disminuye respecto al pulso anterior, lo que se hace más pronunciado tras varios pulsos de n-butano inyectado en el reactor con los catalizadores soportados sobre ambas clases de óxido. Así, se puede deducir que los catalizadores monometálicos soportados sobre óxidos metálicos tienen una cierta cantidad de sitios hidrogenolíticos muy activos, que producen una importante hidrogenólisis o ruptura del enlace C-C durante los primeros pulsos de butano. Dado que simultáneamente se produce una extensa deposición de carbón en la superficie del Pt, se puede concluir que los sitios hidrogenolíticos también promoverían la formación de coque. De manera que, la formación de carbón produciría un envenenamiento selectivo de los sitios hidrogenolíticos disminuyendo la selectividad a los productos secundarios de la hidrogenólisis y aumentando la selectividad a los n-butenos en los primeros pasos de la reacción. Los resultados indican que al inicio de la reacción (primeros pulsos), la fase metálica soportada sobre materiales de óxidos metálicos muestra una actividad muy alta, pero es rápidamente envenenada por el carbón con la consecuente desactivación del catalizador (últimos pulsos). Además, cabe

recordar que los valores de los parámetros de desactivación obtenidos en experimentos de flujo continuo para estos catalizadores son muy elevados, lo que indica que la retención de carbón continúa a lo largo del tiempo de reacción. Dado que la selectividad hacia n-butenos en experimentos de flujo continuo también aumenta simultáneamente a medida que disminuye la conversión, los resultados también indicarían que habría muchos sitios hidrogenolíticos en estos catalizadores soportados sobre óxidos metálicos.

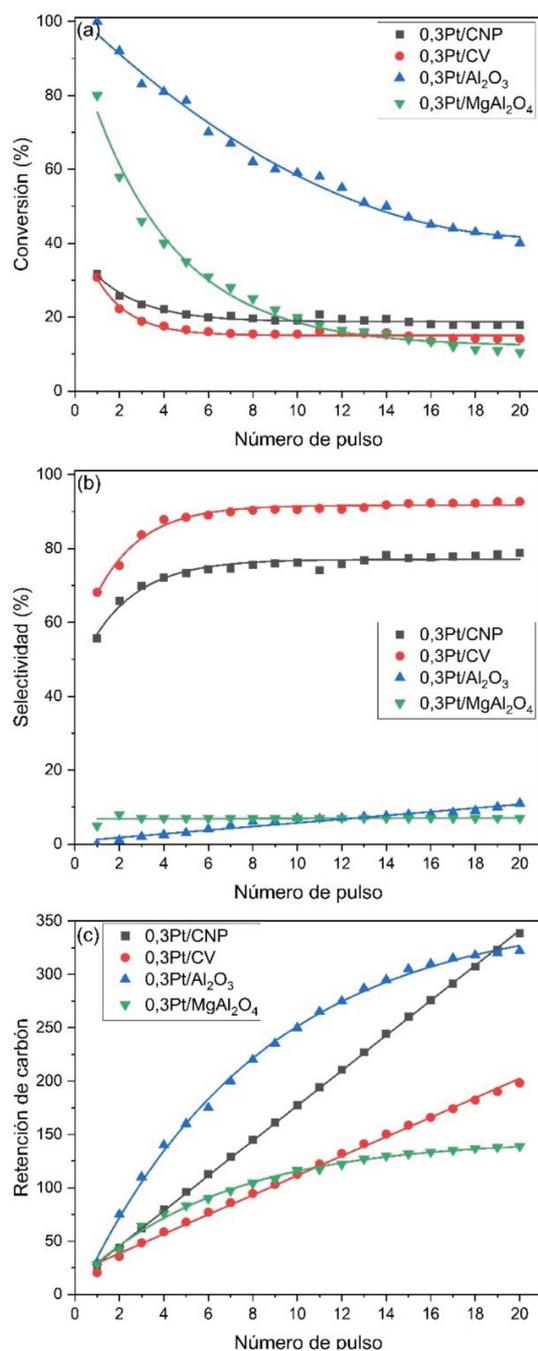


Figura 3.11. La reacción de deshidrogenación del n-butano para los catalizadores monometálicos en función del número de pulsos.

Por otro lado, los catalizadores soportados sobre carbones, mostraron al inicio de la reacción de deshidrogenación evaluada mediante experimentos de pulsos (Figura 3.11 (a)), valores de conversión ligeramente superiores a los valores correspondientes encontrados en experimentos de flujo continuo. Esto también podría ser explicado considerando que la inyección del primer pulso de n-butano se produce sobre una superficie limpia y libre de carbón depositado. A su vez, estos valores de conversión también son inferiores a los encontrados para catalizadores soportados sobre óxidos. Mientras que la principal ruta de reacción en los primeros pasos de la reacción es la hidrogenólisis en catalizadores soportados sobre óxidos metálicos, la deshidrogenación compite con la hidrogenólisis en catalizadores soportados sobre carbones. Además, para estos catalizadores, los valores de selectividad a n-butenos para el primer pulso son más bajos que los encontrados en experimentos de flujo, pero también significativamente más altos que los encontrados para catalizadores soportados alúmina y aluminato de magnesio por el sistema de pulsos (Figura 3.11 (b)). A medida que aumenta el número de pulsos, el comportamiento de los catalizadores soportados sobre carbones también difiere del de aquellos soportados sobre materiales oxídicos. Cabe señalar que los catalizadores soportados sobre carbón alcanzan rápidamente un estado casi estacionario después de 4-5 pulsos, y luego los valores de conversión disminuyen ligeramente en los siguientes pulsos. Este comportamiento va acompañado de un aumento significativo de los valores de selectividad a n-butenos en los primeros pulsos y un ligero aumento en los últimos pulsos, alcanzando valores similares a los encontrados al inicio de la reacción en experimentos de flujo. Como se ve en la Figura 3.11 (c), la retención de carbón en los primeros pulsos para los catalizadores soportados sobre carbón es similar a la del catalizador soportado sobre espinela de Mg pero menor que para cualquiera de los pulsos encontrados para el catalizador soportado sobre alúmina. Además, hay que señalar que, a diferencia de los catalizadores soportados sobre óxidos metálicos, la retención de carbón disminuye proporcionalmente con cada pulso respecto al pulso anterior. Estos hechos estarían indicando que el carbón depositado produciría también un envenenamiento de los sitios hidrogenolíticos, con la consiguiente desactivación del catalizador y aumento de la selectividad a n-butenos. Sin embargo, los valores de selectividad sólo aumentan ligeramente cuando se inyectan los últimos pulsos al reactor. Este comportamiento también se observa en experimentos de flujo: a pesar de la formación de coque y la desactivación continua a lo largo del tiempo de reacción, la selectividad hacia los n-butenos sólo aumenta ligeramente. Este fenómeno podría indicar que inicialmente existiría una menor cantidad de sitios hidrogenolíticos en los catalizadores soportados sobre carbones que en los soportados sobre óxidos y/o que estos sitios tendrían una actividad diferente. Así, los sitios hidrogenolíticos más activos podrían predominar en catalizadores soportados sobre óxidos, definiendo a estos catalizadores como intrínsecamente hidrogenolíticos.

Los resultados de las pruebas de flujo y pulso indican que las reacciones secundarias de hidrogenólisis y formación de coque son inevitables. En todos los catalizadores, aunque la hidrogenólisis disminuye a medida que avanza la deshidrogenación, la deposición de coque parece ser constante. Entonces, los catalizadores fueron sometidos a pruebas adicionales para constatar este hecho. Los catalizadores fueron evaluados en la reacción de deshidrogenación con un tiempo de reacción mayor que los utilizados inicialmente. Después de 24 h de reacción, la actividad del catalizador $0,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue despreciable, indicando prácticamente la desactivación total del catalizador. Para el catalizador de $0,5\text{Pt}/\text{CNP}$, el parámetro de desactivación aumenta de 8,2 (a las 2 h) a 54,2 (a las 24 h). Estos resultados demuestran, entonces, que los catalizadores soportados sobre carbón tendrían una mayor vida útil en reacciones de deshidrogenación.

3.6. Pruebas de caracterización adicionales de catalizadores usados en el deshidrogenación de n-butano en flujo continuo

Las fases catalíticas de los catalizadores parecen permanecer sin cambios después del período de reacción. Los resultados de XPS luego de la reacción no muestran cambios ni en los valores de energía de enlace del Pt4f ni en los estados de oxidación, lo que indica que no habría cambios electrónicos. Las mediciones TEM tampoco muestran ningún cambio en el tamaño de las partículas. Por tanto, estos resultados indicarían que las fases catalíticas sólo están bloqueadas por depósitos de carbón o coque.

También se llevaron a cabo mediciones de espectroscopia Raman de los catalizadores con baja y alta carga soportados sobre nanotubos de carbono y alúmina después de 2 h de reacción. Como se mencionó anteriormente, la espectroscopía Raman se puede utilizar para detectar el grado de desorden estructural de los carbones y es una técnica sensible para evaluar cambios estructurales [65,66]. Se pueden realizar mediciones espectroscópicas de Raman sobre catalizadores de Pt soportados durante corridas de larga duración o ensayos de durabilidad, para evaluar, por ejemplo, reacciones de cambios sobre el soporte y/o la cantidad y tipo de coque formado en la superficie de los catalizadores soportados tanto sobre materiales de óxidos metálicos como de carbón [65,101–103].

La Figura 3.12 muestra los espectros Raman de los catalizadores soportados sobre nanotubos de carbono y alúmina. Para catalizadores soportados sobre alúmina, los resultados muestran la aparición de bandas características sp^2 y sp^3 para carbones, lo que confirmaría directamente la formación de depósitos de carbón sobre los catalizadores. Además, las bandas D y G se desplazan a números de onda más altos y los valores de las relaciones I_D/I_G son superiores a 1,5. La posición de estas bandas y la relación de intensidad

de las bandas D y G podrían proporcionar información adicional sobre la naturaleza de los depósitos de carbón [65,102]. La banda G corresponde a la vibración de estiramiento de cualquier par de sitios e C con hibridación sp^2 , ya sea en cadenas con estructuras C=C o en anillos aromáticos. Sin embargo, la banda D corresponde al modo de vibración de sitios de C con hibridación sp^3 sólo en anillos, no en las cadenas [65,102]. Entonces, ambas bandas pueden aparecer en los espectros Raman de carbones gráficos o con alguna estructura gráfica pero incluso sin un orden o estructura gráfica en particular. Por otra parte, se sabe que la formación de depósitos de carbón sobre los catalizadores se produce por la polimerización de las olefinas formadas durante la deshidrogenación [2,43,75,79,104]. Estos depósitos formarían inicialmente polienos y luego evolucionarían a oligómeros o polímeros y aromáticos, volviéndose así más gráficos [104,105]. Así, según estos resultados, después de 2 h de reacción, la naturaleza del coque depositado sobre catalizadores soportados sobre alúmina correspondería a un carbón gráfico pero, como la relación D a G es mayor que la de los carbones gráficos ordenados (como los nanotubos de carbono), el carbón gráfico tendría un alto grado de desorden estructural.

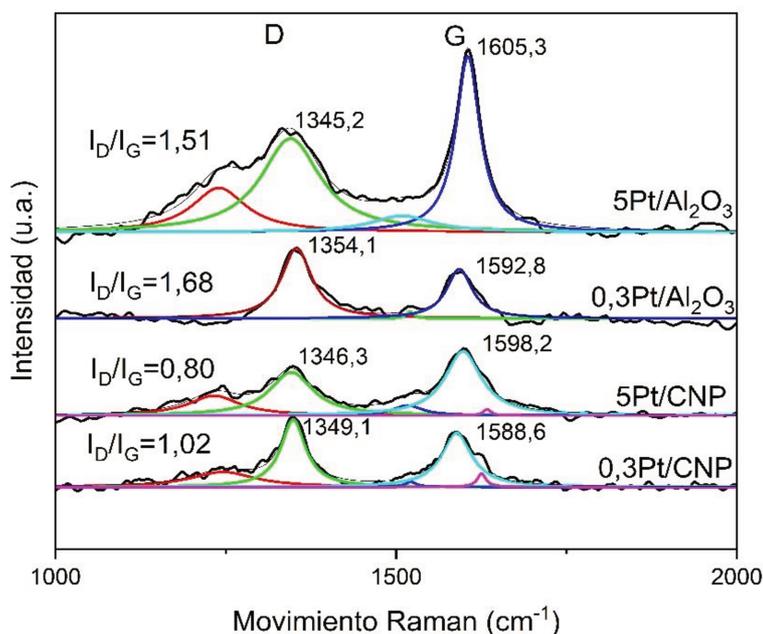


Figura 3.12. Espectro Raman de los catalizadores monometálicos después de reacción de deshidrogenación de n-butano.

Los resultados para catalizadores soportados sobre carbón son más difíciles de interpretar debido a la superposición de las señales de los depósitos de carbón con las del soporte. A pesar de esto, se pueden sacar algunas conclusiones. Dado que los valores de la relación

I_D/I_G disminuyen respecto a los del soporte, estos resultados podrían indicar que sólo la intensidad de la banda G aumenta debido a la formación de un tipo de carbón alifático desordenado, o también que una parte del carbón formado podría depositarse en el límite de las partículas de Pt, contribuyendo a reducir los defectos en la estructura de los nanotubos de carbono, ya que la intensidad de la banda D disminuye. En cualquier caso, estos resultados indicarían que la naturaleza del coque depositado sobre catalizadores soportados sobre carbones es diferente a los soportados sobre alúmina.

3.7. Discusión de resultados

La función clave de un catalizador de deshidrogenación es favorecer la reacción principal mientras se minimizan otras reacciones secundarias. Como se mencionó anteriormente en el capítulo introductorio, se sabe que los catalizadores monometálicos soportados no son muy selectivos para la deshidrogenación y no han sido bien estudiados en carbones [12,19,44]. Dado que la reacción principal en la deshidrogenación catalítica es la formación de monoolefinas, otras reacciones como la deshidrogenación consecutiva, hidrogenólisis, craqueo, isomerización y formación de coque ocurren en detrimento de la selectividad. Luego, a medida que se forman diversos subproductos, el catalizador se desactiva debido a la contaminación por materiales carbonosos pesados. Debería ser notado que las reacciones consecutivas, como la deshidrogenación de monoolefinas a diolefinas y luego a polímeros con gran porcentaje de carbono, se catalizan en los mismos sitios metálicos activos que la deshidrogenación de parafina a monoolefinas y facilitan la formación de coque. Dado que la reacción de las olefinas en las nanopartículas metálicas es más rápida que la de la parafina (porque las olefinas interactúan con las fases metálicas más fuertemente que la parafina), uno de los roles de la fase metálica es debilitar selectivamente la interacción metal-olefina sin afectar la interacción metal-parafina [2,26]. Sin embargo, incluso cuando esto ocurre, otras reacciones secundarias, como la hidrogenólisis, disminuyen la selectividad. Además, los catalizadores soportados sobre soportes ácidos como la alúmina tienen sitios ácidos que aceleran la isomerización, craqueo, oligomerización y polimerización de materiales olefínicos, aumentando la formación de coque y disminuyendo la selectividad [1,2].

El principal problema con respecto a la ocurrencia simultánea de reacciones secundarias, como la hidrogenólisis y la formación de coque, es que algunas se ven favorecidas termodinámicamente sobre la reacción de deshidrogenación a la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso. De hecho, así como se explicó en el Capítulo I, la reacción de deshidrogenación es endotérmica y debe llevarse a cabo a altas temperaturas, por lo que se produce una situación de compromiso ya que cuanto mayor es la temperatura de reacción, mayor es la cantidad de productos secundarios [1,2,43].

Cabe mencionar que la deshidrogenación de parafinas livianas se considera una reacción estructuralmente insensible, es decir, todos los átomos de la fase metálica se consideran sitios activos [16,17,26,34], sin embargo, las reacciones secundarias que tienen lugar en la fase metálica de un catalizador de deshidrogenación son reacciones sensibles a la estructura; requiere un determinado conjunto o un determinado tipo de átomos [16,26]. Por otro lado, así como fue mencionado anteriormente, para una determinada nanopartícula, la cantidad en la superficie ocupada por estos conjuntos o este tipo de átomos están relacionados con la geometría y la forma de la nanopartícula. Por lo tanto, la estructura superficial vista como la fracción de sitios o átomos metálicos de la superficie, ubicados en esquinas, bordes y planos, se puede estimar utilizando un modelo de nanocristales que representa la forma de la nanopartícula [25,35,41]. Así, como consecuencia de estos fundamentos, Somorjai llevó a cabo estudios de reacciones de deshidrogenación e hidrogenólisis utilizando como catalizador distintas fases cristalográficas de Pt con diferentes concentraciones relativas de átomos en planos, escalones y pliegues [26]. Estos estudios muestran que la velocidad de hidrogenólisis aumenta con la densidad de átomos en pliegues, mientras que la tasa de deshidrogenación no se ve afectada. La independencia de la velocidad de deshidrogenación con la densidad de átomos en escalones y pliegues indica que la reacción es, de hecho, insensible a la estructura, mientras que la reacción de hidrogenólisis es sensible a la estructura. También, a partir de estos estudios se encontró que la quimisorción de hidrocarburos en la superficie del Pt requiere baja energía de activación; sin embargo, se observó que la energía de activación para reacciones superficiales, como aquellas que involucran la ruptura de enlaces C-H y C-C, se reduce considerablemente en los escalones atómicos ubicados en la superficie del Pt. Estos hechos indican que la deshidrogenación puede ocurrir rápidamente en los escalones, pero también que los escalones son sitios principalmente responsables de la ruptura del enlace C-H y que los pliegues son responsables de la ruptura del enlace C-C, ya que la hidrogenólisis se promueve en los pliegues generados en los escalones atómicos. También se ha informado que debido a que la energía promedio del enlace C-C (347 kJ/mol) es más débil que la del enlace C-H (414 kJ/mol), la escisión de los enlaces C-C ocurre más fácilmente [3,106]. Cabe señalar que la diferencia en la capacidad de romper enlaces de los distintos sitios o átomos de la superficie se puede estimar por el número de átomos vecinos más cercanos. Mientras que las esquinas, escalones y pliegues son sitios atómicos con un número de coordinación bajo, las terrazas o planos representan sitios atómicos con un número de coordinación alto. Esto es importante porque cada sitio tiene una estructura local y una densidad de carga únicas. La densidad de carga en las esquinas se ha calculado para varias nanopartículas metálicas [26,107]. Para Pt, los resultados indican que en las esquinas hay una densidad de carga neta positiva la cual podría ayudar a polarizar aún más las moléculas entrantes que llegan a la superficie y promover la

adsorción y ruptura de los enlaces C-H y C-C. Estos resultados concuerdan con los que indican una mayor reactividad para la ruptura de enlaces en sitios atómicos como esquinas, escalones y pliegues que en los sitios de terrazas atómicas o superficies planas.

En relación al carácter sensible o insensible de la reacción, el mismo estuvo históricamente ligado al efecto del tamaño debido al supuesto de que una nanopartícula con un determinado tamaño tendría una estructura única basada en la cantidad relativa de átomos en las esquinas, bordes y terrazas o planos. Además, debido a que cuanto más pequeñas son las partículas, mayor es el porcentaje de esquinas y bordes en relación con los de los planos, y que los átomos coordinativamente insaturados en esos sitios serían activos en reacciones secundarias a la deshidrogenación, se cree que los tamaños bajos de partículas son perjudiciales para la selectividad de la reacción. Sin embargo, se encontró una actividad y selectividad diferente para cada serie catalítica con diferente carga de Pt y tamaño de partícula similar y pequeño. Asimismo, los resultados de la deshidrogenación también muestran que el soporte podría tener una influencia importante en la reactividad de los sitios que catalizan las reacciones secundarias. En consecuencia, estos resultados indican que se obtiene una estructura diferente de la fase catalítica para cada catalizador con una misma carga de Pt y un tamaño de partícula similar.

En conjunto con los resultados de las reacciones test (Sección 3.3.11) se puede inferir que los catalizadores soportados sobre óxidos metálicos deshidrogenan el n-butano más fácilmente que los catalizadores soportados sobre carbones. La capacidad podría estar relacionada con un efecto del soporte (interacción metal-soporte) que implicaría que el soporte (Al_2O_3 o MgAl_2O_4) toma densidad electrónica de la fase metálica (o la fase metálica cede densidad electrónica al soporte), dejando sitios activos tanto en átomos de Pt coordinativamente saturados como insaturados con una densidad de carga menor que en otros soportes. Esa densidad de carga positiva en átomos de Pt fue confirmada a partir de los resultados de Hidrogenación competitiva de benceno y tolueno (Sección 3.3.11.3). Sin embargo, con una densidad de carga positiva también se ven favorecidas las reacciones secundarias. Entonces, estos sitios también permitirían reacciones consecutivas de deshidrogenación e hidrogenólisis, disminuyendo así la selectividad y la estabilidad del catalizador. Es posible que deshidrogenaciones consecutivas conduzcan a la formación de polímeros y finalmente coque, lo que provocaría la desactivación del catalizador. Así como se observó a partir de la deshidrogenación de n-butano por pulsos en las primeras etapas de reacción, los catalizadores soportados sobre óxidos son altamente hidrogenolíticos y generan gran cantidad de depósitos de carbón. De hecho, la desactivación se produce en una proporción significativa en catalizadores soportados sobre óxidos y la formación de coque fue confirmada mediante análisis Raman (Figura 3.12). Por otra parte, también se dedujo de los

resultados de quimisorción y reacciones test que cuanto mayor es la carga de Pt, mayor es la cantidad de átomos de Pt agrupados como nanocristales y mayor carácter metálico de las nanopartículas. Por lo tanto, considerando los modelos de partículas convencionales, estos nanocristales tendrían teóricamente una menor cantidad de átomos insaturados coordinativamente. Dado que ha sido reportado que estos sitios son muy reactivos a las reacciones secundarias, los catalizadores con mayor carga de Pt deberían mostrar las mayores selectividades para la deshidrogenación a olefinas. En consecuencia, dado que este hecho no ocurre, teóricamente solo con estos resultados no se podría explicar el comportamiento de la selectividad en relación con las diferentes cargas de Pt, pero es posible obtener pistas con los resultados obtenidos por HRTEM sobre las nanopartículas de Pt en los diferentes catalizadores.

Por otro lado, para los catalizadores soportados sobre carbones, la deshidrogenación de n-butano es más difícil de llevar a cabo, como se puede deducir de los resultados de energía de activación de la reacción de prueba CHD. Además, los valores de TOF para la deshidrogenación de ciclohexano son menores que los correspondientes a los catalizadores sobre óxidos, así infiriendo la existencia de efectos estructurales. Los sitios activos tienen una mayor densidad electrónica debido al efecto donante de los materiales grafiticos. La densidad de carga negativa en átomos de Pt en estos soportes fue confirmada según resultados de hidrogenación competitiva de benceno y tolueno. Estos sitios catalíticos más electronegativos se vuelven menos activos debido a la mayor densidad electrónica que afecta la capacidad de adsorber y romper enlaces tanto para reacciones de deshidrogenación como de hidrogenólisis. También, cuanto mayor es la densidad de la fase metálica, menor es la adsorción de olefinas. Así, una vez formadas las olefinas, se desorben más fácilmente, no quedan adsorbidas en la superficie del catalizador, y además se dificulta su readsorción. Por lo tanto, el aumento de la densidad electrónica de las nanopartículas de Pt atenúa la energía de enlace, particularmente la del enlace C=C, y en consecuencia, se inhiben las reacciones de deshidrogenación consecutivas que conducen a la formación de coque. En este sentido, resultados de Raman muestran una naturaleza distinta del coque formado en catalizadores soportados sobre carbones, infiriéndose depósitos de carbón más livianos y menos polimerizados. Dado que se formaría menos coque en la fase metálica, los catalizadores preparados sobre carbones se desactivarían menos que los soportados sobre óxidos metálicos. De hecho, este fenómeno es evidencia de los resultados de la deshidrogenación del n-butano, que muestran que los catalizadores tienen una alta estabilidad y también altas selectividades a monoolefinas. En relación con el comportamiento de la selectividad con diferentes cargas de Pt, se pueden llegar a las mismas conclusiones que para catalizadores soportados sobre óxidos. A medida que aumenta la cristalinidad existe una menor cantidad

de átomos coordinativamente insaturados sería esperada y el comportamiento de selectividad no podría explicarse con solo estos resultados y mediante modelos cristalinos simples.

De acuerdo con los resultados de HRTEM (Sección 3.3.12) si es posible correlacionar el comportamiento catalítico. Esto es debido a que esta técnica permite analizar la morfología de los átomos activos superficiales y de la partícula. Los resultados de HRTEM demuestran que las partículas que crecen sobre un soporte por medio del método de impregnación convencional lo hacen de manera imperfecta (escalones, átomos aislados superficiales, etc) que se traduce como rugosidad superficial en las imágenes de HRTEM. Esos sitios aumentarían la cantidad de sitios coordinativamente insaturados con similar tamaño de partícula independientemente de la carga de Pt, y considerando la dispersión para cada carga de Pt analizada, es posible deducir y confirmar por HRTEM que la mayor cantidad de sitios coordinativamente insaturados se encontrarían en las nanopartículas generadas con altas cargas de Pt. Entonces, cuanto mayores sean los sitios de átomos coordinadamente insaturados, mayor será el porcentaje de productos secundarios y, en consecuencia, menor la selectividad hacia las n-olefinas. Por lo tanto, los catalizadores con alta carga de Pt serían menos selectivos y los catalizadores con baja carga de Pt serían más selectivos. Además, dado que el tipo de soporte influye en el crecimiento y las propiedades electrónicas de las nanopartículas, a su vez, para la misma carga de Pt, los catalizadores sobre materiales de carbono serían más selectivos a las n-olefinas que los soportados sobre óxidos.

A partir de los resultados de los catalizadores preparados por reducción en fase líquida otras conclusiones adicionales pueden ser arribadas. Los resultados de CHD revelan que la deshidrogenación ocurre más fácilmente en estos catalizadores así como ocurre para los catalizadores soportados sobre óxidos. Sin embargo, estos catalizadores poseen tamaños de partículas mayores que los catalizadores homólogos preparados por impregnación convencional y una más baja dispersión así como fue confirmado por TEM y HRTEM. Además, en contraposición a los catalizadores soportados sobre óxidos, la fase metálica no tendría densidad electropositiva, y a causa de una menor interacción con el soporte, tampoco sería tan electronegativa así como los catalizadores preparados por impregnación convencional. Así, mientras que los catalizadores soportados sobre óxidos son muy reactivos tanto en deshidrogenación como en reacciones secundarias y no muy selectivos a olefinas, lo contrario es observado para los catalizadores preparados por reducción en fase líquida; estos son muy poco activos pero muy selectivos a olefinas.

Al analizar la estructura superficial y morfología de las partículas en catalizadores preparados por reducción en fase líquida, otras correlaciones que involucran el tipo de sitios activo ocurren a la luz de correlacionar el comportamiento catalítico. En primer lugar, los resultados

de HRTEM muestran que las nanopartículas pueden ser asignadas a un modelo octaédrico, el cual consiste de una mezcla de caras o facetas de Pt(100) y Pt(111) termodinámicamente en equilibrio [18,32]. De acuerdo a los modelos convencionales de partículas, sitios atómicos de Pt en las caras o planos serían dominantes para partículas con tamaños por encima de 2 nm [25,33]. Entonces, así como el tamaño incrementa, la fracción de átomos coordinativamente insaturados en esquinas y bordes disminuye significativamente.

Así, las nanopartículas de Pt preparadas por el método de reducción en fase líquida tendrían una pequeña cantidad de átomos coordinativamente insaturados, las reacciones secundarias se inhibirían, aumentando la selectividad en la deshidrogenación del n-butano. Fue reportado que estos sitios con átomos coordinativamente insaturados eran más activos para la deshidrogenación que los sitios de Pt en los planos, por lo que se observa una disminución significativa en la actividad [26]. En relación a estos hechos, cabe añadir que las estimaciones de la fracción de sitios superficiales en un cristal de Pt ideal como octaedro u octaedro truncado (modelo de la Figura 3.9) también muestran que el número de átomos superficiales en las facetas de Pt(111) en una nanopartícula de Pt es mucho mayor que el correspondiente a las facetas de Pt(100) (más de un orden de magnitud), siendo este hecho independiente del tamaño de partícula [18,25,35,36]. Cabe señalar que los átomos de Pt en las facetas de Pt(111) tienen un número de coordinación más alto que en las facetas de Pt(100) y, en consecuencia, las superficies densas de Pt(111) también tendrían una mayor densidad electrónica. Ha sido reportado que estas facetas del Pt pueden estar relacionadas con el mecanismo típico de deshidrogenación [3,16,26,34,108–110].

Estos estudios demuestran que las nanopartículas de Pt muestran un fuerte comportamiento estructuralmente sensible tanto en la activación del enlace C-H para producir olefinas como en la activación del enlace C-C para generar productos secundarios. En este sentido, los estudios cinéticos combinados con cálculos de la teoría de densidad funcional (DFT) muestran que las energías de activación de la deshidrogenación para la primera y segunda activación del enlace C-H son menores en las esquinas, bordes y en las facetas de Pt(100) que en las superficies de Pt(111), indicando así que la energía de activación para la reacción de deshidrogenación sería menor en sitios coordinativamente insaturados y por lo tanto que los catalizadores de Pt con una alta fracción de bordes, esquinas y facetas de Pt(100) conducirían a una energía de activación de la deshidrogenación menor y, por tanto, a una mayor actividad [108,109]. Así, estos resultados ayudarían a explicar el comportamiento catalítico en relación a la baja actividad encontrada con los catalizadores preparados por el método de reducción en fase líquida, ya que en las nanopartículas obtenidas por este método se encontró un bajo número de bordes, esquinas y facetas de Pt(100). Además, ya que los

cristales fueron formados sin interacción con el soporte y con menos imperfecciones, los mismos no tendrían una superficie rugosa.

Además, la mayor participación de superficies densas de Pt(111) en la deshidrogenación como sitios activos también ayudaría a explicar la baja desactivación y la muy alta selectividad a los n-butenos. También ha sido reportado que la adsorción de los dobles enlaces C=C (es decir, la adsorción del producto de deshidrogenación) en las facetas de Pt(100) y los átomos de baja coordinación, como las esquinas y los escalones, es más fácil que en las superficies de Pt(111). A su vez, sobre superficies de Pt(111), la coordinación del doble enlace C=C no es favorable debido a la agrupación de átomos y distancias de enlaces, además de la alta densidad electrónica que produciría repulsión electrónica [3,19–21,109,110]. Cabe señalar que la reabsorción de olefinas podría conducir a más reacciones de deshidrogenación y ruptura de enlaces C-C y, en consecuencia, a una mayor cantidad de productos de hidrogenólisis, precursores de coque, o coque. Por otro lado, la desorción de la olefina formada también importa. Si la interacción entre el átomo de C y el sitio activo es muy fuerte, será difícil que la olefina adsorbida se desorba. Por ejemplo, fue reportado que, la barrera de energía para la desorción del propileno en átomos de Pt de baja coordinación es mayor que la energía de activación para la deshidrogenación del propileno, lo que genera una fuerte preferencia por la formación de intermedios profundamente deshidrogenados [3,108–111]. Sin embargo, en superficies de Pt(111), la diferencia en la energía de activación entre la deshidrogenación y la desorción de propileno es menor, por lo que, como resultado, se predice que la selectividad hacia el propileno será mayor en esta superficie [108]. Entonces, en acuerdo con estos reportes los resultados derivados de esta investigación indican que el número de facetas de Pt(111) que componen las nanopartículas de Pt preparadas por el método de reducción en fase líquida, juegan un rol fundamental en la alta selectividad a olefinas encontrada. Estos resultados también están de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de catalizadores preparados por impregnación convencional, ya que una menor cantidad de superficies de Pt(111) implicaría que otras facetas con menor coordinación de átomos de Pt y otros sitios coordinadamente insaturados quedarían expuestos como sitios muy activos en la deshidrogenación, pero también en la hidrogenólisis y la readsorción de olefinas con la consiguiente formación e coque en detrimento de la selectividad hacia las olefinas.

Entonces, los resultados de este capítulo revelan que las diferencias en los sitios atómicos superficiales y en la morfología de las nanopartículas de los diferentes catalizadores juegan un rol clave en el diseño de un catalizador ya que la estructura atómica superficial podría ser tallada o hecha a medida de acuerdo al soporte y al método de preparación del catalizador.

3.8. Conclusiones

Los resultados catalíticos en la deshidrogenación de n-butano de los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre materiales de carbono mostraron mayor selectividad a butenos que los catalizadores soportados sobre materiales oxídicos convencionales, esto se atribuyó por un lado a una mayor densidad electrónica en los sitios activos de Pt, lo que atenuaría la energía de unión del enlace C=C de las monoolefinas y, por tanto, inhibiría las reacciones de deshidrogenación consecutivas y facilitaría la desorción de los butenos formados. Por otro lado, el tamaño medio de partículas de los catalizadores soportados sobre carbones y óxidos metálicos fue muy similar, alrededor de 2 y 1,8 nm, independientemente de la carga de metal. Por lo tanto, las nanopartículas tendrían el mismo diámetro pero diferente agrupación de átomos de Pt y estructura superficial. Para los catalizadores con alta carga de Pt, las estructuras superficiales con mayor cantidad de sitios coordinativamente insaturados resultaron ser muy activas a hidrogenólisis y por ende menos selectivas en la deshidrogenación de n-butano a n-butenos. Con bajas cargas de Pt, dependiendo de la carga del mismo, se obtuvo una alta dispersión por lo que existiría menos cantidad de átomos de Pt para formar los arreglos cristalográficos en relación a las partículas formadas con alta carga y similar tamaño. Entonces, esas nanopartículas formadas con bajas cargas de Pt resultaron tener menor cantidad de sitios coordinativamente insaturados y fueron encontradas ser mucho más selectivas a olefinas.

Los mejores comportamientos catalíticos en cuanto a actividad, selectividad y rendimiento correspondieron a los catalizadores soportados sobre carbones y con bajas cargas de Pt. Entre estos se destacan los catalizadores soportados en nanotubos de carbono. Con cargas bajas de Pt, las nanopartículas de Pt soportadas por CNP podrían confinarse al defecto como una monocapa con muy pocas nanoestructuras de átomos aislados sobre la superficie o escalones o simplemente como un grupo de átomos. Así, las nanopartículas soportadas sobre carbones, especialmente aquellas con menor carga de Pt, tendrían un menor número de sitios coordinativamente insaturados con respecto a los otros catalizadores con baja carga de Pt, lo que también explicaría la mayor selectividad intrínseca a la deshidrogenación y una mayor estabilidad encontrada en estos catalizadores.

3.9. Bibliografía

- [1] J.J.H.B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B.M. Weckhuysen, *Chemical Reviews* 114 (2014) 10613–10653.
- [2] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujadó, *Dehydrogenation and Oxydehydrogenation of Paraffins to Olefins*, 2001.

- [3] C. Li, G. Wang, *Chemical Society Reviews* 50 (2021) 4359–4381.
- [4] W. Tolek, K. Suriye, P. Praserttham, J. Panpranot, *Catalysis Today* 358 (2020) 100–108.
- [5] E.C. Wegener, Z. Wu, H.-T. Tseng, J.R. Gallagher, Y. Ren, R.E. Diaz, F.H. Ribeiro, J.T. Miller, *Catalysis Today* 299 (2018) 146–153.
- [6] M.-L. Yang, J. Zhu, Y.-A. Zhu, Z.-J. Sui, Y.-D. Yu, X.-G. Zhou, D. Chen, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 395 (2014) 329–336.
- [7] Z. Nawaz, F. Baksh, J. Zhu, F. Wei, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 540–546.
- [8] J. Zhang, X. Cai, K.H. Wu, Y. Zhang, J. Wang, J. Diao, N. Wang, H. Liu, D. Su, *ChemCatChem* 10 (2018) 520–524.
- [9] E.V. Makshina, M. Dusselier, W. Janssens, J. Degreève, P.A. Jacobs, B.F. Sels, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7917–7953.
- [10] Q. Zhu, G. Wang, H. Zhang, X. Zhu, C. Li, *Applied Catalysis A: General* 566 (2018) 113–120.
- [11] F.T. Zangeneh, A. Taeb, K. Gholivand, S. Sahebdehfar, *Applied Surface Science* 357 (2015) 172–178.
- [12] J.C. Serrano-Ruiz, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 158–165.
- [13] J. Zhu, K. Kailasam, A. Fischer, A. Thomas, *ACS Catal.* 1 (2011) 342–347.
- [14] J.P. Den Breejen, P.B. Radstake, G.L. Bezemer, J.H. Bitter, V. Frøseth, A. Holmen, K.P. De Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 7197–7203.
- [15] M. Che, C.O. Bennett, in: *Advances in Catalysis*, Elsevier, 1989, pp. 55–172.
- [16] B. Coq, F. Figueras, *Coordination Chemistry Reviews* 178–180 (1998) 1753–1783.
- [17] M. Boudart, *Journal of Molecular Catalysis* 30 (1985) 27–38.
- [18] W. Chen, J. Ji, X. Feng, X. Duan, G. Qian, P. Li, X. Zhou, D. Chen, W. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 16736–16739.
- [19] J. Serranoruiz, A. Lopezcudero, J. Sollagullon, A. Sepulvedaescribano, A. Aldaz, F. Rodriguezreinoso, *Journal of Catalysis* 253 (2008) 159–166.
- [20] S. Kato, J. Ohyama, M. Machida, A. Satsuma, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 2097–2102.
- [21] J. Ohyama, S. Kato, M. Machida, A. Satsuma, *Chem. Lett.* 48 (2019) 1203–1205.
- [22] K.M. Bratlie, H. Lee, K. Komvopoulos, P. Yang, G.A. Somorjai, *Nano Lett.* 7 (2007) 3097–3101.
- [23] T.W. Van Deelen, C. Hernández Mejía, K.P. De Jong, *Nat Catal* 2 (2019) 955–970.
- [24] G. Kumar, L. Tibbitts, J. Newell, B. Panthi, A. Mukhopadhyay, R.M. Rioux, C.J. Pursell, M. Janik, B.D. Chandler, *Nature Chem* 10 (2018) 268–274.

- [25] K. Murata, J. Onoda, Y. Yamamoto, A. Oda, J. Ohyama, A. Satsuma, *Applied Catalysis A: General* 629 (2022) 118425.
- [26] G.A. Somorjai, in: *Advances in Catalysis*, Elsevier, 1977, pp. 1–68.
- [27] J. Ohyama, A. Esaki, T. Koketsu, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, *Journal of Catalysis* 335 (2016) 24–35.
- [28] F. Auer, A. Hupfer, A. Bösmann, N. Szesni, P. Wasserscheidpeter, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 6669–6678.
- [29] M. Haruta, *ChemInform* 33 (2002) 260–260.
- [30] J. Teddy, A. Falqui, A. Corrias, D. Carta, P. Lecante, I. Gerber, P. Serp, *Journal of Catalysis* 278 (2011) 59–70.
- [31] M.J. Kale, P. Christopher, *ACS Catal.* 6 (2016) 5599–5609.
- [32] S.I. Sanchez, M.W. Small, E.S. Bozin, J.-G. Wen, J.-M. Zuo, R.G. Nuzzo, *ACS Nano* 7 (2013) 1542–1557.
- [33] T. Ishida, T. Murayama, A. Taketoshi, M. Haruta, *Chem. Rev.* 120 (2020) 464–525.
- [34] M. Boudart, *Advances in Catalysis* 20 (1969) 153–166.
- [35] R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surface Science* 15 (1969) 189–230.
- [36] J. Ohyama, T. Nishiyama, A. Satsuma, *ChemCatChem* 10 (2018) 1651–1656.
- [37] A.W. Castleman, P. Jena, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103 (2006) 10552–10553.
- [38] J.F. Hamilton, R.C. Baetzold, *Science* 205 (1979) 1213–1220.
- [39] W.M.H. Sachtler, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 72 (1981) 7.
- [40] L. Li, L.-L. Wang, D.D. Johnson, Z. Zhang, S.I. Sanchez, J.H. Kang, R.G. Nuzzo, Q. Wang, A.I. Frenkel, J. Li, J. Ciston, E.A. Stach, J.C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 13062–13072.
- [41] J. Ohyama, T. Sato, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8016–8021.
- [42] Y. Sunagawa, K. Yamamoto, H. Takahashi, A. Muramatsu, *Catalysis Today* 132 (2008) 81–87.
- [43] G.J. Siri, J.M. Ramallo-López, M.L. Casella, J.L.G. Fierro, F.G. Requejo, O.A. Ferretti, *Applied Catalysis A: General* 278 (2005) 239–249.
- [44] J. Liu, Y. Yue, H. Liu, Z. Da, C. Liu, A. Ma, J. Rong, D. Su, X. Bao, H. Zheng, (2017).
- [45] S. Bocanegra, A. Ballarini, P. Zgolicz, O. Scelza, S. de Miguel, *Catalysis Today* 143 (2009) 334–340.
- [46] H. Dai, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1035–1044.
- [47] J.P. Stassi, P.D. Zgolicz, S.R. De Miguel, O.A. Scelza, *Journal of Catalysis* 306 (2013) 11–29.
- [48] P.D. Zgolicz, J.P. Stassi, M.J. Yañez, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, *Journal of Catalysis* 290 (2012) 37–54.

- [49]P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Applied Catalysis A: General* 253 (2003) 337–358.
- [50]J.-M. Nhut, L. Pesant, J.-P. Tessonier, G. Winé, J. Guille, C. Pham-Huu, M.-J. Ledoux, *Applied Catalysis A: General* 254 (2003) 345–363.
- [51]Q.-H. Yang, P.-X. Hou, S. Bai, M.-Z. Wang, H.-M. Cheng, *Chemical Physics Letters* 345 (2001) 18–24.
- [52]J.L.G. de la Fuente, M.V. Martínez-Huerta, S. Rojas, P. Terreros, J.L.G. Fierro, M.A. Peña, *Catalysis Today* 116 (2006) 422–432.
- [53]H.E. Van Dam, H. Van Bekkum, *Journal of Catalysis* 131 (1991) 335–349.
- [54]Oxana V. Kharissova, Boris I. Kharisov, *RSC Advances* 4 (2014) 30807–30815.
- [55]A. Solhy, B.F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Serp, *Carbon* 46 (2008) 1194–1207.
- [56]S.A. Bocanegra, A.D. Ballarini, O.A. Scelza, S.R. de Miguel, *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 534–541.
- [57]M. Acikgoz, J. Harrell, M. Pavanello, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 25314–25330.
- [58]M.-H. Lee, C.-F. Cheng, V. Heine, J. Klinowski, *Chemical Physics Letters* 265 (1997) 673–676.
- [59]S.M. Hosseini, *Physica Status Solidi (b)* 245 (2008) 2800–2807.
- [60]J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon* 37 (1999) 1379–1389.
- [61]M.A. Al-Daous, A.A. Manda, H. Hattori, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 363–364 (2012) 512–520.
- [62]J.H. Kwak, J. Hu, D. Mei, C.-W. Yi, D.H. Kim, C.H.F. Peden, L.F. Allard, J. Szanyi, *Science* 325 (2009) 1670–1673.
- [63]K. Murata, K. Ogura, J. Ohyama, K. Sawabe, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 26002–26012.
- [64]K. Murata, Y. Mahara, J. Ohyama, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, *Angew Chem Int Ed* 56 (2017) 15993–15997.
- [65]M. Hara, M. Lee, C.H. Liu, B.H. Chen, Y. Yamashita, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochimica Acta* 70 (2012) 171–181.
- [66]Y. Wang, D.C. Alsmeyer, R.L. McCreery, *Chemistry of Materials* 2 (1990) 557–563.
- [67]G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, *Carbon* 26 (1988) 565–571.
- [68]A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* 43 (2005) 1731–1742.
- [69]M. Marcinek, L.J. Hardwick, G.Z. Zukowska, R. KostECKI, *Carbon* 48 (2010) 1552–1557.
- [70]A.M. Rao, P.C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, R.E. Smalley, *Nature* 391 (1997) 257–259.

- [71]U.J. Kim, C.A. Furtado, X. Liu, G. Chen, P.C. Eklund, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 15437–15445.
- [72]A. Cuesta, P. Dhameincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Carbon* 32 (1994) 1523–1532.
- [73]S.J. Kim, Y.J. Park, E.J. Ra, K.K. Kim, K.H. An, Y.H. Lee, J.Y. Choi, C.H. Park, S.K. Doo, M.H. Park, C.W. Yang, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 94–97.
- [74]R.V. Hull, L. Li, Y. Xing, C.C. Chusuei, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1780–1788.
- [75]S.R. de Miguel, S.A. Bocanegra, I.M.J. Vilella, A. Guerrero-Ruiz, O.A. Scelza, *Catal Lett* 119 (2007) 5–15.
- [76]A.D. Ballarini, P. Zgolicz, I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 83–91.
- [77]M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, H. Yamashita, S. De Miguel, O.A. Scelza, *Langmuir* 16 (2000) 1123–1131.
- [78]L. Huang, B. Xu, L. Yang, Y. Fan, *Catalysis Communications* 9 (2008) 2593–2597.
- [79]S.A. Bocanegra, A. Guerrero-Ruiz, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 277 (2004) 11–22.
- [80]A.K. Shukla, M. Neergat, P. Bera, V. Jayaram, M.S. Hegde, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 504 (2001) 111–119.
- [81]N.H. Tran, M.A. Wilson, A.S. Milev, J.R. Bartlett, R.N. Lamb, D. Martin, G.S.K. Kannangara, *Advances in Colloid and Interface Science* 145 (2009) 23–41.
- [82]D.W. Blakely, G.A. Somorjai, *Journal of Catalysis* 42 (1976) 181–196.
- [83]H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp, *Journal of Catalysis* 240 (2006) 18–22.
- [84]S. Santiago-Pedro, V. Tamayo-Galván, T. Viveros-García, *Catalysis Today* 213 (2013) 101–108.
- [85]G.E. Ramos Montero, J.P. Stassi, S.R. De Miguel, P.D. Zgolicz, *React. Chem. Eng.* 8 (2023) 3133–3149.
- [86]T. Tri, J. Massardier, P. Gallezot, B. Imelik, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1982, pp. 141–148.
- [87]I.S. Mashkovsky, G.N. Baeva, A.Yu. Stakheev, T.V. Voskoboynikov, P.T. Barger, *Mendeleev Communications* 19 (2009) 108–109.
- [88]J.M. Grau, L. Daza, X.L. Seoane, A. Arcoya, *Catalysis Letters* 53 (1998).
- [89]G. Larsen, G.L. Haller, *Catal Lett* 3 (1989) 103–110.
- [90]C. Minot, P. Gallezot, *Journal of Catalysis* 123 (1990) 341–348.
- [91]Z. Guo, Y. Chen, L. Li, X. Wang, G.L. Haller, Y. Yang, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 314–326.
- [92]D. Poondi, M. Albert Vannice, *Journal of Catalysis* 161 (1996) 742–751.

- [93] M.J. Yacamán, R. Herrera, S. Tehuacanero, A. Gómez, L.B. Del Río, *Ultramicroscopy* 33 (1990) 133–141.
- [94] K. Murata, T. Shiotani, J. Ohyama, R. Wakabayashi, H. Maruoka, T. Kimura, A. Satsuma, *Catal. Sci. Technol.* 11 (2021) 2374–2378.
- [95] L. Zhang, H. Liu, X. Huang, X. Sun, Z. Jiang, R. Schlögl, D. Su, *Angew Chem Int Ed* 54 (2015) 15823–15826.
- [96] B. Lim, M. Jiang, P.H.C. Camargo, E.C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, Y. Xia, *Science* 324 (2009) 1302–1305.
- [97] L. Bai, X. Wang, Q. Chen, Y. Ye, H. Zheng, J. Guo, Y. Yin, C. Gao, *Angew Chem Int Ed* 55 (2016) 15656–15661.
- [98] V.I. Rodríguez, N.S. Veizaga, S.R. de Miguel, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) F1524.
- [99] N. Veizaga, J. Fernandez, M. Bruno, O. Scelza, S. De Miguel, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 17910–17920.
- [100] S.A. Bocanegra, A. Guerrero-Ruiz, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, *Catalysis in Industry* 5 (2013) 61–73.
- [101] Y. Hiramitsu, H. Sato, H. Hosomi, Y. Aoki, T. Harada, Y. Sakiyama, Y. Nakagawa, K. Kobayashi, M. Hori, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 435–444.
- [102] A. Iglesias-Juez, A.M. Beale, K. Maaijen, T.C. Weng, P. Glatzel, B.M. Weckhuysen, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 268–279.
- [103] T. Yoda, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 5997–6005.
- [104] S.A. Bocanegra, A.A. Castro, A. Guerrero-Ruiz, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, *Chemical Engineering Journal* 118 (2006) 161–166.
- [105] R.A. Comelli, S.A. Canavese, C.A. Querini, N.S. Fígoli, *Applied Catalysis A: General* 182 (1999) 275–283.
- [106] R. Georgiadis, E.R. Fisher, P.B. Armentrout, *Journal of the American Chemical Society* 111 (1989) 4251–4262.
- [107] L.L. Kesmodel, L.M. Falicov, *Solid State Communications* 16 (1975) 1201–1204.
- [108] J. Zhu, M.L. Yang, Y. Yu, Y.A. Zhu, Z.J. Sui, X.G. Zhou, A. Holmen, D. Chen, *ACS Catalysis* 5 (2015) 6310–6319.
- [109] Z. Lian, S. Ali, T. Liu, C. Si, B. Li, D.S. Su, *ACS Catal.* 8 (2018) 4694–4704.
- [110] A.W. Hauser, P.R. Horn, M. Head-Gordon, A.T. Bell, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 10906–10917.
- [111] M.-L. Yang, Y.-A. Zhu, C. Fan, Z.-J. Sui, D. Chen, X.-G. Zhou, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 3257.



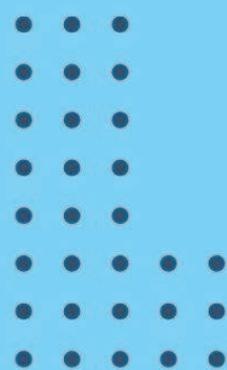
Figura en movimiento
Óleo sobre tela
50x70 cm
2015

Carlos Ramos



CAPÍTULO IV

**Evaluación de
catalizadores bimetálicos
de Pt en la
deshidrogenación de
n-butano**



Capítulo IV: Evaluación de catalizadores bimetálicos de Pt en la deshidrogenación de n-butano

RESUMEN

En este capítulo se desarrollaron catalizadores bimetálicos basados en Pt sobre materiales carbonosos para la deshidrogenación directa no oxidativa de n-butano. De acuerdo a datos de caracterización, las nanopartículas bimetálicas fueron depositadas preferentemente en defectos característicos de las estructuras de carbono correspondientes, similarmente como fue descrito también para partículas monometálicas. En este sentido, el soporte tuvo un papel fundamental en la formación de una fase bimetálica adecuada, y la adición de promotores (Sn, In, Ga, Ge, Pb o Zr) modificó la fase metálica de Pt mediante efectos geométricos y electrónicos, mejorando el comportamiento catalítico. Se concluyó que los efectos geométricos sobre la fase bimetálica promueven la escisión de C-H y la adsorción de butano en una posición inclinada en lugar de plana; este intermediario organometálico inhibiría, en consecuencia, las reacciones secundarias que se promueven tanto por adsorción de enlaces C-C como por adsorción simultánea de enlaces C-H no adyacentes. A su vez, los efectos electrónicos aumentarían la densidad electrónica de los sitios de Pt, y favorecerían la desorción de olefinas disminuyendo así la formación de coque. El emparejamiento o beneficio de ambos efectos parece ser más efectivo para In, Ge y Ga en catalizadores soportados sobre nanotubos de carbono y para In, Ge y Sn en catalizadores soportados sobre carbón Vulcan.

4.1. Introducción

La deshidrogenación de alcanos puede ser catalizada por metales soportados como Pt, Pd, Ru, Rh, Ni, etc. Entre ellos, el Pt es conocido por su buena actividad deshidrogenante, una actividad hidrogenolítica menor en comparación con otros metales y una buena estabilidad en soportes de óxidos tradicionales. Sin embargo, también se sabe que los catalizadores monometálicos soportados en materiales de óxido tienden a ser muy activos y no tan selectivos. Como se vio en el capítulo anterior, cambiar el soporte a un material no derivado de óxidos metálicos, como los materiales carbonosos, mejorara la estabilidad y selectividad del sistema catalítico. Otro aspecto que puede mejorar el comportamiento catalítico es la adición de un promotor a la fase metálica. Por ejemplo, catalizadores basados en Pt con promotores añadidos y soportados sobre materiales de óxidos metálicos se han utilizado ampliamente en la deshidrogenación de alcanos [1–3]. La adición de promotores a los catalizadores monometálicos podría inducir cambios en la fase metálica catalítica y, a través de efectos geométricos y/o electrónicos, producir una dilución de la superficie de Pt y una nueva fase intermetálica con diferentes propiedades adsorptivas y catalíticas. Además, estas fases mixtas podrían reducir la desactivación del catalizador al inhibir reacciones no deseadas [4,5]. Por este motivo, se han estudiado diferentes metales promotores en las reacciones de deshidrogenación de alcanos, entre los que destacan Ga, Ge, Pb e In [4,6–10], siendo el más estudiado el Sn [9].

También es importante mencionar que la formación de fases mono y bimetálicas está fuertemente influenciada por el soporte utilizado, el cual podría promover la interacción entre el metal activo y el promotor, así como la reducción al estado cerovalente de los mismos y la formación de una aleación. Asimismo, el soporte podría inducir un efecto donador o aceptor de electrones en la fase metálica, modificando sus propiedades electrónicas y promoviendo la interacción metal-soporte [11–13], como se mencionó en el capítulo anterior. Más aún, dependiendo de las características de la fase formada, se podría promover una forma particular de adsorción de la molécula de alcano en superficies bimetálicas e inhibir otras para dar lugar a la formación selectiva de un intermedio organometálico que promueva la deshidrogenación e inhiba reacciones secundarias como el craqueo y la formación de coque [1,14–16]. En relación a esto, se sabe que la deshidrogenación se considera como una reacción insensible a la estructura mientras que la hidrogenólisis no lo es [11,13]. Como se mencionó en el capítulo anterior, la sensibilidad estructural significa que la actividad de un catalizador depende de la estructura superficial de la fase metálica activa, entendiendo por estructura superficial el número de coordinación entre los átomos metálicos activos. Considerando en una partícula metálica cristalina un átomo o un conjunto de átomos, los sitios de baja coordinación serían aquellos en pliegues, escalones, aristas, esquinas, y los sitios de mayor coordinación serían los planos densos. En cualquiera de estos sitios, las diferentes especies adsorbidas pueden conducir a la activación del alcano. No obstante, se requieren sitios de baja coordinación y ensamblajes característicos para la activación de los enlaces C-C, lo que conduce a la reacción de hidrogenólisis y a la formación de productos de craqueo. En contraste, la activación de los enlaces C-H en cualquiera de los sitios metálicos conduce a la reacción de deshidrogenación. Se debe tener en cuenta que debido a que la energía de enlace promedio del enlace C-C es más débil que la del enlace C-H, la ruptura de los enlaces C-C podría ocurrir con mayor facilidad. Por lo tanto, aunque el enlace C-H se haya activado selectivamente para obtener los productos de deshidrogenación, la hidrogenólisis siempre estará presente de manera competitiva. Efectivamente, el mecanismo de deshidrogenación más aceptado es el generalmente considerado como deshidrogenación secuencial, que comparte especies intermedias con el de la hidrogenólisis. Después de la activación de un enlace C-H en un sitio activo, los átomos de H y C se unen directamente a los sitios activos y, posteriormente, el átomo de H del enlace C-H adyacente se activa en un sitio activo vecino, dejando dos átomos de C unidos a la superficie. Este intermedio de deshidrogenación podría dar la olefina deseada o conducir a los productos de craqueo [17]. Consecuentemente, la ruptura de los enlaces C-C en el intermedio formado durante la reacción de deshidrogenación podría ser prácticamente inevitable. Entonces, aunque se forman olefinas en los catalizadores, las reacciones secundarias inevitables disminuyen la selectividad [15,17–20]. A pesar de estas aseveraciones, la estructura de un catalizador

podría modificarse de manera de promover la deshidrogenación e inhibir lo más posible las reacciones secundarias. La estructura metálica superficial puede modificarse de manera que se expongan diferentes planos cristalográficos, variando el tamaño de partícula, diluyendo la superficie activa al añadir un segundo metal inactivo o también formando aleaciones con un promotor adecuado. También, la estructura electrónica de la fase activa superficial podría cambiarse utilizando un soporte que promueva una fuerte interacción metal-soporte. Por ende, al cambiar la estructura de la superficie, se podrían promover selectivamente las especies intermedias adsorbidas que conduzcan a la deshidrogenación.

En el capítulo anterior, se evaluaron catalizadores monometálicos de Pt soportados en la reacción de deshidrogenación selectiva de n-butano a butenos, comparando soportes de óxidos metálicos y carbonosos. Los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre materiales carbonosos mostraron un mejor comportamiento catalítico y una menor desactivación que los soportados sobre materiales de óxidos. Esto se atribuyó a las propiedades fisicoquímicas de estos materiales que permiten la formación de una fase metálica adecuada para la reacción e inhiben las reacciones secundarias, con buena dispersión y accesibilidad a los reactivos. Considerando esto, en este capítulo se estudió la deshidrogenación directa no oxidativa de n-butano a n-butenos utilizando catalizadores basados en Pt soportados sobre nanotubos de carbono y carbón Vulcan, para evaluar el efecto de la adición de diferentes promotores metálicos (Sn, Ge, In, Pb Zr o Ga) en catalizadores bimetálicos sobre el comportamiento catalítico.

4.2. Muestras utilizadas

En la Tabla 4.1 y Tabla 4.2 se resumen los soportes y catalizadores usados en esta sección del trabajo de investigación, se decidió preparar catalizadores con 0,3 y 0,5 % de Pt ya que estos presentaron los mejores comportamientos catalíticos. Los métodos de preparación fueron descritos en el Capítulo II:

Tabla 4.1. Soportes usados en la evaluación de catalizadores bimetálicos.

Soporte	Descripción
CNP	Nanotubos de carbón purificados
CV	Carbón Vulcan

Tabla 4.2. Catalizadores mono y bimetálicos usados en la deshidrogenación de n-butano.

Catalizadores		Método de preparación
0,3Pt/CNP	0,3Pt/CV	Impregnación convencional
0,3Pt0,176In/CNP	0,3Pt0,176In/CV	
0,3Pt0,074Ge/CNP	0,3Pt0,074Ge/CV	
0,3Pt0,107Ga/CNP	0,3Pt0,107Ga/CV	
0,3Pt0,06Sn/CNP	0,3Pt0,06Sn/CV	
0,3Pt0,053Pb/CNP	0,3Pt0,053Pb/CV	
0,5Pt/CNP	0,5Pt/CV	
0,5Pt0,256In/CNP	0,5Pt0,256In/CV	
0,5Pt0,123Ge/CNP	0,5Pt0,123Ge/CV	
0,5Pt0,18Ga/CNP	0,5Pt0,18Ga/CV	
0,5Pt0,1Sn/CNP	0,5Pt0,1Sn/CV	
0,5Pt0,08Pb/CNP	0,5Pt0,08Pb/CV	
0,3Pt0,1Zr/CNP		

Relación molar de: In/Pt=1, Ge/Pt=0,66, Sn/Pt=0,329, Pb/Pt=0,166, Ga/Pt=1 and Zr/Pt=0,7.

4.3. Caracterización de las muestras de catalizadores bimetálicos

Siendo la caracterización de los catalizadores una etapa fundamental que permite hallar la correspondencia entre el comportamiento catalítico y las propiedades estructurales, los catalizadores bimetálicos fueron caracterizados según las técnicas descritas en esta sección y cuyas metodologías fueron descritas en el Capítulo II.

4.3.1. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Con el objetivo de encontrar evidencia sobre la interacción Pt-soporte y la posible interacción Pt-promotor en catalizadores bimetálicos, se llevaron a cabo experimentos de TPR. La Figura 4.1 muestra los resultados obtenidos con la técnica TPR. Esta figura incluye los perfiles TPR de catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre CNP y CV. Además, también se incluyeron los perfiles TPR de los soportes y los promotores monometálicos para comparación. Para la discusión de los catalizadores monometálicos revisar la Sección 3.3.6 del Capítulo III.

Respecto a los promotores de cada serie bimetálica, para ambos soportes, la reducción de los promotores (ver Figura 4.1 (a) y (d)) ocurre a altas temperaturas (por encima de 450 °C)

junto con la señal asociada a la reducción de los grupos funcionales de los soportes [4,21–23]. También es importante destacar que se observan dos picos de reducción bien definidos para las muestras de In; estos picos posiblemente estén asociados con la reducción de diferentes especies del promotor de In generadas durante impregnación, y se superponen también con la zona de reducción de los grupos funcionales de la superficie.

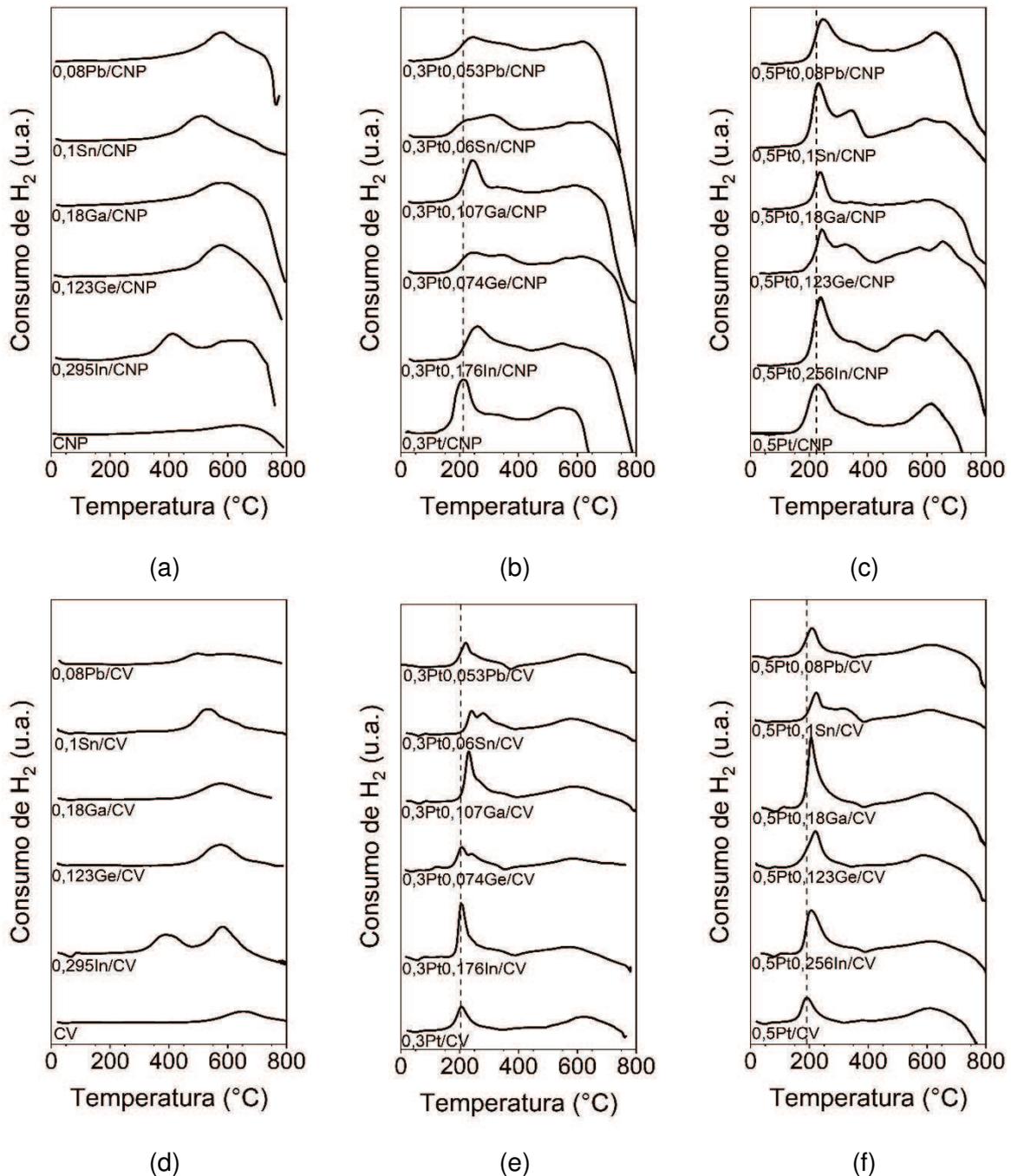


Figura 4.1. Perfiles de TPR de los soportes, promotores y catalizadores bimetálicos.

En relación a los catalizadores bimetálicos (ver Figura 4.1 (b), (c), (e) y (f)), se observa para ambas series sobre soportes de CNP y CV que el pico de reducción de Pt se desplaza a temperaturas más altas en comparación con el catalizador monometálico correspondiente, siendo este desplazamiento mayor para los catalizadores soportados sobre CNP. Además, entre el pico de Pt y la zona de reducción de alta temperatura, se puede observar una zona de reducción intermedia sin alcanzar un máximo significativo de consumo de H₂ a temperaturas donde se reducen los promotores monometálicos correspondientes. En adición a esto, se observó también un decrecimiento del consumo de H₂ en la zona donde los promotores monometálicos son reducidos. Estas características de ensanchamiento y/o un hombro relacionado con el pico de Pt estarían asociadas a una co-reducción de los metales (Pt y promotor), abriendo la posibilidad a la formación de fases aleadas [4,21–25]. Igualmente, dado que la señal a altas temperaturas donde ocurre la descomposición de grupos funcionales y reducción de los promotores disminuye, no se puede descartar la presencia de especies libres de promotor depositadas sobre el soporte.

En relación a las características de los perfiles TPR mencionados anteriormente, cabe señalar que una amplia información bibliográfica se puede recopilar sobre catalizadores mono y bimetálicos, con y sin interacción metal-metal y formación de fases de aleación [26–40]. Los estudios con catalizadores bimetálicos muestran que la aparición de un pico a temperaturas no observadas para ninguno de los catalizadores monometálicos se ha utilizado para identificar la formación de una nueva fase en el sistema bimetálico. Así, por ejemplo, cuando el perfil TPR de una muestra de Pt-Ir soportada en TiO₂ resultó ser esencialmente una suma de los perfiles observados en las muestras de Pt/TiO₂ e Ir/TiO₂ se concluyó que los metales no interaccionarían y la formación de un sistema bimetálico no ocurriría durante la reducción. Sin embargo, otros estudios en los que se utilizó, por ejemplo, Pt y Re o Ir para preparar fases bimetálicas, demostraron que si la migración de las especies promotoras metálicas depositadas sobre un soporte puede ocurrir durante el proceso de reducción, los metales pueden interactuar, co-reducirse en contacto íntimo y formar fases aleadas. En estos casos, los perfiles TPR del catalizador bimetálico no son la superposición de los perfiles de los componentes individuales, sino que, en estos perfiles, la temperatura de reducción de uno o ambos metales se desplaza en comparación con las muestras monometálicas correspondientes. Conjuntamente, en estos estudios se modificó la intensidad de los picos. Asimismo, los estudios con fases aleadas oxidadas no muestran perfiles TPR, que son la superposición de componentes individuales [27]. Todos estos resultados se explicaron considerando los siguientes aspectos: La temperatura de reducción de un complejo precursor metálico depositado sobre un soporte es mayor que la correspondiente al precursor no soportado (por ejemplo, H₂PtCl₆) [21], lo que indica una fuerte interacción del precursor

metálico con un soporte. La deposición del precursor metálico podría, a su vez, dejar diferentes especies de Pt en la superficie si se observaran más de un pico en los perfiles TPR correspondientes. Estas especies podrían reducirse a diferentes temperaturas; cuanto mayor sea la temperatura de reducción, mayor será la interacción metal-soporte, más difícil será la reducción de la especie y menor será la movilidad de la especie precursora en el soporte.

En consecuencia de estos estudios, surgen ciertos criterios para formar fases de aleación bimetálica. En primer lugar, uno de los metales debe interactuar con el soporte con mayor fuerza que el otro. En segundo lugar, uno de los componente debe ser capaz de activar el H₂ en condiciones reductoras para facilitar la reducción del otro componente, y/o la movilidad de al menos un componente no debe verse impedida para facilitar el contacto íntimo entre los metales durante la etapa de reducción. En tercer lugar, los dos componentes deben reducirse al estado cerovalente y ser capaces de formar enlaces metal-metal termodinámicamente estables [27–30]. Consiguientemente, es posible concluir que los resultados TPR de las muestras bimetálicas del trabajo de investigación de esta tesis son altamente sugestivos de la formación de aleaciones entre Pt y promotores.

4.3.2. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se empleó la técnica XPS para corroborar el estado de oxidación del Pt y los promotores de las fases bimetálicas ancladas en los carbones gráfiticos. Se determinaron espectros XPS para los niveles centrales Pt 4f, In 3d, Ge 3d, Ga 3d, Sn 3d, Pb 4f, C1s y O1s de diferentes catalizadores mono y bimetálicos soportados en CNP y CV. Las energías de enlace de los niveles correspondientes para Pt y promotores, los porcentajes de especies reducidas y oxidadas, para catalizadores de 0,3% de Pt sobre soportes de CNP y CV se informan en la Tabla 4.3. La Figura 4.2 muestra los espectros XPS de Pt 4f_{7/2} y Pt 4f_{5/2} de catalizadores de 0,3% de Pt soportados en CNP y CV. A partir de la deconvolución de las señales de Pt 4f de catalizadores, se obtuvieron tres dobletes: uno a baja energía de enlace (a unos 71,6-71,8 eV) para Pt 4f_{7/2}, asignado a Pt metálico, y dos dobletes a energías de enlace más altas correspondientes a especies Pt²⁺ y Pt⁴⁺. Por lo tanto, estos resultados indican que para ambos catalizadores monometálicos soportados sobre CV y CNP, el grado de reducción de Pt al estado metálico cerovalente es de alrededor del 60-70% [41,42], como se mencionó en la Sección 3.3.8 del capítulo anterior. Sin embargo, los porcentajes de Pt metálico en los catalizadores bimetálicos (ver Tabla 4.3) son mayores que el valor correspondiente de los monometálicos, revelando así que la adición de un segundo metal aumenta la reducibilidad del Pt. Este efecto es más significativo en los catalizadores de PtIn, PtGe y PtSn sobre CNP y en los catalizadores de PtIn, PtGa y PtSn sobre CV.

Respecto al estado de oxidación de los promotores, los porcentajes de especies oxidadas y reducidas correspondientes a los catalizadores bimetalicos preparados sobre ambos soportes indican que una fracción muy elevada de promotor (por encima del 70%) está presente como estado cerivalente. Así, la presencia de Pt junto con CNP o CV como soportes ayuda a reducir fuertemente el promotor en contacto íntimo con los átomos de Pt, favoreciendo así la posibilidad de formación de especies aleadas [41,42]. En este sentido, se sabe que sobre los carbones, las partículas de Pt pueden actuar como sitios de adsorción de hidrógeno, el cual una vez disociado, se traslada hacia la superficie del carbón quedando retenido sobre él u ocupando los sitios reactivos formados al descomponerse los grupos oxigenados superficiales, como se mencionó anteriormente en los resultados de caracterización por TPR, pero también puede ser utilizado para reducir especies iónicas promotoras [21,43,44]. En consecuencia, la reducción parcial del soporte podría tener un papel esencial en la interacción metal-soporte, modificando así la interacción del promotor con el soporte y favoreciendo la reducción del promotor y/o la movilidad de este desde el soporte hacia las proximidades de los átomos de Pt de las nanopartículas en crecimiento con posibilidad de formar fases aleadas [22].

Tabla 4.3. Resultados de XPS: porcentajes de Pt^0 - Pt^{oxi} y P^0 - P^{oxi} de los catalizadores bimetalicos. P: Promotor (In, Ge, Ga, Sn o Pb).

Catalizador	Pt^0 - Pt^{oxi} (%)	P^0 - P^{oxi} (%)
0,3Pt/CNP	63,6-36,4	-
0,3Pt0,176In/CNP	85,3-14,7	90,2-9,8
0,3Pt0,074Ge/CNP	84,2-15,8	69,3-30,7
0,3Pt0,107Ga/CNP	70,7-29,3	64,6-35,4
0,3Pt0,06Sn/CNP	83,5-16,5	83,3-16,7
0,3Pt0,053Pb/CNP	75,1-24,9	87,8-12,2
0,3Pt/CV	69,4-30,6	-
0,3Pt0,176In/CV	85,4-14,6	91,9-8,1
0,3Pt0,074Ge/CV	76,9-23,1	69,5-30,5
0,3Pt0,107Ga/CV	87,2-12,8	71,3-28,7
0,3Pt0,06Sn/CV	79,9-20,1	77,5-22,5
0,3Pt0,053Pb/CV	72,9-27,1	79,6-20,4

Además, aunque todos los precursores de los promotores alcanzan altos niveles de reducción, se debe tener en cuenta que los porcentajes de especies de valencia cero no son

los mismos. Esto es importante porque el componente promotor en la aleación promotor-Pt debe estar en forma metálica para construir la arquitectura cristalina de la aleación. De tal manera, cuanto mayor sea la cantidad de especies cerivalentes, mayor será la posibilidad de formación de fases aleadas. En este sentido, se puede observar que para ambos soportes, In es el promotor que alcanza los mayores valores de especies reducidas, y los promotores Ga y Ge, en 0,3Pt0,107Ga/CNP y 0,3Pt0,074Ge/CV, respectivamente, alcanzan los menores valores en las especies reducidas.

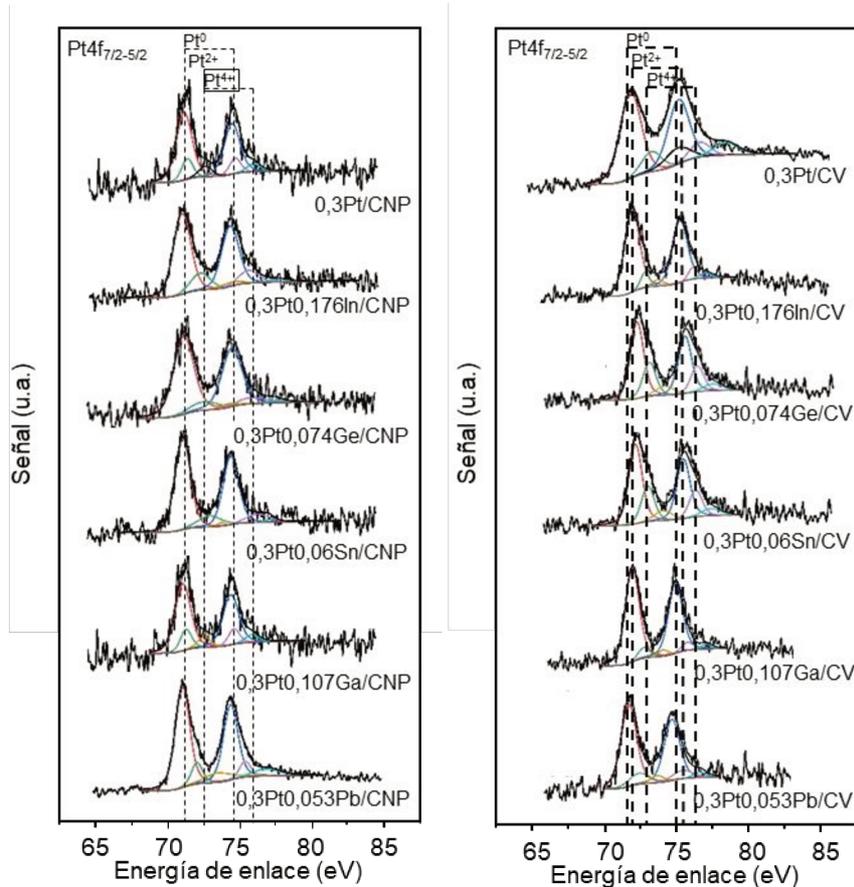


Figura 4.2. Perfiles Pt4f de los catalizadores mono y bimetálicos con 0,3% de Pt soportados en CNP y CV.

Por otra parte, en relación a las fases aleadas, cabe destacar que las señales de Pt 4f metálico de los catalizadores bimetálicos soportados sobre ambos soportes fueron desplazadas a una energía de enlace ligeramente superior a las correspondientes a los catalizadores monometálicos, a excepción de 0,3Pt0,176In/CNP, 0,3Pt0,176In/CV y 0,3Pt0,053Pb/CNP, cuyas energías de enlace están desplazados a valores inferiores. Estos cambios también son muy indicativos de las fases aleadas, ya que la técnica XPS es sensible para determinar tanto los estados de oxidación como electrónicos del Pt [45]. Estos tipos de desplazamientos han sido reportados en varios estudios que incluyen la caracterización de fases aleadas de promotor-Pt [22,41,44,46,47]. También en congruencia con esos resultados, se ha informado

de la ausencia de desplazamiento cuando se forman fases bimetálicas con Pt y especies iónicas del promotor [21,48]. Sin embargo, existen algunas discrepancias respecto a los desplazamientos positivos o negativos de energía de enlace para las fases de aleación. Rimaz y col. [46] informaron que al introducir Ge en Pt en muestras soportadas en SiO_2 , el nivel de energía de enlace de Pt4f se desplazó a una energía más alta que la de la muestra de Pt monometálica. Estos investigadores indicaron que tras la adición y difusión térmica de Ge en la estructura de Pt, los electrones se transfirieron de Pt a Ge para la formación de la aleación, lo que aumentó el carácter electrofílico de Pt y un cambio positivo en la energía de enlace de Pt4f. Al mismo tiempo, resultados de XPS de catalizadores bimetálicos de Pt-M (M=Sn, Ga, In, Ti) soportados en sílice con aleaciones PtM, muestran que, para muestras de PtSn, los componentes para el nivel de Pt4f se localizan en una energía de enlace más alta que el Pt/SiO₂ monometálico, mientras que, para muestras de Pt-M bimetálicas (M=Ga, In, Ti), los componentes para el nivel de Pt4f se localizan en energías de enlace menores [47,49]. Otros autores, utilizando aleaciones de Pt-M soportadas sobre otros materiales, también encontraron desplazamientos positivos de los espectros XPS de Pt4f para catalizadores bimetálicos de PtSn [50], mientras que para los otros promotores (Ge, Ga, In, Pb) se informaron cambios positivos o negativos [41,46,47]. A su vez, varios autores han reportado que el cambio en la densidad electrónica de Pt en la aleación Pt-M puede atribuirse a la transferencia de carga del elemento de aleación a Pt ya que la electronegatividad de Pt (2,28 eV) es mayor que la de Sn (1,8 eV) o In (1,7 eV) [21,51,52], por lo tanto, estos cambios positivos o negativos de las señales de Pt 4f no siempre pueden correlacionarse con el carácter electrónico del Pt en la aleación. Es difícil racionalizar los datos de la literatura considerando los diferentes soportes y condiciones experimentales bajo los cuales se prepararon los catalizadores. En relación a esto, cabe mencionar la importancia de las propiedades del soporte como donador o aceptor de la densidad electrónica de las nanopartículas mono o bimetálicas ya que se deben considerar dos tipos de mecanismos de transferencia de electrones, uno es del soporte a los sitios activos del metal, y el otro es del promotor al Pt (o viceversa) en la aleación, ambos pueden producir desplazamientos en los espectros XPS [45,53]. Además, los estudios de espectroscopia fotoelectrónica de alta resolución con fases aleadas de PtSn puras muestran que el nivel superficial de Pt4f se desplaza positivamente hacia energías de enlace más altas. Estos cambios de energía de enlace se explicaron considerando las diferencias en el número de átomos de Pt vecinos correspondiente a las diferentes geometrías de superficies ordenadas según el tipo de aleación en relación con la muestra monometálica Pt(111) [54,55]. Por lo tanto, a partir de estos resultados informados, se puede demostrar que cualquier cambio en la señal XPS de Pt en muestras bimetálicas con respecto a las monometálicas es consistente con la formación

de aleación y que esos cambios dependen fuertemente de la geometría y el tipo de aleación formada.

Cabe señalar que si bien las técnicas TPR y XPS permiten determinar el grado de contacto entre las especies metálicas precursoras, no proporcionan información sobre cómo se organizan geoméricamente las especies entre sí. Por tal motivo, se realizaron otras pruebas de caracterización. Es importante mencionar que de acuerdo a los resultados del capítulo anterior, los catalizadores monometálicos de 0,3 y 0,5 % de Pt presentaron resultados muy similares (sin cambios significativos en la energías de enlaces) para las pruebas de XPS, por lo que los resultados obtenidos para los catalizadores bimetálicos con 0,3% de Pt pueden ser extrapolados a cargas de 0,5%.

4.3.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Tabla 4.4 muestra los tamaños de partícula promedio de los catalizadores mono y bimetálicos con 0,3% de Pt determinados por TEM. Se puede observar que el diámetro promedio de partícula de Pt para los catalizadores mono y bimetálicos soportados en ambos soportes es de aproximadamente 2 nm. La adición de un segundo metal no modifica significativamente el tamaño medio de las partículas, así como se esperaba. No obstante, se puede obtener más información analizando los histogramas correspondientes del tamaño de las partículas. La Figura 4.3 muestra imágenes TEM y distribuciones de diámetros de partículas para catalizadores monometálicos y bimetálicos con 0,3% de Pt. Al comparar los histogramas de los catalizadores monometálicos, debe notarse que las distribuciones de tamaño de partículas son diferentes. En este sentido, el catalizador 0,3Pt/CV muestra una distribución más estrecha que el 0,3Pt/CNP. Sin embargo, el catalizador 0,3Pt/CNP muestra una mayor contribución del tamaño de partícula en el rango de 1,5 a 1,75 nm. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por quimisorción y CHD del capítulo anterior, los cuales muestran una mayor dispersión para los catalizadores soportados sobre CNP.

Respecto a los catalizadores bimetálicos soportados sobre soporte CV, se puede observar que todas las distribuciones de tamaño de partícula son más estrechas que las de 0,3Pt/CV, siendo el diámetro medio de partícula muy ligeramente inferior. Además, en estos casos, hay un aumento en la contribución de tamaños de partícula más pequeños. Para los catalizadores 0,3Pt_{0,074}Ge/CV y 0,3Pt_{0,06}Sn/CV, la contribución del tamaño de partícula en el rango de 1,5 a 1,75 nm aumentó del 45% al 58%, mientras que para el catalizador 0,3Pt_{0,176}In/CV, el aumento fue del 45% al 63%. El catalizador 0,3Pt_{0,053}Pb/CV muestra una mayor contribución del tamaño de partícula en el rango de 1,75 a 2 nm.

Cuando se añade el promotor Ga a 0,3Pt/CNP, la distribución del tamaño de partícula es similar a la de los catalizadores monometálicos, con el mismo porcentaje de contribución de partículas en el rango de 1,5 a 2 nm pero con una mayor contribución de partículas en el rango de 2,25 a 3,25 nm. Para los catalizadores 0,3Pt0,176In/CNP, 0,3Pt0,074Ge/CNP y 0,3Pt0,06Sn/CNP, las distribuciones de tamaños de partículas correspondientes se vuelven más estrechas que en el catalizador monometálico. Sin embargo, los tamaños de partícula aumentan ligeramente con la adición del segundo metal. Así, en los catalizadores 0,3Pt0,176In/CNP, 0,3Pt0,074Ge/CNP y 0,3Pt0,06Sn/CNP predominan partículas en el rango de 1,75 a 2 nm, 1,75 a 2,25 nm y 2 a 2,25 nm, respectivamente, mientras que en el catalizador monometálico predominan partículas en el rango de 1,5 a 1,75 nm.

A pesar de las pequeñas diferencias en los datos de distribuciones de tamaños de partículas, debería ser notado que el tamaño de partícula es similar en cada serie soportada sobre soporte CNP o CV; por ello se pueden realizar reacciones test para evaluar la modificación electrónica y geométrica de la fase metálica activa de Pt sobre catalizadores bimetálicos.

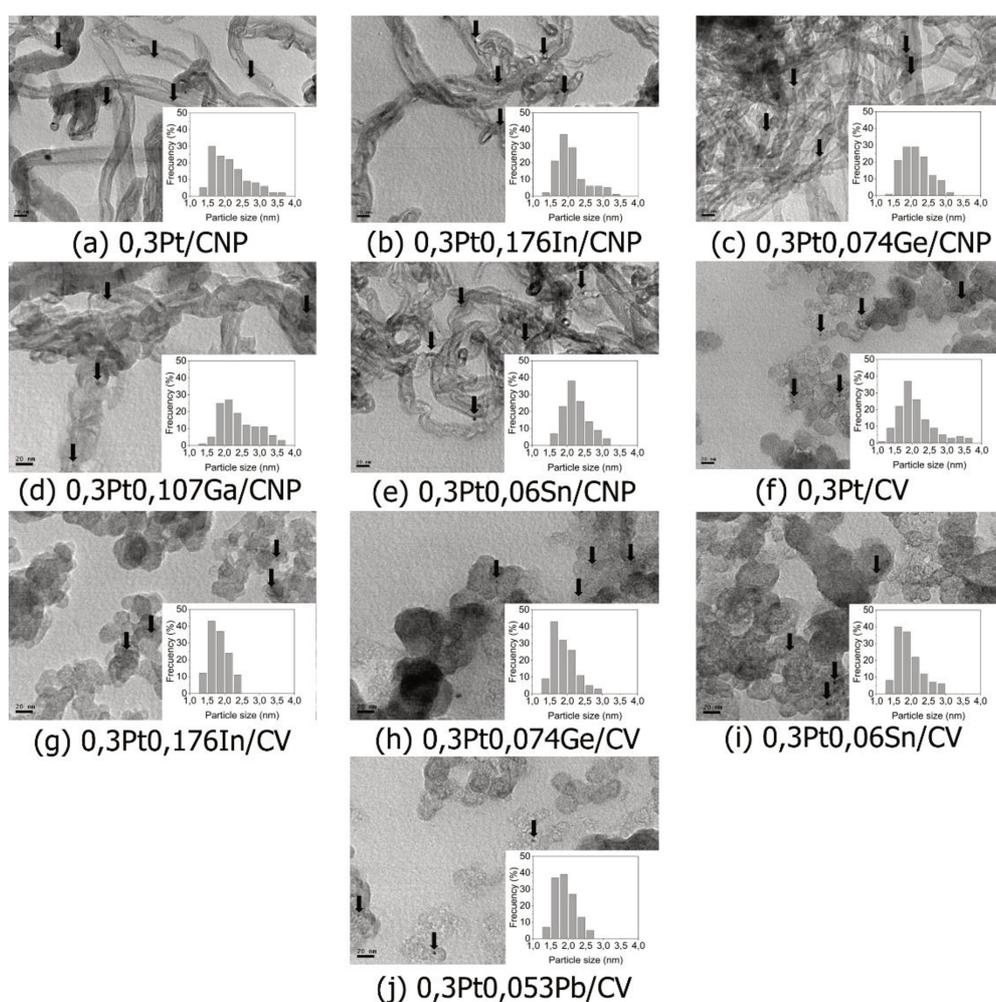


Figura 4.3. Imágenes TEM de los catalizadores mono y bimetálicos con 0,3%Pt soportados en CNP y CV

Según los resultados de TEM del capítulo anterior (Sección 3.3.9) los tamaños de partícula entre los catalizadores con 0,3 y 0,5 % de Pt son muy similares, por lo que se esperaría que el efecto de la adición de los promotores sea muy similar en ambos casos. Al respecto, se hicieron pruebas preliminares de algunos catalizadores con 0,5% de Pt en donde se confirmó que el tamaño promedio de las nanopartículas bimetalicas no cambia significativamente (figuras no incluidas). Adicionalmente, cabe mencionar que en trabajos anteriores utilizando catalizadores incluso con cargas muy superiores (5% de Pt) en materiales carbonosos se encontró que la adición de promotores no afecta significativamente el tamaño de partícula [56].

Tabla 4.4. Diámetro promedio de partículas metálicas (D) para los catalizadores mono y bimetalicos con 0,3% de Pt soportados en CNP y CV.

Catalizador	D (nm)	Catalizador	D (nm)
0,3Pt/CNP	2,15	0,3Pt/CV	2,09
0,3Pt0,176In/CNP	2,04	0,3Pt0,176In/CV	1,84
0,3Pt0,074Ge/CNP	2,15	0,3Pt0,074Ge/CV	1,90
0,3Pt0,107Ga/CNP	2,41	0,3Pt0,053Pb/CV	1,91
0,3Pt0,06Sn/CNP	2,24	0,3Pt0,06Sn/CV	1,95

4.3.4. Reacciones test de la fase metálica

Las reacciones test de la fase metálica se incluyeron porque estas técnicas podrían proporcionar información importante sobre las interacciones Pt-promotor en los catalizadores preparados en carbones nanoestructurados.

4.3.4.1. Deshidrogenación de ciclohexano (CHD)

En la Tabla 4.5, se muestran los valores de la velocidad de reacción inicial (R_{CHD}^0) y la energía de activación (E_{aCHD}) para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (CHD). Dado que solo se requiere un único sitio metálico activo para la activación del enlace C-H y dar comienzo a la reacción de deshidrogenación, la CHD se considera una reacción insensible a la estructura [1,57]. Por lo tanto, como fue mencionado en el capítulo anterior la reacción de CHD proporciona información sobre dos aspectos catalíticos cruciales. En primer lugar, los valores de R_{CHD}^0 constituyen una medición indirecta de los átomos de Pt de la superficie expuesta y la dispersión de la fase metálica. En segundo lugar, los valores de energía de activación se pueden modificar si la naturaleza de los sitios metálicos cambia debido a los efectos electrónicos que surgen de la interacción con un segundo metal o con el soporte [57].

Tabla 4.5. Velocidad de reacción inicial (R^0_{CHD}) y energía de activación (E_{aCHD}) para la reacción CHD para los catalizadores mono y bimetalicos.

Catalizador	R^0_{CHD} mol/h.g	E_{aCHD} kcal/mol	Catalizador	R^0_{CHD} mol/h.g	E_{aCHD} kcal/mol
0,3Pt/CNP	12	41	0,3Pt/CV	9	39
0,3Pt0,176In/CNP	0,7	35	0,3Pt0,176In/CV	0,4	35
0,3Pt0,074Ge/CNP	3,7	48	0,3Pt0,074Ge/CV	5,3	45
0,3Pt0,107Ga/CNP	0,2	48	0,3Pt0,107Ga/CV	4,7	45
0,3Pt0,06Sn/CNP	6,0	48	0,3Pt0,06Sn/CV	3,9	53
0,3Pt0,053Pb/CNP	11,5	37	0,3Pt0,053Pb/CV	10,5	34
0,5Pt/CNP	9,6	43	0,5Pt/CV	7,9	43
0,5Pt0,256In/CNP	1,0	35	0,5Pt0,256In/CV	2,3	38
0,5Pt0,123Ge/CNP	1,4	46	0,5Pt0,123Ge/CV	3,4	57
0,5Pt0,18Ga/CNP	0,3	61	0,5Pt0,18Ga/CV	2,2	49
0,5Pt0,1Sn/CNP	3,8	44	0,5Pt0,1Sn/CV	4,7	51
0,5Pt0,08Pb/CNP	9,3	42	0,5Pt0,08Pb/CV	10,3	34

De los resultados de la Tabla 4.5 se puede observar que los catalizadores monometálicos presentan valores de velocidad de reacción inicial para CHD más elevados que los correspondientes a los catalizadores bimetalicos. Dado que las mediciones TEM encontraron un tamaño de partícula promedio similar para los catalizadores mono y bimetalicos, estos resultados indicarían directamente una modificación de la cantidad de átomos activos en la superficie por parte del promotor. En relación a esto, los resultados muestran que la adición de un segundo metal a los catalizadores monometálicos soportados sobre CNP y CV modifica tanto la velocidad como la energía de activación de la reacción CHD. En general, la adición de un promotor (excepto Pb) modifica la velocidad de CHD de forma más significativa para los catalizadores bimetalicos soportados sobre CNP que para los catalizadores bimetalicos soportados sobre CV. A su vez, se puede observar una disminución sustancial en los valores de R^0_{CHD} para catalizadores bimetalicos con In (sobre ambos soportes), o Ge o Ga (sobre CNP) como promotores. Esta disminución de las velocidades en más de un orden de magnitud indicaría una modificación geométrica fuerte y significativa ya sea por bloqueo o dilución de los átomos de Pt de la superficie en estos catalizadores. Igualmente, las energías de activación de CHD para catalizadores bimetalicos soportados sobre ambos materiales de carbono se modifican significativamente; los valores de E_{aCHD} aumentan con la adición de Ge, Ga o Sn y disminuyen con la adición de In y Pb. La modificación de la energía de activación de los catalizadores bimetalicos, en comparación con las muestras monometálicas

de Pt, indicaría una interacción electrónica entre el Pt y el segundo metal correspondiente con posible formación de aleación [21,22,24]. Estos resultados son consistentes con los resultados de TPR y XPS, que también muestran que los efectos electrónicos están presentes en los catalizadores bimetálicos y que los datos sugieren la formación de aleaciones. Por otra parte, la adición de Pb no parece tener ningún efecto sobre la velocidad de reacción de CHD. No obstante, la disminución de la energía de activación con la adición de Pb también indicaría que los efectos electrónicos no podrían descartarse.

4.3.4.2. Hidrogenólisis de ciclopentano (CPH)

La CPH es una reacción sensible a la estructura que se lleva a cabo en conjuntos o ensambles de un cierto número de átomos activos [58,59]. Por lo tanto, también se pueden evaluar cambios en los valores de R^0_{CPH} mediante la modificación de la fase metálica debido a efectos geométricos y electrónicos [59]. Al analizar las velocidades de reacción de CPH se puede observar una disminución en la R^0_{CPH} cuando se añade un segundo metal al Pt, lo que significa una reducción en la concentración de los ensambles necesarios para esta reacción, un efecto de dilución [58,59]. En efecto, la adición del segundo metal inhibe la reacción de hidrogenólisis en todos los casos. Sin embargo, cabe observar que el Pb disminuye ligeramente los valores de R^0_{CPH} en los catalizadores bimetálicos. Por el contrario, los demás promotores reducen significativamente la velocidad de hidrogenólisis, siendo esta disminución más significativa en los catalizadores bimetálicos soportados sobre CV.

Así, considerando los resultados de la reacción CHD y los promotores Ge, Ga y Sn (que muestra un efecto de dilución o bloqueo sustancial de Pt en catalizadores bimetálicos soportados en CNP, pero no necesariamente una disminución en conjuntos hidrogenolíticos) y la reacción CPH (que muestra una fuerte disminución de conjuntos de átomos de Pt hidrogenolíticos en catalizadores bimetálicos soportados en CV), se puede concluir que las características geométricas y electrónicas de las fases bimetálicas (con In, Ge, Ga, Sn) formadas en soporte de CNP son diferentes de las formadas en CV.

Además, comparando los resultados de las reacciones test para las fases con In y Pb, se puede concluir que estos promotores modifican de manera similar las fases bimetálicas soportadas en ambos carbones teniendo en cuenta los efectos geométricos y electrónicos. Según los resultados de XPS, se muestra una alta fracción de especies de In cerivalentes, y este promotor es el que modifica más fuertemente las velocidades de CHD y CPH junto con la energía de activación de CHD. En consecuencia, In es el promotor que tiene la mayor probabilidad de formar fases de aleación ordenadas. Por el contrario, en el caso de los catalizadores con Pb, parece que el Pb no diluye, bloquea o destruye significativamente los

conjuntos hidrogenolíticos de átomos de Pt. Pero, la disminución de la energía de activación para la reacción de CHD indicaría que el Pb modifica electrónicamente al Pt de alguna manera. Se han propuesto varias hipótesis en la literatura [4,41,60]; a pesar de esto, las mismas dependen del soporte utilizado y de la relación molar Pb/Pt. En esta tesis, se utilizó una relación molar Pb/Pt baja y se sugiere que el Pb podría estar localizado en los bordes, escalones o esquinas de las partículas de Pt, o localizado en el *bulk* o volumen de la partícula, produciendo así solo una ligera disminución en los átomos de Pt expuestos en la superficie de la partícula, pero también, permitiéndose de esta manera una modificación electrónica de ciertos átomos de Pt por el Pb y un cambio en el número de coordinación de átomos de Pt.

Tabla 4.6. Velocidad de reacción inicial para (R^0_{CPH}) de la reacción de CPH para los catalizadores mono y bimetálicos.

Catalizador	R^0_{CPH} mol/h.g	Catalizador	R^0_{CPH} mol/h.g
0,3Pt/CNP	10,7	0,3Pt/CV	7,3
0,3Pt0,176In/CNP	1,7	0,3Pt0,176In/CV	1,9
0,3Pt0,074Ge/CNP	4,2	0,3Pt0,074Ge/CV	1,2
0,3Pt0,107Ga/CNP	4,1	0,3Pt0,107Ga/CV	1,9
0,3Pt0,06Sn/CNP	3,9	0,3Pt0,06Sn/CV	1,4
0,3Pt0,053Pb/CNP	9,5	0,3Pt0,053Pb/CV	5,7
0,5Pt/CNP	6,1	0,5Pt/CV	6,7
0,5Pt0,256In/CNP	3,8	0,5Pt0,256In/CV	1,3
0,5Pt0,123Ge/CNP	4,0	0,5Pt0,123Ge/CV	1,6
0,5Pt0,18Ga/CNP	1,8	0,5Pt0,18Ga/CV	1,2
0,5Pt0,1Sn/CNP	2,9	0,5Pt0,1Sn/CV	1,9
0,5Pt0,08Pb/CNP	4,9	0,5Pt0,08Pb/CV	4,4

Cabe mencionar que se necesitaría más información acerca de la estructura de la fase metálica para explicar más detalladamente las diferencias en el comportamiento del promotor en las reacciones test. En este sentido, dependiendo del tipo de promotor se pueden obtener diferentes conjuntos o disposiciones geométricas de átomos de promotor-Pt con diferentes características. Al mismo tiempo, la modificación de la energía de activación de la reacción CHD sugiere una interacción electrónica entre el promotor y Pt, y una posible formación de aleación en todos los casos. De modo que, también debería considerarse que se podrían formar diferentes tipos de aleación de promotor-Pt (con diferentes arreglos geométricos) según el segundo metal y el número de coordinación del Pt con el promotor. Es decir, con el

mismo promotor, Pt puede formar fases de aleación con diferentes composiciones, por ejemplo, PtSn, Pt₂Sn₃, Pt₃Sn, PtSn₄ y PtSn₂ [61,62]. Igualmente, en relación a las propiedades electrónicas, como se mencionó anteriormente, se deben considerar dos tipos de mecanismos de transferencia de electrones: desde el soporte a los sitios activos del metal o desde el promotor a Pt (o viceversa) en la aleación. En efecto, como se dedujo en el capítulo anterior que el soporte CNP dona densidad electrónica al Pt más fácilmente que CV, debido a su nanoestructura [53]. En conclusión, a partir de los resultados de las reacciones test de CHD y CPH, se dedujo que estos experimentos no permiten determinar si existe una sola fase de aleación o ésta coexiste con otras fases bimetálicas, ni tampoco el tipo de geometría que podría adquirir una aleación o la densidad electrónica final de los átomos de Pt, y por ello se realizaron otras técnicas de caracterización.

4.3.4.3. Hidrogenación competitiva de benceno y tolueno

Con el objetivo de revelar más características de la fase metálica que evidencian las propiedades mencionadas anteriormente, se caracterizaron además los catalizadores por hidrogenación competitiva de benceno y tolueno. Esta reacción a menudo se utiliza para estudiar las modificaciones en la reactividad y selectividad inducidas por el efecto de aditivos o del soporte en relación a la densidad electrónica de los átomos de Pt [13,45,63–67]. Los valores de $K_{T/B}$ para los catalizadores monometálicos fueron reportados en el capítulo anterior (Sección 3.3.11.3), estos valores varían entre 4,9 y 5,6, pero no se pudo obtener una estimación de este valor para los catalizadores bimetálicos ya que no son reactivos al tolueno en las condiciones estudiadas. Como el tolueno es un mejor donador de electrones que el benceno, cuanto mayor sea la deficiencia de electrones del Pt, mayores serán los valores de $K_{T/B}$. En consecuencia, la falta de reactividad de los catalizadores bimetálicos con tolueno indica la existencia de fases con alta densidad electrónica. Para corroborar esto, también se preparó otro catalizador, 0,3Pt0,1Zr/CNP, de manera de comparación ya que se sabe que el promotor Zr forma aleaciones de PtZr donde Zr actúa como un extractor de electrones; de hecho, hay una transferencia de electrones de Pt a Zr que disminuye la densidad electrónica del Pt. Efectivamente, en este caso se obtuvo actividad con el tolueno y el valor de $K_{T/B}$ obtenido para 0,3Pt0,1Zr/CNP resultó mayor que el correspondiente al catalizador 0,3Pt/CNP (6,1). En consecuencia, esos resultados permiten afirmar que el Pt en los catalizadores con los otros promotores (In, Ge, Ga, Sn) tiene una fuerte densidad electrónica. En este sentido, cabe destacar que la densidad electrónica final de los átomos de Pt depende de un equilibrio entre los efectos producidos a partir de la donación de densidad electrónica desde los soportes de carbono al Pt, y desde el promotor en las partículas de aleación, que podría ser un donador de electrones o un aceptor de electrones. En relación a esto, cabe destacar que

los átomos de Pt en la aleación PtGe soportados sobre Al_2O_3 (soporte considerado como aceptor de electrones), parecen tener un carácter electrofílico [46,68]. Además, las aleaciones de PtZr soportadas sobre SiO_2 y ZrO_2 mostraron valores $K_{T/B}$ más altos en relación a los resultados hallados en esta tesis [66,69].

4.3.5. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

La Figura 4.4 muestra imágenes HR-TEM de los catalizadores mono y bimetálicos con 0,3% de Pt con diferentes promotores. En el capítulo anterior fue mencionado que las nanopartículas pequeñas de Pt predominan así como estructuras de baja cristalinidad, especialmente aquellas depositadas sobre el soporte CNP, las cuales parecen estar embebidas en la superficie de las capas de grafeno superficiales. A esas partículas les fue asignado una cierta rugosidad superficial a causa de las hileras incompletas de átomos en la estructura cristalina. Sin embargo, para los catalizadores monometálicos se encontraron estructuras que demuestran una superficie expuesta asignable a Pt (111) y una distancia interplanar de 0,226 nm [70,71]. Por otro lado, para los catalizadores bimetálicos se propuso a partir de los resultados de caracterización que los átomos de Pt y los promotores interactúan durante la formación y el crecimiento de las nanopartículas bimetálicas. Considerando que los catalizadores mono y bimetálicos mostraron tamaños de partículas promedio similares, cuanto más grande el número de átomos de promotor incorporados en la nanopartícula, más larga será la fila de átomos que completan la estructura cristalina y forman la mayor parte de la partícula, por lo que se espera una mejor cristalinidad. Efectivamente, las microfotografías de los catalizadores bimetálicos mostraron una mejor definición de las bandas reticulares, infiriendo así que el Pt y el promotor están presentes en las nanopartículas. Los catalizadores bimetálicos exhibieron partículas pequeñas y homogéneas de forma redonda consistentes con una estructura de octaedro truncado que es típica de una estructura formada cuando la partícula metálica de Pt crece sobre un soporte [13,72]. Debido al pequeño tamaño de las nanopartículas, solo se encontraron nanopartículas que mostraron una faceta de su estructura cristalina. Cabe señalar que las micrografías mostradas son representativas de un número alto de nanopartículas encontradas con distancias interplanares similares. Se encontró que estas distancias interplanares eran constantes a lo largo de la faceta expuesta de la nanopartícula, por lo que no formaban morfologías de núcleo-capa, conocidas como *core-shell* [61]. Entonces, esos resultados mostraron que no habría segregación o formación de diferentes fases en la superficie de las partículas, excepto en el caso de 0,3Pt0,053Pb/CNP. Este hecho se puede deducir directamente de las micrografías ya que sólo se observa una zona homogénea que cubre toda la partícula, reforzando así la idea que sugiere la formación de partículas bimetálicas. En el caso del catalizador 0,3Pt0,053Pb/CNP,

una zona poco definida y con una intensidad diferente a la posición aparente de los átomos que forman las columnas atómicas de las nanopartículas pero con la misma distancia interplanar que en el resto de la partícula, rodea la zona central de la partícula, por lo que este hecho se atribuyó a una mayor rugosidad superficial de estas partículas.

De esta manera, las microfotografías de catalizadores bimetálicos muestran que las franjas reticulares de las nanopartículas no pueden resolverse con los valores de distancias interplanares correspondientes a las partículas cristalinas de Pt puro. Si se comparan las distancias interplanares medidas a partir de los planos reticulares resueltos para cada muestra bimetálica con las esperadas a partir de la estructura cristalina FCC típica de Pt puro ($d(111)=2,26 \text{ \AA}$, $d(200)=1,96 \text{ \AA}$, $d(022)=1,39 \text{ \AA}$), no se encuentra ninguna coincidencia. Además, considerando las distancias interplanares de los planos que probablemente aparezcan en las estructuras cristalinas típicas de Pt (Pt(111) y Pt(200)), debe notarse que se observa una deformación compresiva de las redes (es decir, una contracción de la red original) para PtSn, PtGe, PtGa, PtZr y PtPb, mientras que, para PtIn, se observa una deformación expansiva (es decir, una dilatación de la red original). También, PtGe y PtGa mostraron distancias interplanares más largas que no corresponderían a una estructura cristalina de Pt distorsionada. Estos resultados podrían evidenciar la presencia de dos fases bimetálicas diferentes y que los cambios observados en la red probablemente se deben a la difusión de los átomos promotores en la red original de Pt. Sin embargo, dado que los valores de la distancia interplanar en todos los casos son menores en comparación con la suma de los radios atómicos de Pt y el promotor correspondiente, estas distancias interplanares reflejan la formación de enlaces entre metales, así como fue reportado en la bibliografía [73]. Así, los valores encontrados para las distancias interplanares de las partículas a partir de las franjas reticulares correspondientes a los catalizadores bimetálicos verificarían la existencia de fases aleadas. Cabe mencionar que estos resultados son consistentes con otros datos de caracterización mencionados anteriormente que fueron altamente indicativos de la formación de aleaciones. Asimismo, algunos de estos valores del espaciado reticular hallados para nanopartículas bimetálicas concuerdan con los informados para las aleaciones PtSn y PtIn y PtGe, por ejemplo [61,68,74,75]. En el caso de las aleaciones de PtSn, se informó el espaciado reticular para diferentes fases químicas (Pt, Sn, PtSn, PtSn₂, PtSn₄, Pt₃Sn y Pt₂Sn₃) [61,62]. Los resultados de HR-TEM permiten concluir que la fase química correspondiente al catalizador 0,3Pt0,06Sn/CNP es PtSn. Las aleaciones de PtGe más comunes, es decir, Pt₃Ge, Pt₂Ge, Pt₃Ge₂, PtGe y Pt₂Ge₃, también se estudiaron mediante HR-TEM. Todas las aleaciones, excepto Pt₃Ge, mostraron distancias interplanares de aproximadamente 0,21 nm, mientras que para Pt₃Ge se describió una estructura denominada *superlattice* con distancias interplanares de aproximadamente 0,246 nm [68,76,77]. Debido a la distancia que se

encuentra preferentemente en las nanopartículas de PtGe, Pt_3Ge sería la fase química que predominaría en el catalizador 0,3Pt0,074Ge/CNP. También se describieron aleaciones de PtIn: Pt_3In_7 , $PtIn_2$, Pt_2In_3 , $Pt_{13}In_9$, Pt_2In , Pt_3In [75,78]. No obstante, no se encontraron datos directos para las distancias interplanares [47,49,74]. Sin embargo, Wegener y col. [121] encontraron mayores distancias Pt-Pt en la aleación PtIn estudiada y asignaron diferentes fases químicas, Pt_3In y $PtIn_2$, según proporciones atómicas In:Pt bajas y altas respectivamente. Los resultados de HR-TEM son consistentes con la formación de fases $PtIn_2$.

En relación con el catalizador de PtGa, Hui y col. utilizaron la técnica HR-TEM para confirmar la formación de la aleación de PtGa y analizar la estructura rodeada de las nanopartículas de PtGa. Observaron que las nanopartículas metálicas expuestas de Pt(111) tienen una faceta con una franja reticular inferior a 0,2265 nm, lo que indica la presencia de aleaciones de Pt-Ga [79]. Además, observaron una franja reticular (0,247 nm) correspondiente al plano de Ga_2O_3 (110) que se extiende desde el soporte sobre las nanopartículas de PtGa. A pesar de que se encontró que los catalizadores de PtGa tienen la mayor cantidad de óxidos según los resultados de XPS, los resultados de HRTEM no mostraron la formación de estas partículas, mientras que la mayoría de las nanopartículas con contracción de las distancias de la red se encontraron de acuerdo con los resultados reportados. Además, Wang y col. informaron que la formación de las fases químicas Pt_3Ga y $PtGa_2$ está en relación con una relación Ga/Pt adecuada para formar la aleación, ya que conduce a un exceso de átomos de Ga que bloquean el activo Pt [80].

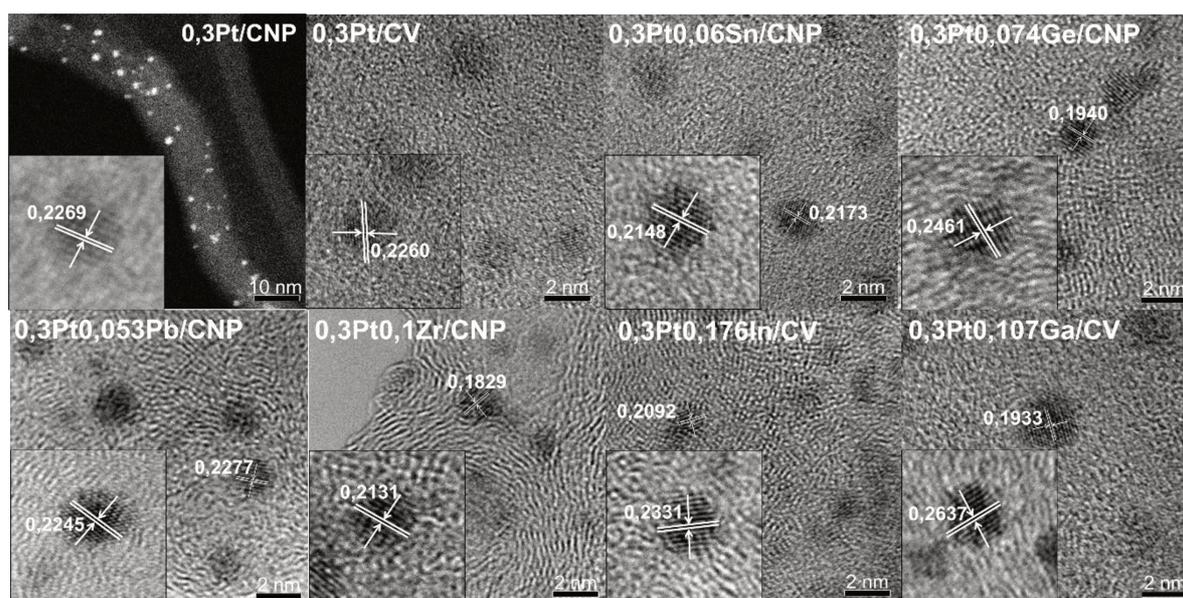


Figura 4.4. Imágenes HAADF STEM y HRTEM de los catalizadores mono y bimetalicos con 0,3% de Pt soportados en CNP y CV.

Así, los resultados de HR-TEM de los catalizadores bimetálicos revelan diferencias notables en los valores de espaciamiento interplanar con respecto a los catalizadores monometálicos. Estas variaciones sugieren modificaciones estructurales y electrónicas a nivel atómico, las cuales están fuertemente asociadas con la formación de aleaciones. Por ello los resultados de HR-TEM de esta tesis confirman la formación de aleaciones Pt-promotor. El proceso de aleación altera los parámetros de red, reflejando cambios en las propiedades electrónicas y geométricas de los sitios activos, lo cual como se verá más adelante se traduce en un comportamiento diferente en la reacción de deshidrogenación.

4.4. Deshidrogenación de n-butano en flujo continuo

Los catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre CNP y CV fueron estudiados en la reacción de deshidrogenación de n-butano en un reactor de flujo continuo. La Figura 4.5 muestra los resultados de conversión y selectividad en función del tiempo de reacción. La Tabla 4.7 muestra el rendimiento y los valores iniciales de selectividad a cada olefina formada durante la reacción y los parámetros de desactivación (ΔX). Como se mencionó en el capítulo anterior, estos resultados muestran que los catalizadores monometálicos presentan una alta selectividad a los butenos, superior a la encontrada para los catalizadores monometálicos típicos soportados sobre materiales de óxidos metálicos [4,8,10,24].

Para los catalizadores soportados sobre CNP, la adición de los promotores trae como consecuencia un aumento de la conversión a lo largo del tiempo de reacción, exceptuando al catalizador 0,3Pt0,06Sn/CNP el cual tiene un valor de conversión inicial menor. Además, la estabilidad en todos los casos aumenta, como se observa en la Tabla 4.7, al disminuir los valores de ΔX . Estos parámetros de desactivación se ven modificados más significativamente en los catalizadores con 0,3% de Pt. Con respecto a la selectividad a butenos, todos los catalizadores bimetálicos alcanzan valores de selectividad similares o superiores a los del catalizador monometálico, que ya son elevados, exceptuando a los catalizadores modificados con Pb, las mayores selectividades son alcanzadas con los catalizadores bimetálicos con 0,3% de Pt.

En el caso de los catalizadores bimetálicos soportados sobre CV, los valores de conversión inicial disminuyen a diferencia de los soportados sobre CNP. Los primeros también alcanzan valores elevados de selectividad (superiores al 95%), similares a los catalizadores soportados sobre CNP, pero teniendo en cuenta la selectividad de los catalizadores de Pt soportados en CV, estos resultados también indicarían una mayor modificación de la fase metálica Pt en los catalizadores bimetálicos soportados sobre CV.

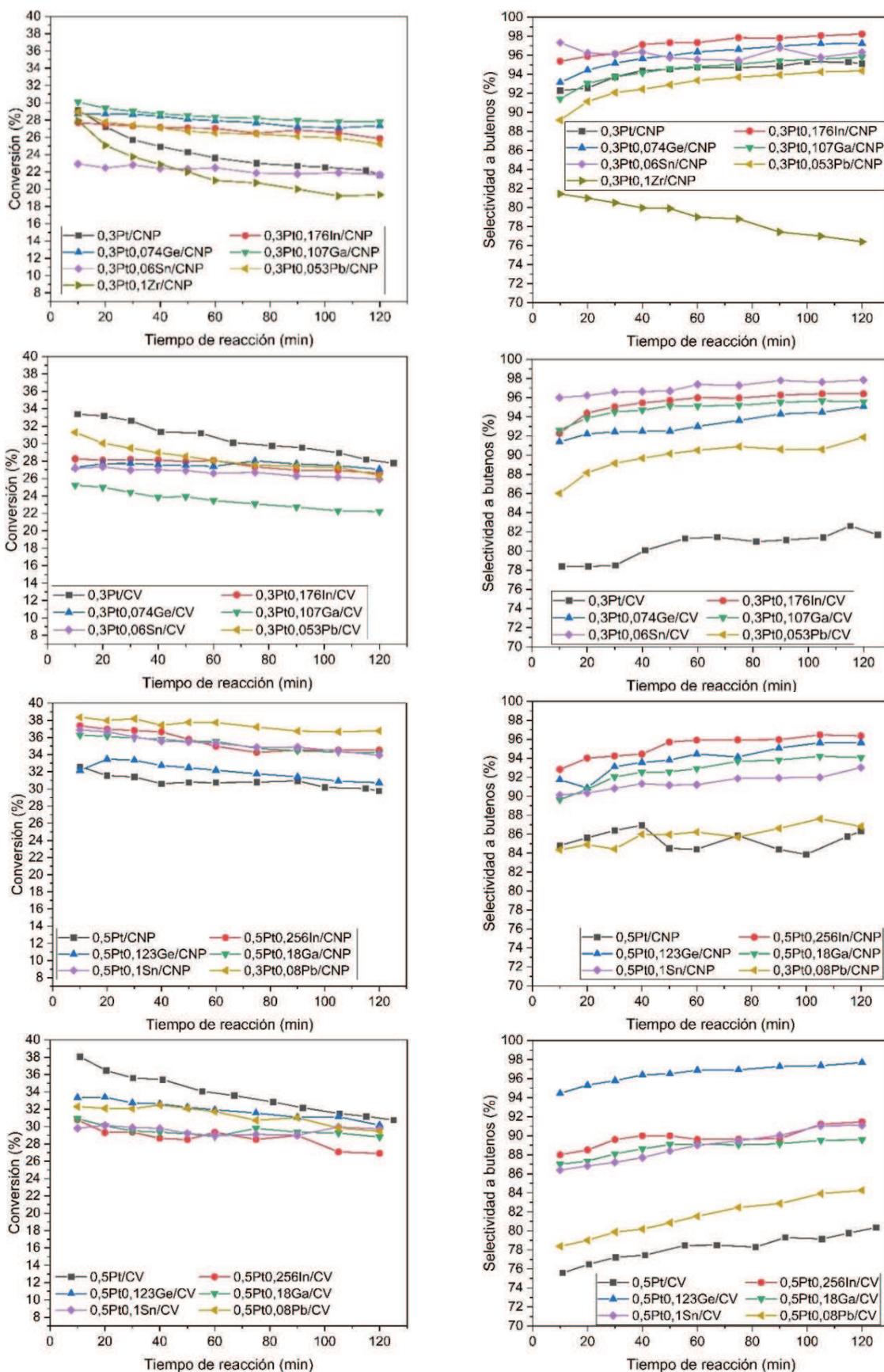


Figura 4.5. Resultados de la reacción de deshidrogenación de n-butano: conversión y selectividad para los catalizadores mono y bimetalicos soportados en CNP y CV.

Además, estos resultados también revelan que los promotores podrían modificar la fase monometálica de Pt de forma diferente ya que el valor de selectividad inicial para cada catalizador bimetálico soportado en CNP es diferente al de los soportados en CV. A modo de comparación, cuando se incluye el catalizador 0,3Pt0,1Zr/CNP, se observa una disminución tanto en la conversión como en la selectividad y una peor estabilidad a lo largo del tiempo de reacción.

Tabla 4.7. Conversión, selectividad, rendimiento, parámetro de desactivación y selectividad inicial hacia cada una de las olefinas para los catalizadores mono y bimetálicos en deshidrogenación de n-butano.

Catalizador	X ₀	X _f	S ₀	S _f	Y ₀	Y _f	ΔX	1-C ₄ H ₈	2-C ₄ H ₈		C ₄ H ₆
									cis	trans	
0,3Pt/CNP	29,1	21,6	92,3	95,1	26,9	20,5	25,4	30,7	33,6	25,7	2,2
0,3Pt0,176In/CNP	27,7	25,8	95,4	98,2	26,4	25,3	6,7	29,5	35,9	27,9	1,9
0,3Pt0,074Ge/CNP	28,7	27,3	93,1	97,2	26,7	26,5	4,8	29,5	34,7	27,1	1,9
0,3Pt0,107Ga/CNP	30,1	27,8	91,4	95,8	27,5	26,6	7,6	28,9	33,6	26,7	2,1
0,3Pt0,06Sn/CNP	22,9	21,7	97,3	96,3	22,3	20,9	5,7	30,1	34,1	26,5	1,8
0,3Pt0,053Pb/CNP	28,9	25,2	89,2	94,3	25,8	23,8	12,8	30,0	31,7	25,3	2,1
0,5Pt/CNP	32,6	29,7	84,7	86,3	27,6	25,6	8,9	30,4	29,9	22,8	1,7
0,5Pt0,256In/CNP	37,4	34,5	92,8	96,3	34,7	33,2	7,6	28,6	33,3	28,3	2,7
0,5Pt0,123Ge/CNP	32,1	30,7	91,7	95,6	29,4	29,3	4,4	29,2	34,4	26,3	1,8
0,5Pt0,18Ga/CNP	36,3	34,2	89,6	94,1	32,5	32,2	5,6	29,2	33,1	25,2	2,0
0,5Pt0,1Sn/CNP	36,9	33,9	90,1	93,0	33,2	31,5	8,1	29,7	32,9	25,3	2,2
0,5Pt0,08Pb/CNP	38,3	36,8	84,3	86,8	32,3	31,9	3,9	29,7	29,7	22,9	2,0
0,3Pt/CV	33,4	27,7	78,4	81,7	26,2	22,6	17,1	26,6	28,2	21,8	1,9
0,3Pt0,176In/CV	28,2	26,6	92,3	96,4	26,0	25,6	5,9	28,6	34,7	27,1	1,8
0,3Pt0,074Ge/CV	27,2	27,0	91,4	95,1	24,9	25,7	0,8	28,8	34,3	26,8	1,5
0,3Pt0,107Ga/CV	25,2	22,2	92,6	95,6	23,3	21,2	11,9	29,8	34,1	26,8	1,9
0,3Pt0,06Sn/CV	27,2	25,9	96,0	97,8	26,1	25,3	4,5	29,8	36,0	28,3	1,7
0,3Pt0,053Pb/CV	31,3	26,3	86,0	91,9	26,9	24,2	15,8	28,8	31,0	24,3	1,8
0,5Pt/CV	38,9	30,7	75,6	80,3	29,4	24,7	19,2	26,5	27,0	20,5	1,5
0,5Pt0,256In/CV	30,7	26,9	88,0	91,4	27,0	24,6	12,4	27,4	32,2	25,0	1,6
0,5Pt0,123Ge/CV	33,3	30,2	94,4	97,7	31,4	29,5	9,6	30,1	35,3	26,9	2,1
0,5Pt0,18Ga/CV	30,9	28,8	87,1	89,6	26,9	25,8	6,8	27,4	30,7	24,1	1,6
0,5Pt0,1Sn/CV	29,8	29,7	86,4	91,1	25,7	27,1	0,3	27,4	32,2	25,1	1,7
0,5Pt0,08Pb/CV	32,3	29,5	78,4	84,3	25,3	24,9	8,6	26,0	28,5	22,3	1,5

En cuanto al tipo y porcentajes de las olefinas iniciales formadas en ambas series de catalizadores, cabe destacar algunas diferencias. Por un lado, la selectividad al 1-buteno ($1-C_4H_8$) parece disminuir muy ligeramente para los catalizadores bimetálicos soportados sobre CNP y aumentar ligeramente para los catalizadores bimetálicos soportados sobre CV. A pesar de esto, el valor de selectividad interna indicado por la relación de selectividad entre 2-butenos y 1-buteno ($2-C_4H_8/1-C_4H_8$) permanece constante (aproximadamente 2,1-2,2) para los catalizadores bimetálicos con In, Ge, Ga y Sn soportados en ambos soportes y ligeramente superior a las relaciones encontradas para los correspondientes monometálicos (aproximadamente 1,7-1,9). Para los catalizadores con Pb soportados en ambos soportes, esta relación no cambia. Por otra parte, debe notarse que el valor de $1-C_4H_8$ para los catalizadores monometálicos soportados sobre CNP es más alto (alrededor de 11-15%) que los reportados en la literatura para catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre materiales de óxidos metálicos [3,10,81]. Sin embargo, los valores de selectividad a butadieno (C_4H_6) para todos los catalizadores son más bajos (alrededor de 30-50%) que los reportados en la literatura usando materiales de óxido [82,83].

4.5. Discusión de resultados

En vista de los resultados de caracterización y deshidrogenación de los catalizadores, se realizó un análisis que involucró aspectos de los mecanismos de reacción para correlacionar las características de las fases metálicas con el comportamiento catalítico. Como fue mencionado anteriormente, la deshidrogenación de parafinas es una reacción insensible a la estructura donde la actividad no depende de la forma, en el contexto geométrico, ni de la densidad de los átomos de Pt así como ensambles dentro de un amplio rango de cargas metálicas [1,15,17]. Esto se debe a que el paso limitante de la velocidad es la ruptura del enlace C-H en un único sitio metálico. Sin embargo, después de este primer paso, se producen una serie de pasos elementales rápidos sobre átomos metálicos adyacentes o cercanos al sitio activo donde se produjo la primera ruptura de un enlace C-H para concluir el mecanismo de deshidrogenación. Por lo tanto, debería considerarse que son necesarios unos pocos átomos metálicos vecinos para llevar a cabo la deshidrogenación.

El mecanismo generalmente más aceptado para la deshidrogenación en catalizadores metálicos soportados es el que se considera como pasos secuenciales como sigue [14,15]. En primer lugar, la molécula de n-butano se adsorbe en la superficie catalítica a través del H de un enlace C-H que se une a un sitio activo de Pt, y se produce la ruptura del enlace C-H. Luego, los átomos de H y C se adsorben directamente en la superficie del catalizador y el fragmento de butilo unido al mismo sitio de Pt donde ocurrió la primera adsorción conduce a un intermediario organometálico. Posteriormente, el átomo de H del C-H adyacente se une a

un sitio activo de Pt vecino, lo que provoca la ruptura de ese enlace C-H y deja los átomos de C y H unidos en la superficie catalítica. En consecuencia, dado que los dos átomos de carbono están unidos a dos sitios activos de Pt vecinos, la olefina se adsorberá en la superficie a través de enlaces di- σ . Para finalizar la deshidrogenación, se produce la desorción de la olefina, y los dos átomos de hidrógeno adsorbidos se conectan entre sí y se desorben como H_2 . Aunque existen algunas pequeñas diferencias en los detalles de este mecanismo propuesto por diferentes investigadores, es ampliamente aceptado. Otro mecanismo menos preferido propone la deshidrogenación en un solo paso. En este mecanismo, una molécula de alcano choca con la superficie del catalizador y se convierte en una molécula de olefina. El mecanismo propone que dos átomos de hidrógeno unidos a carbonos adyacentes de la molécula de alcano colisionan con un solo sitio activo al mismo tiempo [15]. La ruptura de los enlaces C-H resulta entonces de la interacción de los dos átomos de hidrógeno con el sitio activo y de la atracción mutua de los dos átomos de hidrógeno. De esta manera, los dos hidrógenos se combinan para formar H_2 adsorbido y la olefina producida se difunde en la fase gaseosa directamente sin desorberse de la superficie. Entonces, los átomos de C del alcano no forman enlaces con la fase metálica. Este hecho y el H_2 adsorbido reducen la readsorción de olefinas y aumentan la selectividad. Sin embargo, dado que la deshidrogenación es una reacción muy rápida, es casi imposible identificar las especies intermedias de la reacción. Asimismo, si solo fuera posible este mecanismo, no se producirían subproductos, lo que no concuerda con el comportamiento de los catalizadores de deshidrogenación conocidos. Estas discrepancias explican por qué este mecanismo no es bien aceptado. No obstante, algunas de las características de este mecanismo podrían desempeñar un papel importante a la hora de explicar el comportamiento de los catalizadores bimetálicos estudiados en esta tesis. Por lo tanto, se propone un mecanismo mixto con características de estos mecanismos para explicar la deshidrogenación de n-butano. En la Figura 4.6 se adaptaron algunas estructuras intermediarias de n-butano para esquematizar las posibles vías de deshidrogenación.

Antes de describir el mecanismo propuesto, conviene analizar algunos puntos clave. En primer lugar, hay que tener en cuenta que la estructura de las moléculas de alcanos está formada por enlaces C-C y C-H no polares, compuestos por pares de electrones fuertemente localizados [15]. Consecuentemente, la activación del enlace C-H de los alcanos requeriría alta energía [15,18]. Además, debido a que la energía de enlace promedio del enlace C-C es ligeramente menor que la del enlace C-H, la ruptura de los enlaces C-C ocurre más fácilmente [19,84]. En consecuencia, las reacciones de deshidrogenación y craqueo tienen casi la misma probabilidad de ocurrir [14,19,84], a menos que, para obtener únicamente los productos de deshidrogenación, se deba activar selectivamente el enlace C-H. Aun así, los intermediarios organometálicos C-C unidos a átomos de Pt están involucrados en un paso posterior a la

escisión de C-H que inicia la deshidrogenación, lo que significa que la ruptura de enlaces C-C durante la reacción de deshidrogenación podría ser prácticamente inevitable y, por lo tanto, incluso si se forman alquenos, el producto secundario del craqueo disminuirá la selectividad [14,85].

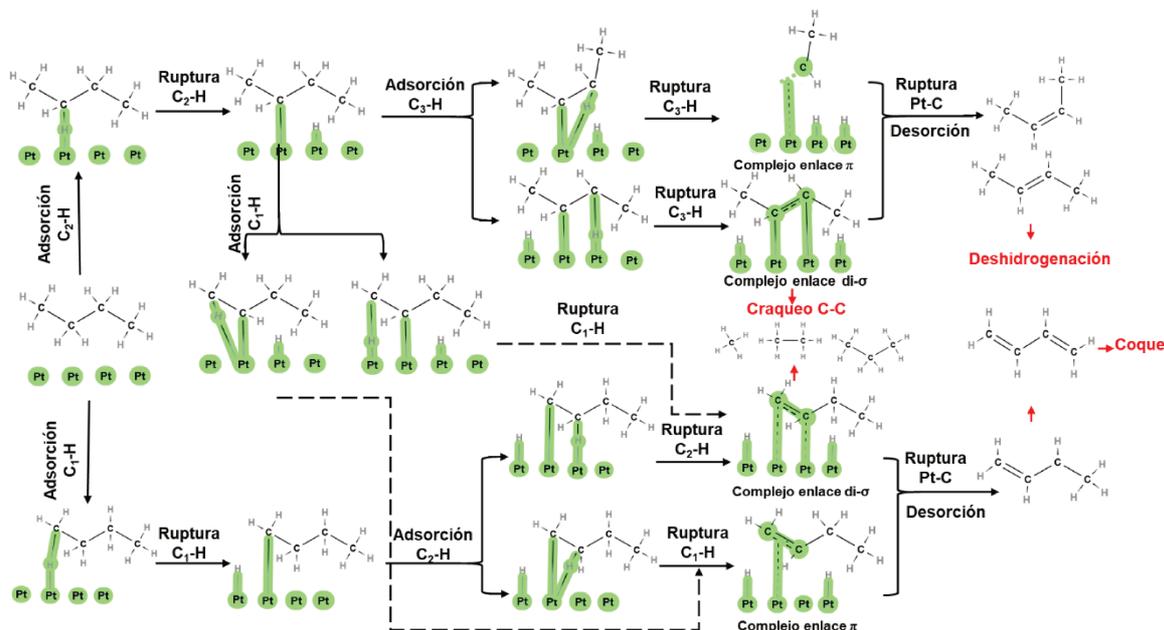


Figura 4.6. Mecanismo de reacción para la deshidrogenación de n-butano en catalizadores de Pt soportados

Respecto al mecanismo propuesto, cabe señalar que para el n-butano, el 1-butilo o el sec-butilo son los primeros intermediarios posibles que conducen a la formación de olefinas cuando un enlace C-H es activado. El intermedio 1-butilo es el que da lugar directamente a la formación de 1-buteno, mientras que el sec-butilo es el intermedio que conduce a la formación de 2-butenos, o también de 1-buteno dependiendo cual H sea posteriormente adsorbido. Estos casos se han tenido en cuenta en el mecanismo de reacción propuesto (véase la Figura 4.6). Puesto que ha sido reportado que la abstracción de H de un grupo metilo terminal implica una barrera energética ligeramente inferior en comparación con la escisión del enlace C-H en el grupo metileno [86,87], se esperaría que la formación de 1-buteno se viera favorecida cinéticamente. Sin embargo, de acuerdo a los datos de deshidrogenación solo se encontró un pequeño aumento en la formación de 1-buteno en general para todos los catalizadores soportados sobre carbones; siendo este aumento detectado cuando se compararon los catalizadores estudiados en esta tesis con catalizadores típicos soportados sobre óxidos metálicos. Por otra parte, cuando el n-butano se adsorbe por abstracción de H del grupo metilo o metileno, el intermediario organometálico n-butilo podría ser propenso a la escisión C-H no sólo del C adyacente sino también del otro C-H presente en la estructura del butano. Para no complicar la Figura 4.6, se han excluido estos casos. Esto se puede explicar desde el punto de vista que considera la conformación alternada más

estable del n-butano [88], que puede adsorberse así como un plano paralelo a la superficie (modo plano o planar) [14,16]. Por lo tanto, mientras haya sitios de Pt disponibles y el n-butano se adsorba en modo plano, un átomo de H unido con átomos de C adyacentes o no adyacentes se puede activar después de una primera abstracción de H en los grupos metilo o metileno. Por esta razón, podrían formarse en la superficie de la fase metálica especies con enlaces σ 1,3, 2,4 o 1,4 que también podrían ser propensas al craqueo C-C como las especies con enlaces σ 1,2 o 2,3. Más aún, la transposición de H también puede ocurrir para que el n-butano se transforme en sec-butano [14], ya que los radicales C secundarios (especies de sec-butano) son más estables que los primarios. Este hecho podría aumentar la formación de 2-butenos y reducir posteriores deshidrogenaciones. De hecho, los 2-butenos se forman en mayor medida para todos los catalizadores.

Otro aspecto importante sobre el mecanismo de deshidrogenación propuesto es la desorción de las olefinas formadas [1,84,89]. Si la interacción entre el átomo de C y el sitio activo es muy fuerte, será difícil desorber las olefinas y estas serían propensas a transformarse en otros productos, como precursores de coque. En este sentido, cabe destacar que se han incluido dos posibilidades para la segunda adsorción de H, siendo una la adsorción de H desde el C-H adyacente en el mismo átomo de Pt donde ocurrió la primera adsorción de H y otra en un sitio activo de Pt vecino. En ambos casos, la adsorción de H hace que el enlace C-H se rompa y deje los átomos de C y H unidos en la superficie catalítica. En consecuencia, si los dos átomos de carbono están unidos al mismo sitio activo, la olefina formada se adsorberá en la superficie a través de un enlace π , y si están unidos a dos sitios activos de Pt vecinos, la olefina se adsorberá en la superficie a través de un enlace di- σ . Cabe destacar que el enlace π es más débil que el enlace σ , por lo que una desorción más fácil de la olefina a partir de un enlace π evitará que se produzca deshidrogenaciones posteriores.

Considerando las características mencionadas anteriormente del mecanismo de reacción, es importante considerar tres aspectos en el diseño de los catalizadores. En primer lugar, algunos átomos de Pt deberían estar presentes como átomos vecinos o cercanos para producir los pasos elementales de deshidrogenación. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los átomos de Pt contiguos y la adsorción del n-butano en modo paralelo a la superficie podrían ser propensos a la activación simultánea de los enlaces C-H no adyacentes y también de los enlaces C-C. En segundo lugar, una dilución de los átomos de Pt por átomos promotores en la fase metálica promovería la adsorción del n-butano en un modo perpendicular o inclinado, lo que ayudaría a que los pasos de la reacción de deshidrogenación ocurrieran preferentemente en la fase metálica activa y no aquellos que conducen a reacciones secundarias [14,16]. La dilución de Pt en pequeños conjuntos por parte del promotor inhibiría la reacción de hidrogenólisis no deseada, ya que se cree que esta reacción

requiere conjuntos de átomos de Pt (al menos tres átomos de Pt adyacentes), mientras que la reacción de deshidrogenación deseada puede ser catalizada por un solo átomo de platino. También se cree que los conjuntos de átomos de Pt pequeños o los átomos de Pt diluidos son buenos para prevenir la formación de coque, que es la principal razón del envejecimiento del catalizador. Por último, cuanto mayor sea la densidad electrónica en los sitios activos [89], más fácil será la desorción de las olefinas formadas por simple repulsión electrónica. Por lo tanto, debe tenerse en cuenta que se puede lograr una alta densidad electrónica de sitios activos de Pt mediante la donación desde un soporte adecuado o un promotor adecuado en una fase de aleación. Así, una menor coordinación de los enlaces C=C proporciona una desorción más fácil de las olefinas desde la superficie activa catalítica. En relación con este último aspecto, también debe mencionarse que una alta densidad electrónica en los sitios hidrogenolíticos también perjudica la reactividad hidrogenolítica, ya que se ha demostrado que los sitios metálicos de Pt con un bajo número de coordinación y, por lo tanto, baja densidad electrónica, son altamente hidrogenolíticos [11–13,17].

Entonces, en el caso de los catalizadores monometálicos, la molécula de n-butano podría adsorberse en un modo paralelo a la superficie a causa de la disponibilidad de átomos de Pt contiguos y todas las vías del mecanismo propuesto podrían ocurrir. Además, solo la mayor densidad electrónica sobre los sitios activos de Pt limitaría las reacciones secundarias de hidrogenólisis y formación de coque.

Por otro lado, las fases bimetalicas de los catalizadores estudiados se modificaron fuertemente tanto por efectos electrónicos como geométricos. Los resultados de la caracterización indican que el tamaño de partícula en los catalizadores bimetalicos no cambia significativamente después de agregar un segundo metal a la fase de Pt. Es decir, los sitios activos de Pt se diluyen por la adición del promotor (In, Ge, Ga o Sn). Además, a partir de los resultados de XPS, se encontró que los promotores están principalmente en un estado metálico reducido y, según los resultados de TPR, los promotores estarían interactuando con

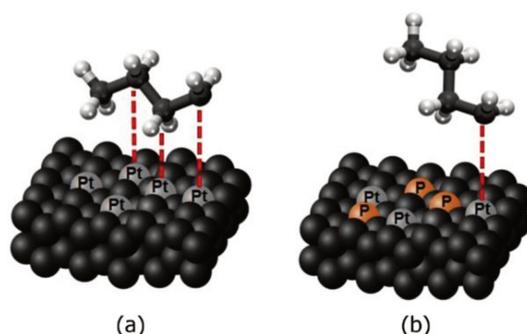


Figura 4.7. Modos de adsorción: (a) plano o paralelo y (b) perpendicular o inclinado. P: Promotor (In, Ge, Ga o Sn)

Pt. También, las reacciones test de la fase metálica indicaron fuertes efectos geométricos y electrónicos y los resultados de HRTEM confirman la formación de la aleación Pt-promotor. Consecuentemente, todas estas características favorecerían que la molécula de n-butano se adsorba en la fase bimetálica en una posición perpendicular o inclinada (ver Figura 4.7) ya que la serie de sitios de Pt contiguos estaría interrumpida por los átomos del promotor [14,16]. Debido a este intermediario organometálico conectado al sitio activo del Pt, se pueden inhibir las reacciones secundarias hidrogenolíticas. Asimismo, se podrían inhibir algunas vías del mecanismo propuesto y favorecer otras tal como la vía de desorción de la olefina a partir de un enlace π como será mencionado más adelante. Por otro lado, además de la donación electrónica del soporte, una fase aleada Pt-promotor contribuiría tanto a diluir los átomos de Pt como a promover una mayor densidad electrónica, favoreciendo así la desorción de olefinas e inhibiendo las reacciones secundarias que promueven la formación de coque [14,16,84,86].

Según el promotor añadido al Pt, se han obtenido diferentes resultados de deshidrogenación. Los promotores In y Ge parecen tener los mejores rendimientos catalíticos sobre los soportes de CNP y CV, pero también debe tenerse en cuenta el comportamiento catalítico obtenido con Ga y Sn en CNP y CV, respectivamente. Por otro lado, los catalizadores con Pb soportados en ambos carbones solo modifican la estabilidad en el catalizador soportado en CNP y la selectividad en el catalizador soportado en CV. Por ende, es evidente que las diferentes fases químicas que formarían las aleaciones Pt-promotor jugarían un papel importante en la definición de la actividad y selectividad de los catalizadores. Considerando tanto las densidades electrónicas en átomos de Pt como el número de átomos coordinados a Pt [21,22,61], parece que el In genera una modificación electrónica y geométrica más adecuada de la fase Pt, dando lugar a un mejor comportamiento catalítico. En la fase química de aleación $PtIn_3$ se produce una mayor dilución de átomos de Pt que en las fases químicas Pt_3Ge y $PtSn$. Al mismo tiempo, la tensión de tracción o dilatación de la red original de nanopartículas de Pt (que ocurre cuando se agrega In a Pt) observada mediante microfotografías HRTEM podría desempeñar un papel en la generación de una mayor distancia entre los átomos de Pt y la inhibición de reacciones secundarias. En relación a esto, ha sido reportado que el espaciamiento entre dos sitios activos vecinos debería ser mayor que la distancia entre los dos H unidos a los carbonos adyacentes de la molécula de alcano para evitar que dos pares de átomos de H se activen en dos sitios y se produzca más de una deshidrogenación o posteriores deshidrogenaciones [15,90,91]. De esta forma, como hay menos conjuntos Pt-Pt vecinos en la aleación $PtIn_3$, lo que también resulta en una mayor distancia Pt-Pt, se obtiene una mejor selectividad hacia los n-butenos que en el catalizador monometálico, pero también con respecto a las otras fases promotoras de Pt. Además, debido

a que habría menos dilución de Pt por parte del promotor en las otras fases bimetálicas y/o una distancia Pt-Pt más corta, las otras fases no son tan eficientes como la fase PtIn₃. En cuanto a la aleación formada con Ge (Pt₃Ge), a pesar de presentar una menor dilución, estos catalizadores presentan altas selectividades. Esto podría estar relacionado con que la adición de Ge mejora la adsorción de hidrógeno, lo que resulta en una menor cobertura superficial por especies de olefinas que se readsorben y gasificación de depósitos de coque, así como con una modificación de las energías de adsorción de los reactantes y productos [46]. La alta selectividad de los catalizadores de PtSn podría explicarse por el hecho de que presentan una mayor dilución debido a la aleación formada, así como un efecto por Sn que debilita la interacción di-σ_{CC} entre la fase metálica y los alquenos, sin embargo, no parece haber adsorción de hidrógeno por Sn [50,54].

Respecto al mecanismo propuesto, la vía en la que el segundo átomo de H del enlace C-H adyacente se une al mismo sitio activo fue favorecida en los catalizadores bimetálicos con In, Ge, Ga y Sn, siendo la más favorecida para las fases PtIn₃. Este hecho también explicaría la alta selectividad hacia las n-olefinas, ya que la desorción de la olefina del intermedio π-olefina sería más fácil y evitaría la readsorción de la olefina, la deshidrogenación secuencial y la formación de coque. Por otro lado, como las cantidades de Pb añadidas al Pt son pequeñas, el Pb parece interactuar con el Pt en los bordes, escalones o volumen de la partícula de Pt, por lo que no diluiría los átomos de Pt en la superficie activa. Los resultados de HRTEM concuerdan con estas características ya que se encuentran nanopartículas con rugosidad superficial, lo que indica una dilución no ordenada de los átomos de Pt. En consecuencia, los átomos de Pt más contiguos funcionarían como los de la fase monometálica. El hecho de que solo se haya encontrado una ligera mejora en la estabilidad de los catalizadores con Pb soportados en CNP podría estar relacionado con una disminución en la formación de coque debido a una densidad electrónica diferente generada en los átomos de Pt. También, la rugosidad superficial mencionada podría mostrar que los mismos sitios hidrogenolíticos de bajo número de coordinación (ubicados en bordes, esquinas, escalones, etc.) estarían bloqueados aleatoriamente, inhibiendo así reacciones como la hidrogenólisis y la formación de coque. Además, la diferente densidad electrónica también ayudaría a obtener una mayor selectividad para los catalizadores con Pb soportados en CV. En contraposición con este hecho, el catalizador 0,3Pt0,1Zr/CNP, debido a la capacidad del Zr para disminuir la densidad electrónica del Pt, presenta una disminución en la selectividad.

Respecto a las reacciones secundarias que tienen lugar sobre el soporte, cabe señalar que las características de ácido débil del soporte no contribuyen significativamente a promover reacciones secundarias, ya que se observa que los catalizadores monometálicos tienen una alta selectividad a los butenos. Igualmente, si la acidez pudiera contribuir a la disminución de

la selectividad de los catalizadores bimetálicos, este efecto ya estaba inhibido por el tratamiento de reducción previo a la reacción, que eliminaría los sitios ácidos. Conjuntamente, el promotor envenenaría los sitios ácidos restantes en el soporte [21,22,61]. Los resultados de TPR y XPS indican que una fracción iónica de los promotores se dispersaría en el soporte y podría envenenar los sitios ácidos.

Por último, considerando el esquema de deshidrogenación propuesto en la Figura 4.6, se han propuesto otros mecanismos de adsorción secundaria para explicar el producto de deshidrogenación más favorable [14,20,88]. De acuerdo a la Tabla 4.7, los productos 2-butenos se forman en mayor proporción y de estos predominan los cis-2-butenos. Dado que la conformación más estable del n-butano es la alternada, uno de los átomos de H unidos al átomo de C no adyacente al metilo adsorbido también puede reaccionar en la superficie metálica y formar así un intermediario C_1-C_3 adsorbido. Los enlaces C-C en este intermedio son propensos a romperse, lo que contribuye a reacciones secundarias de craqueo. Por otra parte, la migración de H adsorbido (transformación de H) podría conducir a la formación de intermediarios de sec-butilo a partir de intermediarios de n-butilo. Es probable que estas vías secundarias se produzcan además de las correspondientes a las vías de deshidrogenación representadas en la Figura 4.6 en catalizadores monometálicos. Sin embargo, en los catalizadores bimetálicos, es menos probable que se produzca una adsorción simultánea en C_1 y C_3 debido a la dilución de los átomos de Pt, lo que inhibe las rutas que conducen a la formación de productos de craqueo y contribuye al aumento de la selectividad a las olefinas. Nuevamente, la distancia Pt-Pt mayor en las fases de aleación $PtIn_3$ contribuye aún más a inhibir la adsorción simultánea en C_1 y C_3 y la reacción secundaria de hidrogenólisis. La adsorción de C_1-H o C_2-H puede ocurrir en catalizadores mono y bimetálicos, pero también puede ocurrir la migración de H desde el intermediario activado en el C_2 al C_1 , lo que formaría el intermedio adsorbido C_2 . Por lo tanto, este hecho también contribuiría a generar más intermedios C_2-C_3 . Además, esta ruta parece más fácil de ocurrir que la migración de H desde C_1 a C_2 , por lo que probablemente esto explicaría por qué los 2-butenos predominan como los productos principales en los catalizadores estudiados. Además, en relación a los intermediarios C_2-C_3 , cabe señalar que debe producirse una rotación C_2-C_3 antes de la activación/adsorción C_3-H y así generar los intermediarios adsorbidos en uno o dos átomos de Pt. Esta rotación permitiría la formación de isómeros cis y trans (como se muestra en la Figura 4.6), predominando la forma cis probablemente por el menor impedimento estérico en los intermediarios adsorbidos.

4.6. Conclusiones

Se estudió el efecto de dos materiales carbonosos, CN y CV, en la deshidrogenación de n-butano y la adición de un segundo promotor metálico en la fase metálica. El uso de materiales carbonosos en estos catalizadores permite obtener buenos comportamientos catalíticos, posiblemente relacionados con las propiedades intrínsecas de la superficie de este tipo de soporte, lo que conlleva a una adecuada interacción metal-soporte. Así como en los catalizadores monometálicos, la impregnación de Pt en estos materiales ocurriría a través del anclaje de los átomos de Pt sobre los defectos del soporte. Los resultados de la caracterización indicarían que la adición del promotor provocó efectos geométricos y/o electrónicos asociados a una formación de fases metálicas modificadas que disminuyen la concentración de ensamblajes átomo-Pt, al formar diferentes tipos de aleaciones. Asimismo, la modificación electrónica permite una mejor desorción de las olefinas por repulsión electrónica e impide la readsorción de las mismas. Estos factores inhibirían reacciones paralelas no deseadas. Al analizar los modos de adsorción y mecanismos de reacción, se puede inferir que la adición del promotor modifica positivamente el comportamiento catalítico a través de una absorción preferencial de tipo perpendicular, lo que evitaría reacciones paralelas no deseadas como la hidrogenólisis y la formación de coque. El mejor desempeño catalítico se obtuvo con el catalizador 0,5Pt0,256In/CNP esto atribuido a la formación de una aleación más adecuada que genere una mayor dilución de los átomos de Pt, así como también a una mayor densidad electrónica de los sitios activos.

4.7. Bibliografía

- [1] J.J.H.B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B.M. Weckhuysen, *Chemical Reviews* 114 (2014) 10613–10653.
- [2] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujadó, *Dehydrogenation and Oxydehydrogenation of Paraffins to Olefins*, 2001.
- [3] S. de Miguel, A. Ballarini, S. Bocanegra, *Applied Catalysis A: General* 590 (2020) 117315.
- [4] S.A. Bocanegra, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, *Applied Catalysis A: General* 468 (2013) 135–142.
- [5] X. Chen, M. Peng, X. Cai, Y. Chen, Z. Jia, Y. Deng, B. Mei, Z. Jiang, D. Xiao, X. Wen, N. Wang, H. Liu, D. Ma, *Nature Communications* 12 (2021).
- [6] D. Kopač, D.L. Jurković, B. Likozar, M. Huš, *ACS Catalysis* 10 (2020) 14732–14746.
- [7] J.C. Serrano-Ruiz, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso, *Journal of Catalysis* 246 (2007) 158–165.
- [8] S.A. Bocanegra, A. Guerrero-Ruiz, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, *Catalysis in Industry* 5 (2013) 61–73.

- [9] S.A. Bocanegra, A. Guerrero-Ruiz, S.R. de Miguel, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 277 (2004) 11–22.
- [10] A.D. Ballarini, P. Zgolicz, I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 83–91.
- [11] G.A. Somorjai, in: *Advances in Catalysis*, Elsevier, 1977, pp. 1–68.
- [12] B. Coq, F. Figueras, *Coordination Chemistry Reviews* 178–180 (1998) 1753–1783.
- [13] G.E. Ramos Montero, A.D. Ballarini, M.J. Yañez, S.R. De Miguel, S.A. Bocanegra, P.D. Zgolicz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 26 (2024) 26984–27006.
- [14] Q. Zhu, G. Wang, H. Zhang, X. Zhu, C. Li, *Applied Catalysis A: General* 566 (2018) 113–120.
- [15] C. Li, G. Wang, *Chemical Society Reviews* 50 (2021) 4359–4381.
- [16] H. Lieske, A. Sárkány, J. Völter, *Applied Catalysis* 30 (1987) 69–80.
- [17] J. Zhu, M.L. Yang, Y. Yu, Y.A. Zhu, Z.J. Sui, X.G. Zhou, A. Holmen, D. Chen, *ACS Catalysis* 5 (2015) 6310–6319.
- [18] R. Georgiadis, E.R. Fisher, P.B. Armentrout, *Journal of the American Chemical Society* 111 (1989) 4251–4262.
- [19] S. Mallikarjun Sharada, P.M. Zimmerman, A.T. Bell, M. Head-Gordon, *Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 12600–12611.
- [20] D.D. Hibbitts, D.W. Flaherty, E. Iglesia, *Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 8125–8138.
- [21] J.P. Stassi, P.D. Zgolicz, S.R. De Miguel, O.A. Scelza, *Journal of Catalysis* 306 (2013) 11–29.
- [22] J.P. Stassi, P.D. Zgolicz, V.I. Rodríguez, S.R. De Miguel, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 497 (2015) 58–71.
- [23] R. Mariscal, J.L.G. Fierro, J.C. Yori, J.M. Parera, J.M. Grau, *Applied Catalysis A: General* 327 (2007) 123–131.
- [24] A.D. Ballarini, S.R. De Miguel, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 467 (2013) 235–245.
- [25] S.A. Bocanegra, A.A. Castro, O.A. Scelza, S.R. de Miguel, *Applied Catalysis A: General* 333 (2007) 49–56.
- [26] S.R. De Miguel, J.I. Vilella, E.L. Jablonski, O.A. Scelza, C. Salinas-Martinez de Lecea, A. Linares-Solano, *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 237–246.
- [27] G. Neri, C. Milone, S. Galvagno, A.P.J. Pijpers, J. Schwank, *Applied Catalysis A: General* 227 (2002) 105–115.
- [28] H. Lieske, G. Lietz, H. Splinder, J. Völter, *Journal of Catalysis* 81 (1983) 8–16.
- [29] B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, P. Wang, I. Rodríguez-Ramos, *Journal of Catalysis* 204 (2001) 450–459.

- [30]N. Wagstaff, (n.d.).
- [31]R. Burch, *Journal of Catalysis* 71 (1981) 348–359.
- [32]R. Burch, A.J. Mitchell, *Applied Catalysis* 6 (1983) 121–128.
- [33]R. Burch, *Journal of Catalysis* 71 (1981) 360–372.
- [34]X.-K. Wang, J.A. Schwarz, (n.d.).
- [35]N. Mahata, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 159–168.
- [36]J. Xue, Y.-J. Huang, J.A. Schwarz, *Applied Catalysis* 42 (1988) 61–76.
- [37]S. Subramanian, J.A. Schwarz, *Applied Catalysis* 61 (1990) L15–L19.
- [38]A. Muller, *Journal of Catalysis* 56 (1979) 65–72.
- [39]G. Nuñez, *Journal of Catalysis* 111 (1988) 41–49.
- [40]Y.-J. Huang, S.C. Fung, W.E. Gates, G. B. McVicker, *Journal of Catalysis* 118 (1989) 92–202.
- [41]S. Bocanegra, M.J. Yañez, O. Scelza, S. De Miguel, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 4044–4054.
- [42]B. Frank, M. Morassutto, R. Schomäcker, R. Schlögl, D.S. Su, *ChemCatChem* 2 (2010) 644–648.
- [43]P.D. Zgolicz, J.P. Stassi, M.J. Yañez, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, *Journal of Catalysis* 290 (2012) 37–54.
- [44]G.E. Ramos Montero, J.P. Stassi, S.R. De Miguel, P.D. Zgolicz, *React. Chem. Eng.* 8 (2023) 3133–3149.
- [45]Z. Guo, Y. Chen, L. Li, X. Wang, G.L. Haller, Y. Yang, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 314–326.
- [46]S. Rimaz, M. Kosari, L. Chen, S. Xi, A. Monzón, S. Kawi, A. Borgna, *Applied Catalysis A: General* 643 (2022) 118751.
- [47]N. Homs, J. Llorca, M. Riera, J. Jolis, J.-L.G. Fierro, J. Sales, P.R. de la Piscina, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 200 (2003) 251–259.
- [48]H. Zhu, D.H. Anjum, Q. Wang, E. Abou-Hamad, L. Emsley, H. Dong, P. Laveille, L. Li, A.K. Samal, J.-M. Basset, *Journal of Catalysis* 320 (2014) 52–62.
- [49]J. Llorca, P. Ramírez De La Piscina, J. León, J. Sales, J.L.G. Fierro, N. Homs, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2000, pp. 2513–2518.
- [50]E. Janin, H. von Schenck, S. Ringler, J. Weissenrieder, T. Åkermark, M. Göthelid, *Journal of Catalysis* 215 (2003) 245–253.
- [51]F. Delbecq, P. Sautet, *Journal of Catalysis* 220 (2003) 115–126.
- [52]T. Srisakwattana, S. Watmanee, S. Wannakao, C. Saiyasombat, P. Prasertdam, J. Panpranot, *Applied Catalysis A: General* 615 (2021) 118053.

- [53] H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp, *Journal of Catalysis* 240 (2006) 18–22.
- [54] E. Janin, M. Björkqvist, T.M. Grehk, M. Göthelid, C.-M. Pradier, U.O. Karlsson, A. Rosengren, *Applied Surface Science* 99 (1996) 371–378.
- [55] A. Rosengren, B. Johansson, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 2852.
- [56] J.P. Stassi, V.I. Rodríguez, M.J. Yañez, S.R. de Miguel, P.D. Zgolicz, *Catalysis Letters* 147 (2017) 1903–1921.
- [57] D.W. Blakely, G.A. Somorjai, *Journal of Catalysis* 42 (1976) 181–196.
- [58] M. Boudart, *Advances in Catalysis* 20 (1969) 153–166.
- [59] H. Knazdtgelit, P. Ratnasamy, *Catalysis Reviews* 17 (1978) 31–70.
- [60] T.T.P. Cheung, *Surface Science* 177 (1986) 493–514.
- [61] A. Vázquez-Zavala, A. Ostoa-Montes, D. Acosta, A. Gómez-Cortés, *Applied Surface Science* 136 (1998) 62–72.
- [62] R. Srinivasan, R. Sharma, S. Su, B.H. Davis, *Catalysis Today* 21 (1994) 83–99.
- [63] T. Tri, J. Massardier, P. Gallezot, B. Imelik, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1982, pp. 141–148.
- [64] J.M. Grau, L. Daza, X.L. Seoane, A. Arcoya, *Catalysis Letters* 53 (1998).
- [65] G. Larsen, G.L. Haller, *Catal Lett* 3 (1989) 103–110.
- [66] T. Phuong, *Journal of Catalysis* 102 (1986) 456–459.
- [67] C. Minot, P. Gallezot, *Journal of Catalysis* 123 (1990) 341–348.
- [68] A. Borgna, T.F. Garetto, C.R. Apesteguía, B. Moraweck, *Applied Catalysis A: General* 182 (1999) 189–197.
- [69] R. Szymanski, H. Charcosset, P. Gallezot, J. Massardier, L. Tournayan, *Journal of Catalysis* 97 (1986) 366–373.
- [70] K. Murata, J. Onoda, Y. Yamamoto, A. Oda, J. Ohyama, A. Satsuma, *Applied Catalysis A: General* 629 (2022) 118425.
- [71] J. Ohyama, T. Sato, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8016–8021.
- [72] W. Chen, J. Ji, X. Feng, X. Duan, G. Qian, P. Li, X. Zhou, D. Chen, W. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 16736–16739.
- [73] S.I. Sanchez, M.W. Small, E.S. Bozin, J.-G. Wen, J.-M. Zuo, R.G. Nuzzo, *ACS Nano* 7 (2013) 1542–1557.
- [74] J. Llorca, N. Homs, J. León, J. Sales, J.L.G. Fierro, P. Ramirez De La Piscina, *Supported Pt-Sn Catalysts Highly Selective for Isobutane Dehydrogenation: Preparation, Characterization and Catalytic Behavior*, 1999.
- [75] E.C. Wegener, Z. Wu, H.-T. Tseng, J.R. Gallagher, Y. Ren, R.E. Diaz, F.H. Ribeiro, J.T. Miller, *Catalysis Today* 299 (2018) 146–153.

- [76]Z. Huang, J.R. Fryer, D. Stirling, G. Webb, *Philosophical Magazine A* 72 (1995) 1495–1504.
- [77]N. Macleod, J.R. Fryer, D. Stirling, G. Webb, *Catalysis Today* (1998).
- [78]M. Armbrüster, R. Schlögl, Y. Grin, *Science and Technology of Advanced Materials* 15 (2014) 034803.
- [79]T. Hui, C. Miao, J. Feng, Y. Liu, Q. Wang, Y. Wang, D. Li, *Journal of Catalysis* 389 (2020) 229–240.
- [80]H. Wang, X. Pan, Y. Wang, B.K.Y. Ng, S.C.E. Tsang, *Applied Catalysis A: General* 691 (2025) 120055.
- [81]S. Bocanegra, A. Ballarini, P. Zgolicz, O. Scelza, S. de Miguel, *Catalysis Today* 143 (2009) 334–340.
- [82]S. Bocanegra, S. de Miguel, P. Zgolicz, A. Ballarini, *Inorganic Chemistry Communications* 134 (2021) 109033.
- [83]A.D. Ballarini, *Catalizadores Metálicos Soportados Para La Deshidrogenación Selectiva de Parafinas Livianas y Pesadas*, Universidad Nacional del Litoral, 2009.
- [84]A. Iglesias-Juez, A.M. Beale, K. Maaijen, T.C. Weng, P. Glatzel, B.M. Weckhuysen, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 268–279.
- [85]D.W. Flaherty, E. Iglesia, *Journal of the American Chemical Society* 135 (2013) 18586–18599.
- [86]A.W. Hauser, P.R. Horn, M. Head-Gordon, A.T. Bell, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 10906–10917.
- [87]X. Li, E. Iglesia, *Journal of Catalysis* 255 (2008) 134–137.
- [88]M.S. Deleuze, W.N. Pang, A. Salam, R.C. Shang, *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001) 4049–4061.
- [89]A. Ballarini, S. Bocanegra, J. Mendez, S. de Miguel, P. Zgolicz, *Inorganic Chemistry Communications* 142 (2022) 109638.
- [90]V.J. Cybulskis, B.C. Bukowski, H.-T. Tseng, J.R. Gallagher, Z. Wu, E. Wegener, A.J. Kropf, B. Ravel, F.H. Ribeiro, J. Greeley, J.T. Miller, *ACS Catal.* 7 (2017) 4173–4181.
- [91]L.G. Cesar, C. Yang, Z. Lu, Y. Ren, G. Zhang, J.T. Miller, *ACS Catal.* 9 (2019) 5231–5244.



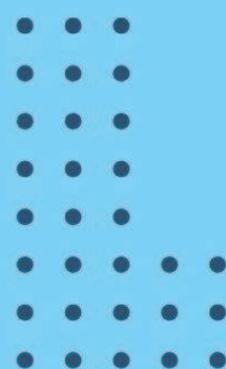
Desborde II
Acrílico sobre tela
180x80 cm
2018

Carlos Ramos



CAPÍTULO V

Evaluación de
catalizadores trimetálicos
en la deshidrogenación de
n-butano



Capítulo V: Evaluación de catalizadores trimetálicos en la deshidrogenación de n-butano

RESUMEN

En este capítulo se investigaron catalizadores trimetálicos con base de Pt, modificados con promotores (P) In, Sn, Ga y Ge, soportados sobre nanotubos de carbono purificados (CNP) y carbón Vulcan (CV), con el objetivo de estudiar su desempeño en la deshidrogenación de n-butano a butenos. Los resultados obtenidos indican que la incorporación de dos metales promotores en la fase metálica favorece altas selectividades, lo que podría atribuirse a un efecto sinérgico entre las fases aleadas tipo Pt-P. Los resultados mostraron que los catalizadores soportados en CNP, especialmente aquellos con In como segundo promotor, alcanzaron las mayores selectividades a butenos sin afectar significativamente la conversión. El orden de impregnación de los promotores influyó en la formación de fases aleadas con diferente dilución superficial de Pt, afectando la actividad catalítica. En cambio, los catalizadores soportados en CV mostraron una disminución en la selectividad frente a sus equivalentes bimetálicos.

5.1. Introducción

En capítulos anteriores se estudiaron catalizadores mono y bimetálicos soportados en materiales de carbono en la deshidrogenación de n-butano encontrando que estos son activos y selectivos en la deshidrogenación de n-butano. La incorporación de un segundo metal generó una mayor estabilidad y un incremento significativo de la selectividad a olefinas, estando esto relacionado a las interacciones entre el Pt y los promotores mediante la formación de aleaciones que modifican las propiedades geométricas y electrónicas de la fase activa haciéndola más adecuada para la deshidrogenación selectiva a butenos. El estudio de catalizadores tri y multimetálicos es un campo de investigación menos explorado que se ha aplicado al reformado catalítico [1,2] y otros tipos de reacciones [3–5], pero poco la deshidrogenación de parafinas livianas [6,7]. Además, como fue mencionado anteriormente hay muy pocos artículos sobre la caracterización de catalizadores mono y bimetálicos soportados en materiales carbonosos, y ningún trabajo sobre catalizadores tri o multimetálicos soportados en este tipo de materiales.

Entonces, a partir de los resultados de la evaluación de catalizadores bimetálicos del capítulo anterior, se planteó mejorar el desempeño de estos, desarrollando catalizadores de Pt con la adición de dos promotores como Sn, In, Ga y Ge, soportados en materiales carbonosos como nanotubos de carbono purificados (CNP) y carbón Vulcan (CV). Se utilizaron los siguientes criterios de selección para preparar los catalizadores trimetálicos:

- i. En el caso de la serie de catalizadores de $0,3PtP_1P_2/CNP$ (P_1 = promotor 1 y P_2 = promotor 2) se partió de los catalizadores bimetálicos $0,3Pt0,074Ge/CNP$ y

0,3Pt0,107Ga/CNP, ya que como se informó en el Capítulo IV, estos catalizadores mostraron los valores mas altos de conversión y valores de desactivación similares, además, valores medios de selectividad a butenos considerando los valores hallados para todos los catalizadores bimetalicos. A estos catalizadores se les incorporó como promotor el In puesto que el catalizador bimetalico 0,3Pt0,176In/CNP mostró el valor más alto de selectividad a butenos.

- ii. En el caso de la serie de catalizadores basados en 0,5PtP₁P₂/CNP (P₁= promotor 1 y P₂= promotor 2) se descartó el catalizador bimetalico 0,5Pt0,08Pb/CNP, a pesar de que mostró la mayor conversión, porque no evidenció cambios significativos de selectividad a butenos en comparación al catalizador monometalico. Por lo tanto, se seleccionaron los promotores Sn y Ge para combinar con In, ya que el catalizador 0,5Pt0,256In/CNP demostró los mejores valores de selectividad y conversión.
- iii. En el caso de la serie de catalizadores basados en 0,3PtP₁P₂/CV (P₁= promotor 1 y P₂= promotor 2) se seleccionó el catalizador 0,3Pt0,156In/CV y 0,3Pt0,06Sn/CV porque los mismos mostraron valores de conversión y alta selectividad a butenos. Entonces, se prepararon muestras trimetalicas con los promotores Sn e In. Por otro lado, se seleccionó el catalizador 0,3Pt0,107Ga/CV porque a pesar de mostrar más baja actividad el mismo demostró selectividad a butenos comparable a la del catalizador 0,3Pt0,176In/CV. Por consiguiente, se prepararon catalizadores trimetalicos a partir del catalizador bimetalico con Ga agregando un tercer metal, Sn o In.

Así, el objetivo de este capítulo es evaluar el desempeño catalítico de estos sistemas en la deshidrogenación de n-butano, analizando su conversión, selectividad y estabilidad en función del tiempo de reacción. Se investigaron diferentes composiciones metalicas y soportes para determinar la influencia de cada variable en la eficiencia del proceso y en la distribución de productos.

5.2. Muestras utilizadas

En la Tabla 5.1 y Tabla 5.2 se resumen los soportes y catalizadores usados en esta sección del trabajo de investigación. Los métodos de preparación fueron descritos en el Capítulo II:

Tabla 5.1. Soportes usados en la evaluación de catalizadores trimetalicos.

Soporte	Descripción
CNP	Nanotubos de carbono purificados
CV	Carbón Vulcan

Tabla 5.2. Catalizadores trimetálicos usados en la deshidrogenación de n-butano.

Catalizadores	Método de preparación
0,3Pt0,074Ge0,176In/CNP	Impregnación convencional
0,3Pt0,176In0,074Ge/CNP	
0,3Pt0,107Ga0,176In/CNP	
0,3Pt0,176In0,107Ga/CNP	
0,5Pt0,256In0,18Ga/CNP	
0,5Pt0,18Ga0,256In/CNP	
0,5Pt0,123Ge0,295In/CNP	
0,5Pt0,1Sn0,295In/CNP	
0,3Pt0,1Sn0,256In/CV	
0,3Pt0,176In0,06Sn/CV	
0,3Pt0,107Ga0,06Sn/CV	
0,3Pt0,107Ga0,176In/CV	

5.3. Caracterización de las muestras

Los resultados de caracterización de los catalizadores trimetálicos fueron congruentes y mostraron las mismas tendencias que los catalizadores bimetálicos. Para evitar redundancias, aquí se presenta únicamente un resumen de los mismos. En cuanto a las reacciones test, se observó una disminución en las velocidades tanto de la reacción de deshidrogenación de ciclohexeno como de hidrogenólisis de ciclopentano. En los casos en que se detectó actividad bajo las condiciones ensayadas, fue posible evaluar la energía de activación (E_a), obteniéndose valores más altos en comparación con los catalizadores bimetálicos. Por este motivo, se pudieron alcanzar las mismas conclusiones que para los sistemas bimetálicos. No se observó actividad en las reacciones de hidrogenación de benceno y tolueno, lo que corrobora que las fases metálicas trimetálicas presentan una alta densidad electrónica, tal como se señaló previamente para los catalizadores bimetálicos. Tampoco se registraron cambios significativos en los diámetros promedio de partícula respecto a los catalizadores bimetálicos. Por último, los resultados de XPS mostraron altos porcentajes de reducción de los promotores, al igual que en los catalizadores bimetálicos.

5.4. Deshidrogenación de n-butano en reactor de flujo continuo

Se estudiaron diferentes series catalíticas soportados en CNP y CV en la reacción de deshidrogenación de n-butano. La Figura 5.1 presenta la evolución de la conversión de n-

butano y selectividad a butenos en función del tiempo para los catalizadores evaluados y la Tabla 5.3 muestra los resultados de conversión (X), selectividad (S), rendimiento (Y) y parámetros de desactivación (ΔX). El parámetro ΔX considera la desactivación catalítica a través del tiempo de reacción, y se definió como $\Delta X = 100 * (X_0 - X_f) / X_0$, siendo X_0 y X_f los valores de conversión inicial y final, respectivamente.

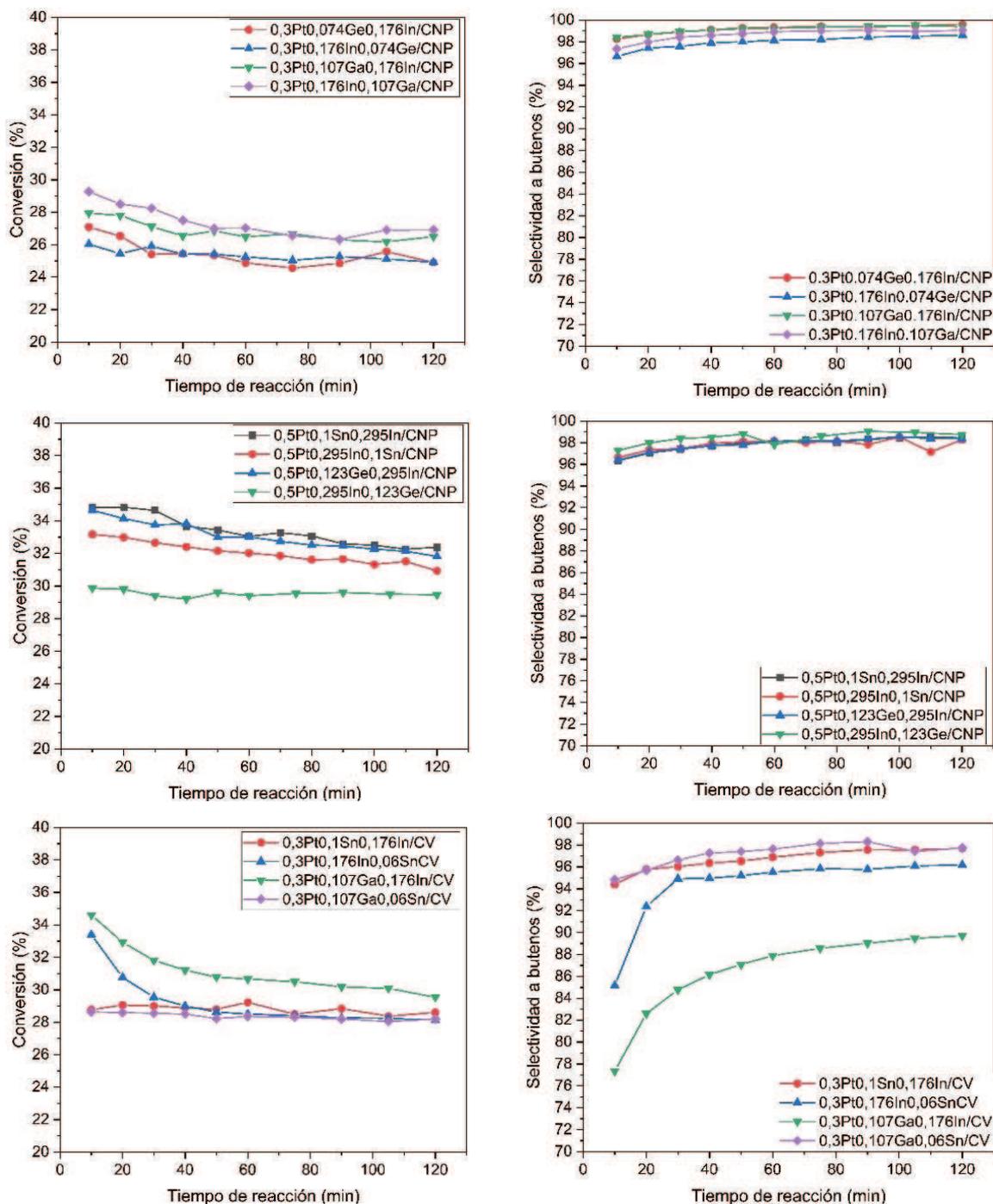


Figura 5.1. Conversión y selectividad para los catalizadores trimetálicos en la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo.

De manera general, se puede observar que los catalizadores con 0,5% de Pt soportados en CNP muestran los valores de conversión más altos, seguidos de los catalizadores con 0,3Pt soportados en CV y por último los catalizadores con 0,3Pt soportados en CNP. En cuanto a la selectividad, los catalizadores con 0,3Pt soportados en CNP mostraron los mayores valores (cerca de 100%), seguidos de los catalizadores con 0,5Pt en CNP y por último los catalizadores con 0,3Pt soportados en CV.

Tabla 5.3. Conversión, selectividad, rendimiento y parámetro de desactivación (ΔX) para los catalizadores trimetálicos estudiados en la deshidrogenación de n-butano en flujo continuo.

Catalizador	ΔX	X_0	X_f	S_0	S_f	Y_0	Y_f
0,3Pt0,074Ge0,176In/CNP	8,1	27,1	24,9	98,2	99,6	26,6	24,8
0,3Pt0,176In0,074Ge/CNP	4,2	26,0	24,9	96,6	98,6	25,1	24,6
0,3Pt0,107Ga0,176In/CNP	5,2	27,9	26,5	98,4	99,4	27,5	26,3
0,3Pt0,176In0,107Ga/CNP	8,1	29,5	26,9	97,3	99,1	28,7	26,7
0,5Pt0,1Sn0,295In/CNP	7,1	34,8	32,4	96,3	98,4	33,5	31,9
0,5Pt0,295In0,1Sn/CNP	6,7	33,2	31,0	96,6	98,3	32,1	30,5
0,5Pt0,123Ge0,295In/CNP	8,1	34,6	31,8	96,4	98,4	33,4	31,3
0,5Pt0,295In0,123Ge/CNP	1,3	28,9	29,5	97,3	98,7	28,1	29,1
0,3Pt0,1Sn0,256In/CV	0,6	28,8	28,6	94,4	97,7	27,2	27,9
0,3Pt0,176In0,1Sn/CV	15,7	33,4	28,1	85,1	96,2	28,4	27,0
0,3Pt0,107Ga0,1Sn/CV	1,6	28,6	28,2	94,8	97,7	27,1	27,6
0,3Pt0,107Ga0,176In/CV	14,6	34,6	29,5	77,3	89,7	26,7	26,5

Los catalizadores trimetálicos soportados en CNP con 0,3% de Pt muestran una conversión inicial entre 26 y 30%, con una similar tendencia a desactivarse que la serie de catalizadores soportados en CNP con 0,5% de Pt. Estos catalizadores muestran los mayores valores de selectividad. En particular, la selectividad se ve ligeramente afectada por el orden de impregnación de los promotores, aquellos catalizadores en donde el In fue impregnado en tercer lugar presentan las mayores selectividades a butenos.

Los catalizadores con 0,5% de Pt soportados en CNP presentan las mayores conversiones con selectividades ligeramente menores que aquellos con una carga menor de Pt (0,3%) soportados en CNP. En estos casos pareciera que el orden de impregnación no afecta significativamente al comportamiento catalítico. Sin embargo, en esta serie el orden de impregnación de Ge afecta la conversión, obteniéndose mayor actividad cuando el Ge es introducido luego de la impregnación con Pt.

En contraste, los catalizadores trimetálicos basados en CV presentan una conversión inicial ligeramente superior en relación a los catalizadores con 0,3% de Pt soportados en CNP, con valores entre 28-34%. Pero muestran las menores selectividades a butenos de los catalizadores estudiados en este capítulo.

5.5. Discusión de resultados

Similarmente al estudio de catalizadores bimetálicos, en el caso de catalizadores trimetálicos, se debe tener en cuenta que la deshidrogenación de parafinas livianas se considera una reacción estructuralmente insensible, mientras que las reacciones secundarias son sensibles a la estructura [8–11]. También, en relación con el comportamiento de la selectividad con diferentes cargas de Pt soportados en CNP, el tamaño de partícula se mantiene prácticamente sin variación. Como fue mencionado anteriormente, a medida que aumenta la cristalinidad a raíz del aumento de la carga de Pt, existe una menor cantidad de átomos coordinativamente insaturados y cuanto menos sean los sitios coordinadamente insaturados, menor será el porcentaje de productos secundarios y, en consecuencia, mayor la selectividad hacia las n-olefinas.

Al analizar específicamente los catalizadores trimetálicos con 0,3% de Pt en CNP se puede observar que en comparación con los catalizadores bimetálicos, la adición de un tercer metal promotor mejora el comportamiento catalítico. Al adicionar In a catalizadores de 0,3Pt_{0,074}Ge/CNP y 0,3Pt_{0,107}Ga/CNP (cuyos valores de conversión inicial fueron informados en el Capítulo IV de alrededor de 30 y 29%, respectivamente) se genera una ligera disminución de la conversión pero un aumento significativo de la selectividad a butenos (de 91-93% a aproximadamente 98%). Por otro lado, si se parte del catalizador 0,3Pt_{0,176}In/CNP y se evalúa la adición de Ga y Ge para formar catalizadores trimetálicos, se observa que el Ga aumenta tanto la conversión como la selectividad mientras que el Ge disminuye ligeramente la conversión sin modificar significativamente la selectividad. Los valores de conversión y selectividad inicial a butenos para el catalizador 0,3Pt_{0,176}In/CNP informados en el Capítulo IV fueron de alrededor de 28% y 95%, respectivamente.

En el caso de los catalizadores con 0,5% de Pt soportados en CNP se observa que partiendo de los catalizadores 0,5Pt_{0,1}Sn/CNP y 0,5Pt_{0,123}Ge/CNP la adición de In trae como consecuencia también un aumento significativo de la selectividad inicial en ambos casos (de valores entre 90-92% al 96%) y una leve modificación de la conversión. Mientras que la adición de Sn o Ge al catalizador 0,5Pt/CNP aumenta la selectividad (más significativamente con Ge) pero disminuye la conversión.

Por otro lado, en los catalizadores soportados en CV pareciera que la adición del tercer metal promotor afecta negativamente el desempeño catalítico disminuyendo la selectividad. En efecto, la adición de In a $0,3\text{Pt}_0,06\text{Sn}/\text{CV}$ disminuye la selectividad inicial del 96% al 94% y la adición In a $0,3\text{Pt}_0,107\text{Ga}/\text{CV}$ disminuye la selectividad más significativamente del 92% al 77%. Adicionalmente, aunque la selectividad inicial aumenta ligeramente con la adición de Sn al catalizador $0,3\text{Pt}_0,107\text{Ga}/\text{CV}$, el catalizador trimetálico nunca alcanza la selectividad final del catalizador bimetálico $0,3\text{Pt}_0,107\text{Ga}/\text{CV}$ (94%). Cabe señalar que invirtiendo el orden de agregado de Sn (tercero) e In (segundo), tampoco se alcanza la selectividad final del catalizador $0,3\text{Pt}_0,176\text{In}/\text{CV}$ (95%).

Como fue mencionado anteriormente, una dilución de los átomos de Pt por átomos promotores en la fase metálica promovería la adsorción del n-butano en un modo perpendicular o inclinado, lo que ayudaría a que los pasos de la reacción de deshidrogenación ocurrieran preferentemente en la fase metálica activa [12,13]. La dilución de Pt en pequeños conjuntos de átomos por parte del promotor inhibiría la reacción de hidrogenólisis no deseada, ya que se cree que esta reacción requiere ensambles de átomos de Pt (al menos tres átomos de Pt adyacentes), mientras que las reacciones de deshidrogenación deseadas pueden ser catalizadas por un solo átomo de platino. También se cree que los conjuntos de átomos de Pt pequeños o los átomos de Pt diluidos son buenos para prevenir la formación de coque, que es la principal razón del envejecimiento del catalizador. Por último, cuanto mayor sea la densidad electrónica en los sitios activos [14], más fácil será la desorción de las olefinas formadas por simple repulsión electrónica.

En el capítulo anterior se observó que según el promotor agregado se obtienen diferentes resultados de deshidrogenación evidenciando la formación de diferentes fases químicas que formarían las aleaciones Pt-Promotor, las cuales definen la actividad y selectividad de los catalizadores. En el caso del In se genera una fase química con mayor dilución (PtIn_3) en comparación con los promotores Ga (Pt_3Ga), Ge (Pt_3Ge) y Sn (PtSn). El comportamiento en la reacción de deshidrogenación de n-butano de los catalizadores trimetálicos puede ser atribuible a un efecto combinado de los promotores, modificando electrónicamente y geométricamente la fase metálica, alcanzándose altos valores de selectividad. El agregado de un tercer metal podría generar una aleación con la composición del Pt y los dos promotores. Cabe mencionar que en la bibliografía no se dispone de información acerca de la composición y características de esas posibles aleaciones que definan los catalizadores trimetálicos. Sin embargo, teniendo en cuenta los datos de los catalizadores bimetálicos analizados en esta Tesis, algunas conclusiones pueden ser arribadas. Así como fue informado en el Capítulo IV, los resultados de TPR de las muestras monometálicas de los promotores indican que su reducción ocurre a altas temperaturas (por encima de $450\text{ }^\circ\text{C}$)

junto con la señal asociada a la reducción de los grupos funcionales de los soportes. En este sentido, Ga y Ge muestran un máximo a similar alta temperatura. Además, la temperatura de reducción del Sn es un poco baja respecto Ga y Ge, y en cuanto a In se observaron dos picos de reducción, uno a más bajas temperaturas y otro pico a temperaturas similares en relación a los otros promotores. Entonces, esos datos estarían indicando que diferentes sitios de anclaje o grupos oxigenados superficiales podrían interactuar con las especies precursoras de promotores durante la impregnación y consecuentemente también crear una diferente interacción del soporte con cada promotor. En este sentido, habría que tener en cuenta que cuando los promotores se correducen con el Pt, dos factores influyen en ese proceso catalítico, por un lado la desorción de algunos grupos oxigenados a la temperatura de reducción del catalizador y la migración de especies de promotor hacia la cercanía del Pt. En relación a lo anterior, puede deducirse que, la correducción de In con Pt parecería más fácil que la de otros promotores. Al analizar los catalizadores con 0,3 y 0,5% de Pt soportados en CNP, el efecto del orden de impregnación en el desempeño catalítico puede estar relacionado a que al impregnar el In como segundo metal promotor, el mismo interactúa con otros sitios de anclaje del soporte (diferentes a los que interactúa cuando otros promotores no están presentes) y que esa interacción con el soporte favorezca la correducción con Pt y la formación de fases aleadas Pt-In modificadas con átomos de otro promotor que posean mayor dilución del Pt en la superficie del catalizador. También podría ocurrir la formación de una aleación trimetálica con una estructura de arreglos geométricos con mayor dilución del Pt. Mientras que la ligera disminución en la selectividad al impregnar Ge o Ga como segundo metal promotor para formar la fase trimetálica, puede deberse a la formación de fases de Pt-In bimetálicas modificadas o trimetálicas con una composición y arreglo geométrico que implique una menor dilución del Pt. Sin embargo, se alcanzan valores de selectividad altos en las series soportadas en CNP.

Por otro lado, los cambios de los sitios de interacción del soporte con un promotor cuando se impregnan sucesivamente dos promotores, y en consecuencia la alteración de la afinidad metal-soporte, afectarían mucho más a los catalizadores soportados sobre CV, provocando la formación de fases con arreglos geométricos menos favorables a la deshidrogenación selectiva. En los catalizadores soportados en CV pareciera que la adición de un segundo metal promotor afecta negativamente la selectividad de los catalizadores trimetálicos.

5.6. Conclusiones

Los catalizadores trimetálicos evaluados demostraron una alta selectividad hacia los butenos, con diferencias en estabilidad y actividad según el tipo de soporte y la composición metálica. La presencia de dos promotores en la fase metálica permite alcanzar altas selectividades

posiblemente por un efecto aditivo de ambas fases aleadas Pt-P. El orden de impregnación juega un papel importante en el desempeño catalítico, en el caso de los catalizadores soportados en CNP la adición de In como segundo metal promotor genera la formación de una fase aleada de Pt-In con mayor dilución para llevar a cabo la deshidrogenación selectiva de n-butano. Los catalizadores soportados en CV presentaron una disminución de la selectividad en comparación con los catalizadores bimetálicos.

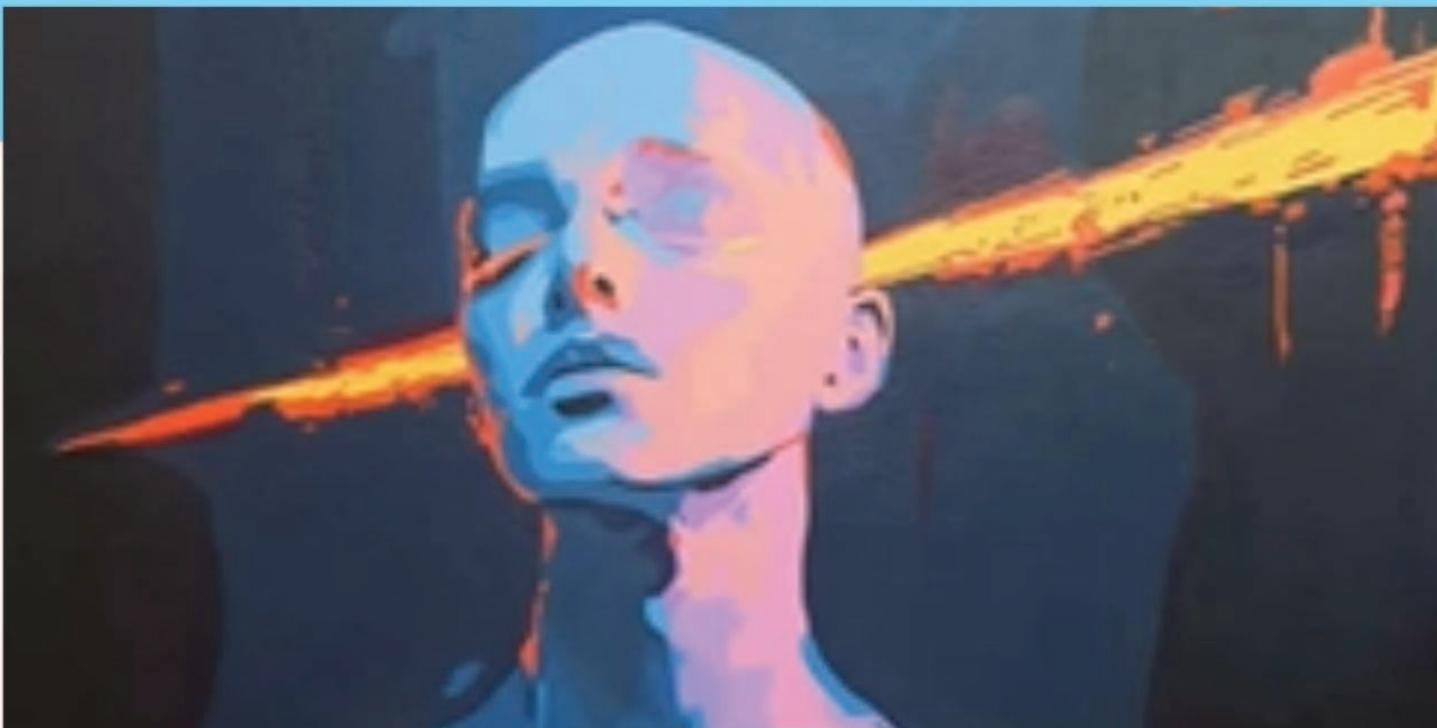
5.7. Bibliografía

- [1] A. Fürcht, *Applied Catalysis A: General* 226 (2002) 155–161.
- [2] C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, *Applied Catalysis A: General* 275 (2004) 25–33.
- [3] S. Hermans, M. Devillers, *Applied Catalysis A: General* 235 (2002) 253–264.
- [4] B. Frank, G. Emig, A. Renken, *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (1998) 45–57.
- [5] N. Homs, J. Llorca, M. Riera, J. Jolis, J.-L.G. Fierro, J. Sales, P.R. de la Piscina, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 200 (2003) 251–259.
- [6] S. Bocanegra, S. de Miguel, P. Zgolicz, A. Ballarini, *Inorganic Chemistry Communications* 134 (2021) 109033.
- [7] S.A. Bocanegra, A.A. Castro, O.A. Scelza, S.R. de Miguel, *Applied Catalysis A: General* 333 (2007) 49–56.
- [8] B. Coq, F. Figueras, *Coordination Chemistry Reviews* 178–180 (1998) 1753–1783.
- [9] M. Boudart, *Journal of Molecular Catalysis* 30 (1985) 27–38.
- [10] G.A. Somorjai, in: *Advances in Catalysis*, Elsevier, 1977, pp. 1–68.
- [11] M. Boudart, *Advances in Catalysis* 20 (1969) 153–166.
- [12] Q. Zhu, G. Wang, H. Zhang, X. Zhu, C. Li, *Applied Catalysis A: General* 566 (2018) 113–120.
- [13] H. Lieske, A. Sárkány, J. Völter, *Applied Catalysis* 30 (1987) 69–80.
- [14] A. Ballarini, S. Bocanegra, J. Mendez, S. de Miguel, P. Zgolicz, *Inorganic Chemistry Communications* 142 (2022) 109638.



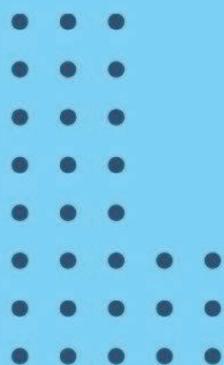
Fuerza cromática
Óleo sobre lienzo
50x50 cm
2016

Héctor Ramos



CAPÍTULO VI

Evaluación de la
modificación del soporte
de catalizadores de Pt en
la deshidrogenación de
n-butano



Capítulo VI: Evaluación de la modificación del soporte de catalizadores de Pt en la deshidrogenación de n-butano

RESUMEN

En este capítulo se estudió la deshidrogenación de n-butano en flujo continuo utilizando catalizadores de Pt y Pt-Sn soportados en nanotubos de carbono purificados (CNP) y carbón Vulcan (CV), modificados químicamente con ácido nítrico en reflujo y sonicación, ácido cítrico o reducción con H₂. La funcionalización con ácidos introdujo grupos oxigenados mientras que la reducción con H₂ deja expuestos sitios insaturados π-básicos, ambos tipos de sitios podrían modificar la interacción metal-soporte. Los catalizadores preparados en soportes modificados con HNO₃ presentaron una mayor densidad electrónica y modificaciones geométricas en la fase metálica promoviendo una deshidrogenación selectiva. El catalizador 0,5Pt/CNP-N presentó una disminución del tamaño de partícula lo que afecta negativamente su comportamiento catalítico. Los catalizadores modificados con ácido cítrico presentaron mayores tamaños de partícula resultando en bajas conversiones y altas selectividades. El tratamiento reductor de los soportes provoca efectos contrarios dependiendo del soporte utilizado. La incorporación del Sn como promotor afecta positivamente el desempeño catalítico, posiblemente debido a la formación de aleaciones. El catalizador 0,5Pt0,1Sn/CNP-NS presentaría una cantidad de sitios con grupos oxigenados distribuidos más homogéneamente demostrando las mejores características morfológicas selectivas hacia la deshidrogenación de n-butano.

6.1. Introducción

En capítulos anteriores se analizaron las propiedades texturales y químicas de los soportes carbonosos utilizados (nanotubos de carbono purificados, CNP, y carbón Vulcan, CV), así como el efecto de la adición de distintos promotores en catalizadores de platino. En este capítulo, se busca comprender cómo la modificación química de estos soportes influye en la interacción metal-soporte y, por ende, en el comportamiento catalítico durante la deshidrogenación de n-butano.

Los materiales de carbono nanoestructurados presentan propiedades intrínsecas excepcionales, como alta conductividad eléctrica y elevada área superficial, que los convierten en soportes atractivos para aplicaciones catalíticas. Además, la naturaleza química de su superficie puede ser modificada mediante distintos tipos de tratamientos químicos y térmicos. Entre los métodos más comunes de funcionalización se encuentran los tratamientos oxidativos con ácidos orgánicos o inorgánicos, tanto en fase líquida como gaseosa, que introducen grupos oxigenados como carboxilos, carbonilos, fenoles y lactonas en la superficie del carbono. Existe la posibilidad de que estas funciones actúen como sitios de anclaje para los precursores metálicos [1]. En principio, la capacidad de los soportes de carbono para facilitar una alta dispersión de partículas metálicas podría atribuirse a la presencia de grupos ácidos que contienen oxígeno en los bordes de las redes de grafeno [2,3]. Suh y col. informaron que los grupos carboxílicos en la superficie del carbono evitan la

migración de nanopartículas metálicas, lo que favorece el aumento de la dispersión del metal debido a un aumento en el número de sitios para la formación de núcleos [4]. Encontraron que los grupos más ácidos tienen una influencia importante en la dispersión del metal al proporcionar sitios de nucleación y mejorar la hidrofiliidad de la superficie del carbono. Prado-Burguete y col. observaron que un aumento en la interacción metal-carbono podría dificultar la sinterización de las partículas metálicas [5]. Propusieron que una disminución en la hidrofobicidad del carbono podría mejorar la difusión de los precursores metálicos hacia la porosidad interna de los carbonos durante el procedimiento de síntesis en soluciones polares, dando así una mejor dispersión. Esta disminución en la hidrofobicidad del carbono es causada principalmente por los grupos carboxílicos. Por otro lado, propusieron que los sitios más efectivos para el anclaje de nanopartículas de Pt son los grupos menos ácidos debido a su alta estabilidad, aunque según un mecanismo comúnmente aceptado, la baja acidez de los grupos funcionales no evitaría la sinterización de las partículas metálicas [6].

Las especies metálicas iónicas adsorbidas tienden a formar complejos con sitios libres de oxígeno en la superficie del carbono [7]. Ha sido reportado que los enlaces C-C insaturados (denominados sitios C_{π}) determinan la formación de la interacción Pt-C [8]. Existen tres tipos de sitios C_{π} : sitios de adsorción débil, fuerte e irreversible. La concentración de estos sitios disminuye con la destrucción de los grupos superficiales C=C por oxidación, especialmente en los sitios de adsorción fuerte e irreversible. En la mayoría de los casos, los sitios de adsorción fuerte predominan en la síntesis de catalizadores soportados en materiales de carbono [8]. En este sentido, tratamientos térmicos en atmósferas inertes o reductoras pueden emplearse para eliminar selectivamente determinadas funciones superficiales, afectando la distribución y dispersión del metal a ser impregnado en el soporte. Así, la naturaleza y estabilidad térmica de los grupos funcionales introducidos en los materiales carbonosos son determinantes en las etapas posteriores de impregnación, secado y reducción del catalizador [9,10].

Por otro lado, el estaño (Sn) es un promotor ampliamente investigado debido a su capacidad para modificar las propiedades electrónicas y estructurales del platino. Como se observó en capítulos anteriores, al introducir Sn a catalizadores de Pt, se producen efectos sinérgicos como la formación de aleaciones o la generación de interacciones electrónicas, que pueden modificar la actividad catalítica y selectividad hacia los productos deseados.

En este capítulo se estudia la reacción de deshidrogenación de n-butano en condiciones de flujo continuo, utilizando catalizadores monometálicos con 0,5% en peso de Pt y bimetálicos de Pt-Sn ya que estos catalizadores presentaron altas selectividades y estabilidad al estar soportados en CNP y CV, además esta combinación de metales es una de las más usadas

en aplicaciones industriales de la deshidrogenación de parafinas. También, los nanotubos de carbono y carbón Vulcan fueron funcionalizados mediante distintos tratamientos químicos: oxidación con ácido nítrico en reflujo, oxidación con ácido nítrico asistida con sonicación, oxidación con ácido cítrico y reducción en flujo de H₂.

6.2. Muestras utilizadas

En la Tabla 6.1 y Tabla 6.2 se resumen los soportes y catalizadores usados en esta sección del trabajo de investigación. Los métodos de tratamientos de los soportes y de preparación de catalizadores fueron descritos en el Capítulo II:

Tabla 6.1. Soportes tratados usados en la evaluación de catalizadores mono y bimetálicos.

Soporte	Descripción
CN	Nanotubos de carbono de pared múltiple
CNP	CN purificados
CNP-N	CNP funcionalizado con HNO ₃ en reflujo a 200 °C
CNP-NS	CNP funcionalizado con HNO ₃ sonicado a 60 °C
CNP-C	CNP funcionalizado con ácido cítrico
CNP-H ₂	CNP reducido con H ₂ a 700 °C
CV	Carbón Vulcan
CV-N	CV funcionalizado con HNO ₃ en reflujo a 200 °C
CV-NS	CV funcionalizado con HNO ₃ sonicado a 60 °C
CV-C	CV funcionalizado con ácido cítrico
CV-H ₂	CV reducido con H ₂ a 700 °C

Tabla 6.2. Catalizadores usados en la evaluación del tratamiento de los soportes en la deshidrogenación de n-butano.

Catalizadores		Método de preparación
0,5Pt/CNP	0,5Pt0,1Sn/CNP	Impregnación convencional
0,5Pt/CNP-N	0,5Pt0,1Sn/CNP-N	
0,5Pt/CNP-NS	0,5Pt0,1Sn/CNP-NS	
0,5Pt/CNP-C	0,5Pt0,1Sn/CNP-C	
0,5Pt/CNP-H ₂	0,5Pt0,1Sn/CNP-H ₂	
0,5Pt/CV	0,5Pt0,1Sn/CV	
0,5Pt/CV-N	0,5Pt0,1Sn/CV-N	
0,5Pt/CV-NS	0,5Pt0,1Sn/CV-NS	
0,5Pt/CV-C	0,5Pt0,1Sn/CV-C	
0,5Pt/CV-H ₂	0,5Pt0,1Sn/CV-H ₂	

6.3. Caracterización de las muestras

6.3.1. Superficie específica (BET), volumen de poro y punto isoeléctrico

En la Tabla 6.3 se presentan los valores de área superficial, volumen de poro y punto isoeléctrico de los soportes modificados. Las propiedades texturales y el punto isoeléctrico de los soportes tratados presentan variaciones significativas tras los diferentes tratamientos. Como se mencionó anteriormente (Sección 3.3.1, Capítulo III), en términos de área superficial específica (S_{BET}), los soportes CN y CV muestran los valores más altos (211 m^2/g y 240 m^2/g , respectivamente). Sin embargo, tras la purificación de CN para obtener CNP, la S_{BET} disminuye a 179 m^2/g . Posteriormente, la funcionalización con ácido nítrico en reflujo provoca una leve reducción del área del soporte CNP-N y una reducción más significativa del área para CV-N, alcanzando valores de 172 m^2/g y 179 m^2/g , respectivamente, lo que sugiere que la incorporación de grupos oxigenados modifica la estructura del material, afectando sus propiedades texturales. Este procedimiento de oxidación generalmente conduce a la apertura de los extremos de los nanotubos de carbono y produce grupos carboxilo, hidroxilo y carbonilo [11,12]. Al respecto, Solhy y col. [9] informaron sobre dos regímenes cinéticos para la oxidación de los nanotubos de carbono por medio de HNO_3 . Los regímenes se asociaron a una rápida formación de grupos carboxílicos para tiempos de reacción menores a 1 h, y con una velocidad de funcionalización mucho más baja luego de la primera hora. También, se relacionó el primer paso con el consumo del carbón amorfo que pudiera estar presente en la superficie del soporte y con la funcionalización del carbón sobre los defectos superficiales. Luego, el segundo paso implicaría un ataque directamente a las capas de grafeno, involucrando un cambio en la morfología intrínseca del material, lo que se podría adjudicar a la destrucción parcial o total de las paredes de los microporos y de las puntas cerradas con partículas de la síntesis del material. Teniendo en cuenta lo anterior, es importante destacar que en el caso del soporte CNP, la leve reducción luego del tratamiento con HNO_3 estaría indicando un régimen más lento de funcionalización y una tendencia a la estabilización de su estructura luego del tratamiento de purificación (el cual implicó también el uso de HNO_3). Por otro lado, en el caso del soporte CV-N, el mismo presenta una marcada reducción del área superficial respecto del soporte sin tratamiento y una diferente nanoestructura que CNP. Este hecho también podría relacionarse a los mecanismos de funcionalización sobre defectos antes mencionado los cuales se producen tanto en defectos intrínsecos como en aquellos generados por el tratamiento, sin considerar la apertura de las puntas puesto que el soporte tiene una diferente nanoestructura que CNP. En este sentido cabe mencionar que la estructura tipo cebolla de las capas de grafeno en el soporte CV, junto con la mayor cantidad

de defectos en los bordes de las capas de grafeno, haría a la estructura más propensa a ser funcionalizada con cambios profundos en la morfología del material.

Tabla 6.3. Propiedades texturales y punto isoeléctrico de los soportes tratados.

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	PI
CN	211	0,46	4,6
CNP	179	0,39	4,7
CNP-N	172	0,34	3,5
CNP-NS	175	0,35	3,9
CNP-C	107	0,15	5,2
CNP-H ₂	177	0,37	9,7
CV	240	0,36	7,4
CV-N	179	0,26	3,0
CV-NS	185	0,30	3,3
CV-C	72	0,15	4,7
CV-H ₂	233	0,35	9,6

De manera similar, el tratamiento químico con HNO_3 y sonicación (CNP-NS y CV-NS) produce una ligera variación respecto a los soportes funcionalizados por reflujo, manteniendo una tendencia de disminución del área superficial. En contraste, la modificación con ácido cítrico (CNP-C y CV-C) genera una disminución aún más drástica, con valores de $107 \text{ m}^2/\text{g}$ y $72 \text{ m}^2/\text{g}$. Dado que los ácidos inorgánicos, como el HNO_3 , tienen pesos moleculares bajos no pueden ser adsorbidos fácilmente por la estructura de los carbones. Por otro lado, los ácidos orgánicos, como el ácido cítrico, sí pueden ser adsorbidos por los carbones durante la modificación de la superficie. Debido a su mayor tamaño molecular, estos compuestos pueden obstruir los poros de los carbones. Por lo tanto, la superficie específica de los carbones modificados con ácido cítrico disminuye significativamente [1,13].

En el soporte CV la disminución en las propiedades texturales resulta mucho más marcada. El CV contiene una dada cantidad de defectos en sus capas gráficas, principalmente en los bordes de estas, donde mayormente se ubican los grupos funcionales. La estructura de las capas de grafeno concéntricas tipo cebolla hace que predominen los defectos en los bordes más que en la superficie de las capas. Entonces, la oxidación con ácidos inorgánicos y ácido cítrico puede llevarse a cabo preferencialmente en los sitios reactivos o defectos y estaría favorecida estéricamente en los bordes de la estructura de los planos basales. Como fue mencionado anteriormente (Capítulo III, Sección 3.3.5), los resultados de espectroscopía Raman indican que el estado sp^3 desordenado es más evidente en el soporte CV que en el soporte CNP. Esto sugiere una mayor densidad de defectos en los bordes de las capas de grafeno en el soporte CV [14].

Similarmente, el volumen de poro (V_p) sigue una tendencia similar a la S_{BET} . Los soportes originales presentan los valores más altos ($0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$ para CN y $0,36 \text{ cm}^3/\text{g}$ para CV),

mientras que la purificación y funcionalización con ácido nítrico provocan una reducción del V_p , lo que sugiere una modificación en la morfología del material. La mayor reducción también ocurre en los soportes modificados con ácido cítrico (0,15 cm³/g para CNP-C y CV-C). Por otro lado, el tratamiento térmico con H₂ a 700 °C sobre soportes podría no tener un efecto significativo sobre la morfología intrínseca del material y por lo tanto sobre el área superficial como sobre el volumen de poro [10,15]. Sin embargo, los sitios de adsorción o anclaje de nanopartículas de Pt podrían corresponder a sitios insaturados (π -básicos) más que a grupos oxigenados superficiales, los cuales serían reducidos.

El punto isoeléctrico (PI) refleja cambios en la acidez o basicidad de la superficie de los soportes tras los tratamientos aplicados. Los valores iniciales de 4,6 para CN y 7,4 para CV indican que el carbón Vulcan posee una naturaleza más neutra en comparación con los nanotubos de carbono. La purificación de CN a CNP no afecta significativamente su PI (4,7), pero la funcionalización con ácido nítrico (CNP-N y CV-N) disminuye notablemente este valor (3,5 y 3,0, respectivamente), evidenciando la introducción de grupos oxigenados ácidos en la superficie de los materiales. De manera similar, los tratamientos químicos con HNO₃ y sonicado (CNP-NS y CV-NS) provocan una disminución del PI, desarrollando un carácter ácido. Por otro lado, la modificación con ácido cítrico genera un efecto diferente, aumentando ligeramente el PI a 5,2 para el soporte CNP-C y disminuyendo más drásticamente a 4,7 para el soporte CV-C. Así, el tratamiento con ácido cítrico sugiere la formación de grupos ácidos más débiles que los grupos ácidos fuertes generados con ácidos inorgánicos. A pesar de estos resultados, se debe tener en cuenta que la estabilidad de los grupos funcionales ácidos es relativamente baja (cuando mayor acidez de los grupos menor la estabilidad), y los mismos podrían descomponerse a la temperatura de reducción de catalizador (bajo flujo de H₂ a 530 °C). Este hecho favorecería la movilidad de las especies de Pt y consecuentemente se podría traducir en una modificación de la dispersión.

Por otro lado, los soportes previamente tratados con H₂ mostraron un aumento significativo del punto isoeléctrico. Este hecho podría atribuirse a la eliminación de grupos ácidos oxigenados del soporte y al consiguiente aumento de la basicidad debido a defectos estructurales e insaturaciones o a una mayor exposición de los sitios π -básicos capaces de actuar como donantes de electrones [10,15,16].

6.3.2. Desorción a Temperatura Programada (TPD)

Los grupos oxigenados superficiales se descomponen al calentarlos y pueden desorberse como CO₂ a bajas temperaturas a partir de grupos ácidos fuertes y como CO a altas temperaturas a partir de grupos ácidos débiles [10,18,19]. En este sentido, los grupos

carboxílicos y anhídridos se consideran grupos ácidos fuertes mientras que los grupos lactona, fenol y carbonilo se consideran grupos ácidos débiles [19]. En la Figura 6.1 se muestran los perfiles de TPD de los soportes modificados. Como fue mencionado también en el Capítulo III, se puede observar que los nanotubos de carbono (CN) desorben solamente una pequeña cantidad de grupos ácidos débiles (a muy alta temperatura), mientras que el carbón Vulcan (CV) no muestra señal de desorción de ningún tipo de grupo funcional. El tratamiento de purificación (CNP) genera una pequeña cantidad de grupos funcionales de ácidos fuertes, así como también una cantidad significativa de grupos ácidos débiles. Cabe destacar que los soportes a los que se les aplicó el tratamiento reductivo con hidrógeno a 700 °C (CNP-H₂ y CV- H₂) no generan ninguna desorción de grupos funcionales, tal como era de esperar.

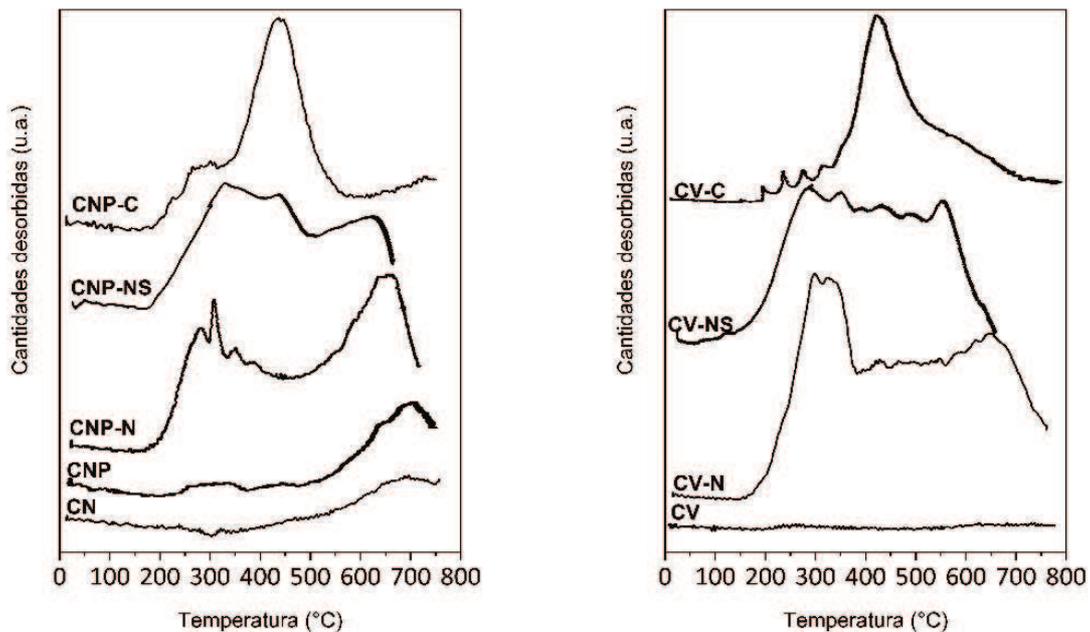


Figura 6.1. Perfiles de TPD de los soportes tratados.

Por el contrario, en los perfiles de TPD de los nanotubos de carbono y el carbón Vulcan funcionalizados con ácido nítrico (CNP-N y CV-N) se puede observar que el tratamiento oxidativo promueve el desarrollo de una cantidad importante de grupos ácidos tanto débiles como fuertes. Se observan dos picos definidos entre, uno entre 200-500 °C y otro a temperaturas superiores a 500 °C. Se aprecia además una mayor intensidad de los picos del soporte CV-N, como fue mencionado anteriormente la estructura del CV permitiría una mayor disponibilidad de defectos donde posiblemente se generen grupos funcionales superficiales [14].

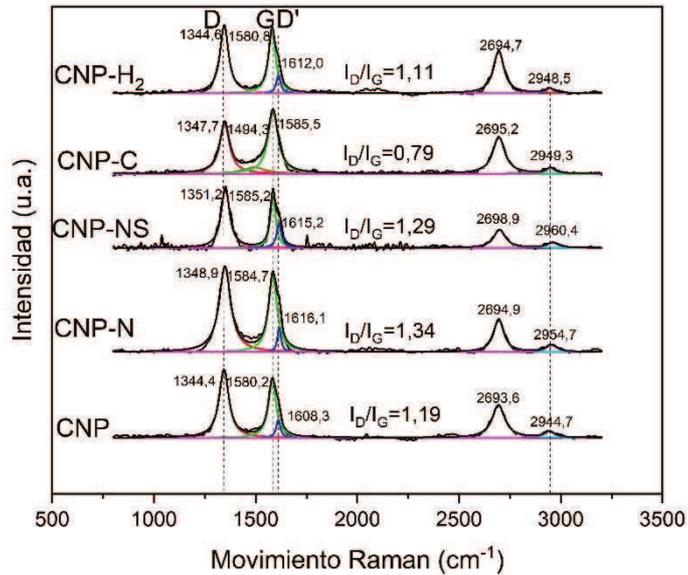
Los soportes CNP-NS y CV-NS, tratados con ácido nítrico mediante sonicación, muestran una curva de desorción similar a la de CNP-N y CV-N, respectivamente. Sin embargo, esos picos parecen solaparse con una zona intermedia de desorción y con una menor intensidad, lo que sugiere que la sonicación genera una funcionalización menos agresiva que el tratamiento con reflujo y grupos ácidos de diferente acidez (acidez fuerte, media y débil). Se ha demostrado que el tratamiento con HNO_3 conduce principalmente a la formación de funciones de ácido carboxílico, pero también de lactonas, fenoles, carbonilos, anhídridos, éteres y quinonas [20]. La oxidación ocurre primero en los grupos CH_n (defectos), y da inicialmente alcoholes OH, luego $\text{C}=\text{O}$ y finalmente grupos de ácido carboxílico [21].

Finalmente, las muestras CNP-C y CV-C, soportes funcionalizadas con ácido cítrico, presentan un perfil con un pico ancho a temperaturas cercanas a $450\text{-}500^\circ\text{C}$, lo que indica la presencia casi exclusiva de grupos con una acidez intermedia, posiblemente generados por la adsorción y posterior descomposición térmica del ácido cítrico en la superficie del soporte. Estos resultados indican que el tratamiento con ácido cítrico introdujo más grupos funcionales carboxilo y anhídrido [22].

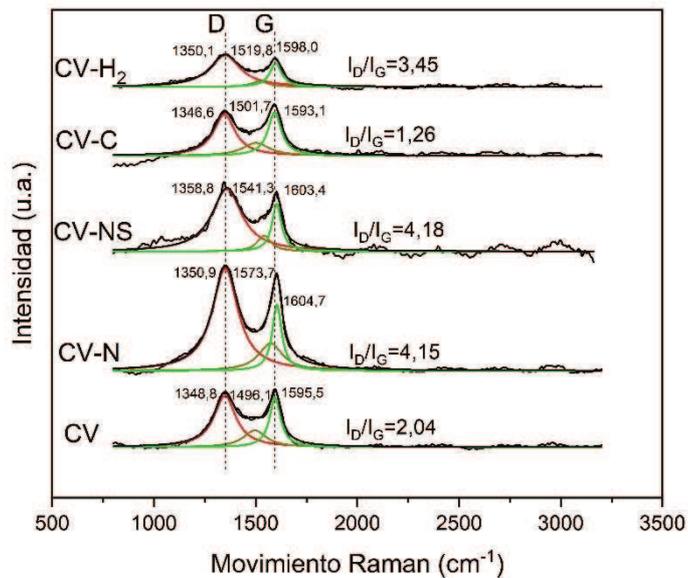
6.3.3. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman obtenidos para los soportes carbonosos funcionalizados muestran cambios significativos en la estructura gráfica debido a los diferentes tratamientos aplicados. Las dos principales bandas típicas de grafito están presentes en el espectro Raman de los nanotubos de carbono (CNP): la banda a 1580 cm^{-1} , asignada a la vibración en el plano del enlace $\text{C}=\text{C}$ sp^2 (banda G), con un hombro alrededor de 1604 cm^{-1} , típico de materiales con defectos superficiales en las capas de grafeno similares al grafito (banda D'), y la banda a 1342 cm^{-1} (banda D), asociada a la presencia de desorden en materiales de carbono sp^3 en estructuras de anillos (no en cadenas). El espectro Raman también exhibe una banda a 2683 cm^{-1} , atribuida al armónico de la banda D [23]. Se observa un ligero desplazamiento de las bandas D y G en los espectros de los soportes modificados con ácidos hacia longitudes de onda más altas, lo cual indicaría una menor interacción entre los nanotubos o agregados de carbón Vulcan entre sí [23]. El oxígeno tiene un efecto de aumentar la electronegatividad en la estructura de los materiales de carbono, actuando como una fuente de atracción de electrones. Una explicación plausible para el desplazamiento a mayores frecuencias observado en la banda G sería la transferencia de densidad electrónica desde los estados π en los soportes a los átomos de oxígeno de las moléculas de ácido nítrico, formándose aniones NO_3^- [24]. Este efecto puede considerarse como una intercalación de la red de carbonos por agentes oxidantes, afectando las propiedades electrónicas [25]. De hecho,

Bower y col. [26] quienes habían sugerido la intercalación de HNO_3 , identificaron una expansión en el espaciamiento entre nanotubos. Entonces, el tratamiento ácido provoca la intercalación de moléculas de ácido dentro de la red podría ejercer presión sobre los carbonos. Cabe mencionar que luego del lavado de los carbonos al final del tratamiento los ácidos podrían generar repulsión entre las nanoestructuras. Es probable que este efecto haga desplazar las posiciones de las bandas D y G.



(a)



(b)

Figura 6.2. Espectros Raman de los soportes de (a) CNP y (b) CV modificados

Comparando los diferentes soportes, se observa que los nanotubos de carbono purificados (CNP) presentan una menor cantidad de defectos en comparación con el carbón Vulcan (CV), como lo evidencia la relación de intensidades I_D/I_G . Para los soportes CNP y sus versiones funcionalizadas con ácido nítrico, esta razón varía entre 1,29 y 1,34, lo que indica una estructura gráfitica relativamente ordenada, aunque con un aumento en los defectos después de los tratamientos de funcionalización. En contraste, en los soportes de CV, la razón I_D/I_G es significativamente mayor, alcanzando valores de 4,18 en CV-NS y 4,15 en CV-N, lo que refleja una mayor cantidad de defectos estructurales y un menor orden gráfitico. El aumento en la razón de señales I_D/I_G sugiere la funcionalización covalente de los soportes carbonosos con grupos funcionales [27]. En congruencia con estos resultados, también puede observarse en los espectros de las muestras de CNP-N y CNP-NS funcionalizadas con ácido nítrico, y especialmente con ácido nítrico y sonicación, que la banda D' se intensifica respecto a la señal del soporte sin tratamiento. Puesto que esta banda representa la cantidad de defectos sobre la superficie de las capas de grafeno, los resultados estarían indicando la creación de una mayor cantidad de defectos sobre la superficie que en los bordes de las capas de grafeno. Por el contrario, en las muestras del soporte CV tratados y sin tratar esta banda no es significativa puesto que de acuerdo a la estructura habría mayor cantidad de defectos en los bordes que sobre la superficie en el soporte sin tratar, y estos se intensifican luego del tratamiento ácido (la banda G, la cual corresponde a defectos en los bordes asociados a anillos, en estos casos se intensifican significativamente como fue mencionado antes).

Por otro lado, el tratamiento con ácido cítrico (CNP-C, $I_D/I_G = 0,79$, CV-C, $I_D/I_G = 1,26$) genera una menor cantidad de defectos en comparación con los otros soportes funcionalizados, lo que indica que este tratamiento preserva mejor la estructura gráfitica del material. Además, la disminución de la relación I_D/I_G podría indicar un consumo del carbono amorfo durante el proceso de funcionalización [9].

A su vez, el tratamiento reductor con H_2 tiene efectos contrarios dependiendo del soporte, en el caso de los nanotubos de carbono (CNP- H_2 , $I_D/I_G = 1,11$) pareciera no ejercer una modificación en la estructura del soporte, mientras que en el carbón Vulcan (CV- H_2 , $I_D/I_G = 3,45$) genera un aumento de la relación I_D/I_G , indicando una mayor cantidad de defectos presentes en este soporte. De nuevo el tratamiento con H_2 podría generar mayor cantidad de instauraciones y defectos en los bordes de las capas de grafeno a causa de la reducción de grupos los funcionales en el soporte CV. A altas temperaturas grupos ácidos fuertes y pobremente ácidos se desorben solo en el soporte CNP y no se observa desorción con el soporte CV, así como fue mencionado antes a partir de los resultados de TPD (Sección 6.3.2). Esto no significa que no habría grupos oxigenados en el soporte CV, sino que, como será descrito a partir de resultados de caracterización por TPR (Sección 6.3.4), habría diferentes

grupos oxigenados sobre los soportes y estos interaccionarían en forma diferente con H_2 durante el tratamiento térmico, y en consecuencia habría también una diferente modificación de defectos sobre la superficie y bordes de las capas de grafeno en ambos soportes.

6.3.4. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Los resultados de TPR permiten obtener más información sobre la naturaleza del soporte y la reducibilidad de los catalizadores de platino soportados. En la Figura 6.3 se muestran los perfiles de reducción de los soportes de carbones modificados y catalizadores de Pt y PtSn. Como fue mencionado anteriormente en el Capítulo III, los soportes CNP y CV presentan una señal de reducción a altas temperaturas correspondiente a la descomposición de grupos funcionales superficiales y/o gasificación del soporte [10,17,28,29]. Puesto que no hay desorción de grupos oxigenados a partir de experiencias de TPD en el mismo rango de temperatura para el soporte CV, estos resultados revelan la presencia de otros grupos (básicos o ligeramente ácidos) los cuales podrían interactuar con H_2 a alta temperatura. Con respecto a los soportes tratados con HNO_3 en reflujo (CNP-N y CV-N), los mismos muestran una señal intensa a altas temperaturas relacionado a la interacción del H_2 con sitios reactivos creados por la desorción de grupos funcionales. Similarmente, los soportes tratados con HNO_3 y sonicados (CNP-NS y CV-NS) presentan perfiles equivalentes a los soportes tratados con reflujo pero con menor intensidad en concordancia a los resultados de TPD. Asimismo, los soportes tratados con ácido cítrico (CNP-C y CV-C) presentan una señal aún de menor intensidad a altas temperaturas que los soportes tratados con HNO_3 . Por otro lado, como era de esperarse en los soportes reducidos (CNP- H_2 y CV- H_2) no se observó ninguna señal de consumo de H_2 debido a la ausencia de grupos funcionales.

En cuanto a los catalizadores monometálicos de Pt, se aprecia un pico de reducción con un máximo a aproximadamente 200 °C (excepto para los catalizadores depositados sobre los soportes CNP-C y CV-C) que correspondería a la reducción del complejo precursor de Pt depositado, como se encontró en la bibliografía para TPR de catalizadores de Pt soportados sobre materiales carbonosos con diferente grado de oxidación superficial [10,28,30,31]. Además, el catalizador 0,5Pt/CNP presenta una zona de reducción entre 275 y 400 °C aproximadamente y otro pico a mayores temperaturas con un máximo a 600 °C. El hombro y la zona intermedia de reducción entre el pico de Pt y el pico a mayores temperaturas puede ser asociado a la interacción del H_2 con los sitios de los grupos funcionales ácidos fuertes catalizados por el Pt, a su vez, el pico a temperaturas elevadas ocurre a menores temperaturas que en el respectivo soporte indicando también un efecto catalítico por parte del Pt en la descomposición de grupos funcionales ácidos más débiles [28].

Los perfiles de reducción de los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre el soporte CNP funcionalizados con ácido nítrico (en reflujo y sonicación), son similares a sus homólogos sin tratamiento. En estos catalizadores, se observa un leve desplazamiento del pico de reducción de Pt a temperaturas más altas, lo que sugiere una mayor interacción del Pt con los grupos oxigenados del soporte, dificultando su reducción. Además, en esos catalizadores la zona intermedia de reducción entre el pico de Pt y el pico a alta temperatura presenta mayor intensidad, debido a la mayor cantidad de grupos funcionales presentes en esos soportes y al efecto catalítico sobre la descomposición de esos grupos. Por otro lado, en CNP-C, la reducción del Pt ocurre a temperaturas más altas; el perfil muestra un ancho de pico de reducción entre 200 y 500 °C. Este hecho podría indicar la reducción de especies de Pt con diferentes grados de interacción con el soporte, pero que en general demuestran una mayor interacción del Pt con el soporte funcionalizado con ácido cítrico. Por último, el perfil de TPR del catalizador 0,5Pt/CNP-H₂ no muestra señales de consumo de H₂ por arriba de 250 °C. Este hecho también estaría corroborando la ausencia de grupos funcionales oxigenados y a causa de ello falta del efecto catalítico del Pt sobre la reducción de los grupos funcionales. También se observa para este catalizador un aumento de la temperatura máxima de reducción de Pt indicando una mayor interacción del Pt con el soporte.

Con respecto a los catalizadores 0,5Pt/CV, 0,5Pt/CV-N, 0,5Pt/CV-NS, y 0,5Pt/CV-H₂, las mismas aseveraciones que fueron descritas para los catalizadores homólogos soportados sobre nanotubos de carbono pueden ser realizadas. Sin embargo, en concordancia con los resultados de caracterización descritos anteriormente, se observa un mayor efecto catalítico del Pt sobre la descomposición de los grupos funcionales a causa de la mayor funcionalización de estos soportes.

Respecto al Sn como promotor para ambos soportes, como se mencionó en la Sección 4.3.1 del Capítulo IV, la reducción del Sn ocurre a altas temperaturas (por encima de 450 °C) junto con la señal asociada a la reducción de los grupos funcionales de los soportes [18,32–34]. Además, la señal (o parte de la señal) de descomposición de grupos funcionales y la zona de reducción de Sn se superponen, por lo que no es posible descartar la presencia de especies libres de Sn depositadas sobre el soporte.

En los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn, como se mencionó en el Capítulo IV, la incorporación del promotor modifica notablemente el perfil de reducción. En comparación con los catalizadores monometálicos, los bimetálicos presentan picos de a temperaturas más altas así como también el ensanchamiento del pico de reducción de Pt, lo que sugiere una fuerte interacción entre ambos metales, junto con la coreducción de los mismos y la formación de aleaciones [18,32–36]. En particular, en los perfiles de los catalizadores 0,5Pt0,1Sn/CNP-

N y 0,5Pt0,1Sn/CV-N, se observa un mayor ensanchamiento y un desplazamiento hacia temperaturas más altas en comparación con los catalizadores monometálicos, lo que indica la formación de especies Pt-Sn con mayor estabilidad térmica. A su vez, los catalizadores 0,5Pt0,1Sn/CNP-NS y 0,5Pt0,1Sn/CV-NS presentan dos picos en la zona de reducción del Pt, posiblemente relacionado a dos especies distintas de Pt con diferente interacción con el soporte que se correducen con el Sn. En CNP-C y CV-C, la co-reducción del Sn y del Pt ocurre a temperaturas significativamente más altas, indicando así una fuerte interacción de los metales con el soporte, así como también la posible formación de una fase aleada.

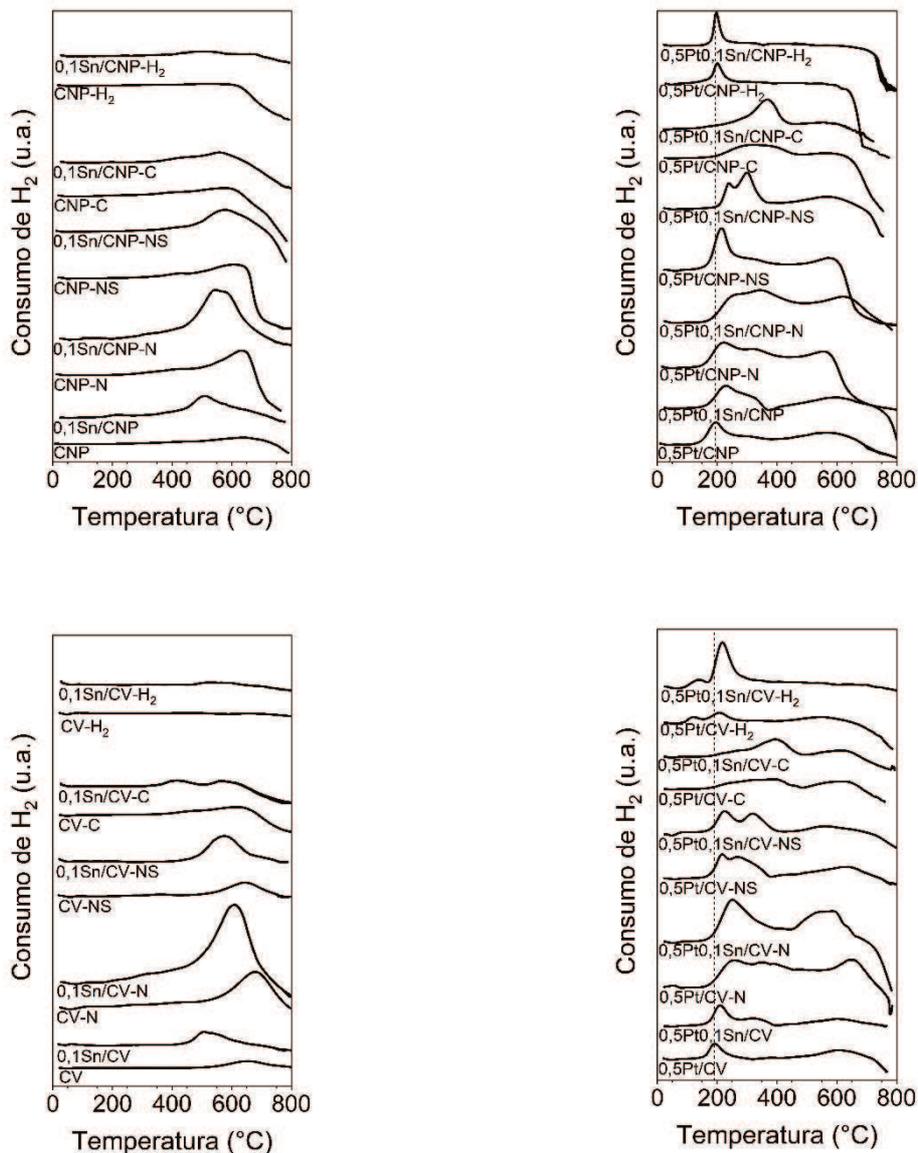


Figura 6.3. Perfiles de TPR de los soportes modificados y catalizadores de PtSn.

Por último, en el caso de los catalizadores bimetalicos soportados sobre soportes reducidos con H₂, se observa un ligero corrimiento de la señal de Pt, lo que indicaría la co-reducción de

los metales Pt y Sn con posible formación de aleaciones. Además, la falta de consumo de H₂ a la temperatura donde el Sn es reducido, indicaría la ausencia de Sn libre sobre este soporte. En contraste, ya que en los otros catalizadores bimetálicos existe señal de consumo de H₂ donde el Sn es reducido, esto corroboraría que un porcentaje de Sn libre sería capaz de envenenar sitios ácidos provenientes de los grupos oxigenados superficiales en esos catalizadores.

En conclusión, la presencia de distintos grupos funcionales conduciría a una dispersión distinta del Pt y en consecuencia esto podría afectar el comportamiento catalítico. Además, la remoción de grupos funcionales (ya sea por un tratamiento previo o durante la reducción de la fase activa) ayudaría a dispersar el Pt con una fuerte interacción de las partículas con el soporte, y permitir que la conductividad eléctrica de los materiales carbonosos incremente cuando disminuyen los grupos funcionales [37,38], por lo que podría ocurrir una transferencia de densidad electrónica desde el soporte al Pt.

6.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se utilizó análisis TEM para determinar el tamaño de partícula de los catalizadores. La Tabla 6.4 muestra los tamaños de partícula promedio de los catalizadores de 0,5Pt y 0,5Pt0,1Sn soportados en CNP y CV modificados. Como fue observado en capítulos anteriores, el tamaño promedio de partícula de los catalizadores 0,5Pt/CNP y 0,5Pt/CV es de aproximadamente 2 nm. Luego de los tratamientos de funcionalización con HNO₃ en reflujo se observó una disminución del tamaño promedio de partícula para el soporte CNP-N y un aumento para el soporte CV-N, indicando una modificación en la interacción del Pt con cada uno de los soportes. En el caso de los catalizadores soportados en CNP-N, el tratamiento con ácido nítrico, se crean grupos funcionales, como -COOH, -C=O y -COH, en la superficie externa, lo que la hace hidrófila y ácida promoviendo la adsorción y dispersión del Pt [39]. Para los catalizadores soportados en CV-N es posible que, debido a una mayor funcionalización (como se reportó por pruebas de TPD) y su estructura, exista una mayor cantidad de sitios oxigenados adyacentes en donde se pueda impregnar el Pt. A su vez, el tratamiento con HNO₃ y sonicado no parece modificar el tamaño promedio de partícula para cada uno de los soportes, posiblemente relacionado a que a diferencia del tratamiento con reflujo, la sonicación genera una funcionalización más suave y homogénea, como fue mencionado en los resultados de TPD. Por otro lado, el tratamiento con ácido cítrico produce un aumento en el tamaño promedio de partícula en ambos soportes tratados (CNP-C y CV-C) posiblemente relacionado al taponamiento de los poros por parte de ácido cítrico lo que inhibiría la difusión del precursor metálico dificultando su dispersión. Por último, el tratamiento reductor con H₂ permite obtener partículas de menor tamaño. Este resultado indicaría una

alta dispersión de partículas de Pt. Dado que este catalizador se preparó a partir de un soporte previamente reducido con H₂, de acuerdo con los resultados de TPR, la probable interacción de las partículas de Pt con los sitios π sobre el soporte se vería favorecida cuando el catalizador contiene partículas de pequeño tamaño [10].

Tabla 6.4. Diámetro promedio de partícula metálica (D) de los catalizadores tratados químicamente.

Catalizador	D (nm)	Catalizador	D (nm)
0,5Pt/CNP	2,15	0,5Pt/CV	2,09
0,5Pt0,1Sn/CNP	2,24	0,5Pt0,1Sn/CV	1,95
0,5Pt/CNP-N	1,61	0,5Pt/CV-N	2,38
0,5Pt0,1Sn/CNP-N	1,77	0,5Pt0,1Sn/CV-N	2,03
0,5Pt/CNP-NS	2,09	0,5Pt/CV-NS	2,03
0,5Pt0,1Sn/CNP-NS	2,01	0,5Pt0,1Sn/CV-NS	1,99
0,5Pt/CNP-C	2,91	0,5Pt/CV-C	3,30
0,5Pt0,1Sn/CNP-C	2,56	0,5Pt0,1Sn/CV-C	3,03
0,5Pt/CNP-H ₂	1,94	0,5Pt/CV-H ₂	1,54
0,5Pt0,1Sn/CNP-H ₂	1,57	0,5Pt0,1Sn/CV-H ₂	1,67

6.3.6. Reacciones test de la fase metálica

Las reacciones test de la fase metálica se incluyeron porque estas técnicas podrían proporcionar información importante sobre las interacciones Pt-soporte y Pt-Sn en los catalizadores preparados en carbones nanoestructurados modificados.

6.3.6.1. Deshidrogenación de Ciclohexano (CHD)

La evaluación de los catalizadores en la reacción test de deshidrogenación de ciclohexano (CHD) muestra diferencias significativas en la velocidad de reacción inicial (R^0_{CHD}) y en la energía de activación (Ea), dependiendo de la naturaleza del soporte, la funcionalización y la presencia del promotor Sn. Como se mencionó anteriormente, esta reacción solo requiere un único sitio metálico para la activación del enlace C-H por lo que se considera una reacción insensible a la estructura [40,41]. Por esta razón, los valores de R^0_{CHD} constituyen una medición indirecta de los átomos de Pt de la superficie expuesta y los valores de energía de activación se pueden modificar si la naturaleza de los sitios metálicos cambia debido a los efectos electrónicos que surgen de la interacción con un segundo metal o con el soporte [41]

En general, los catalizadores monometálicos de 0,5Pt/CNP y 0,5Pt/CV presentan las mayores velocidades de reacción inicial (9,6 y 7,9 mol/h.gPt, respectivamente), lo que indica que el platino bien disperso en estos soportes es altamente activo para la reacción de deshidrogenación. La ligera diferencia entre los valores de R^0_{CHD} entre estos catalizadores podría deberse a la menor dispersión encontrada en los catalizadores monometálicos soportados en CV, así como fue mencionado en el Capítulo III. Sin embargo, la incorporación de Sn reduce la actividad catalítica, como se observa en 0,5Pt0,1Sn/CNP (3,8 mol/h.gPt) y 0,5Pt0,1Sn/CV (3,9 mol/h.gPt), lo que sugiere que el promotor genera efectos electrónicos y geométricos que modifican la disponibilidad de sitios activos de Pt, como fue mencionado en el Capítulo IV.

Tabla 6.5. Velocidad de reacción inicial y energía de activación para la deshidrogenación de ciclohexano (CHD) de los catalizadores tratados química y térmicamente.

Catalizador	R^0_{CHD} mol/h.g	$E_{a\text{CHD}}$ kcal/mol	Catalizador	R^0_{CHD} mol/h.g	$E_{a\text{CHD}}$ kcal/mol
0,5Pt/CNP	9,6	43	0,5Pt/CV	7,9	43
0,5Pt0,1Sn/CNP	3,8	44	0,5Pt0,1Sn/CV	3,9	53
0,5Pt/CNP-N	2,4	41	0,5Pt/CV-N	3,6	39
0,5Pt0,1Sn/CNP-N	1,8	42	0,5Pt0,1Sn/CV-N	0,8	41
0,5Pt/CNP-NS	2,5	40	0,5Pt/CV-NS	3,1	40
0,5Pt0,1Sn/CNP-NS	1,3	42	0,5Pt0,1Sn/CV-NS	1,1	41
0,5Pt/CNP-C	n.m.	n.m.	0,5Pt/CV-C	0,5	42
0,5Pt0,1Sn/CNP-C	n.m.	n.m.	0,5Pt0,1Sn/CV-C	n.m.	n.m.
0,5Pt/CNP-H ₂	0,7	58	0,5Pt/CV-H ₂	2,7	52
0,5Pt0,1Sn/CNP-H ₂	0,04	46	0,5Pt0,1Sn/CV-H ₂	0,9	56

El impacto de la funcionalización de los soportes también es evidente en la actividad catalítica. En los catalizadores funcionalizados con ácido nítrico (0,5Pt/CNP-N y 0,5Pt/CV-N) se observa una reducción de la velocidad de reacción a 2,4 y 3,6 mol/h.gPt, respectivamente, mientras que en sus versiones bimetalicas la actividad es aún menor. Un comportamiento similar se observa en los catalizadores funcionalizados con sonicación (0,5Pt/CNP-NS y 0,5Pt/CV-NS), donde la actividad también disminuye respecto al soporte no tratado y también en sus versiones bimetalicas en relación a los homólogos monometálicos. Ya que el tamaño de partícula medido por TEM se encuentra en el mismo orden que los catalizadores no tratados, esto sugiere que la introducción de grupos oxigenados en la superficie del soporte genera una diferente deposición de las nanopartículas la cual podría afectar la accesibilidad de los sitios activo de Pt. Así como fue mencionado antes, el tratamiento con ácidos inorgánicos

provocaría destrucción de poros y capas de grafeno en el soporte en el soporte CNP o sobre bordes de las capas arrolladas en el soporte CV. En este sentido se podrían generar nuevos defectos sobre las capas superficiales y capas más internas, lo que podría alterar la disposición de las nanopartículas.

En el caso de los catalizadores soportados en CNP-C y CV-C, no se detectó actividad significativa (n.m.), lo que indica que la funcionalización con ácido cítrico podría modificar tanto la deposición como el tamaño de nanopartículas más significativamente de manera que se afecta negativamente la disponibilidad de sitios activos para la deshidrogenación. Así como fue mencionado antes, el tratamiento con ácidos orgánicos provocaría adsorción de moléculas de ácido en la estructura del material que podrían ocluir los poros y defectos entre capas, modificándose la estructura y los sitios de adsorción de nanopartículas las cuales podrían quedar ocluidas o al haber menor cantidad de sitios de adsorción generarse partículas de mayor tamaño. Los resultados tanto para CNP-C como para CV-C concuerdan con los resultados encontrados en TEM donde se detectó un aumento de tamaño de partícula con la modificación del soporte mediante ácido cítrico. En el caso de los catalizadores soportados en los carbones reducidos (CNP-H₂ y CV-H₂) se observa una disminución de la velocidad, siendo más significativa en los nanotubos de carbono. Esto podría estar relacionado con la naturaleza más neutra del CV por lo que su reducción previa no genera cambios significativos en su estructura. A pesar de que estos catalizadores presentaron menor tamaño promedio de partícula, es posible que la menor interacción metal-soporte genera un aglomeramiento de la fase activa durante la reducción.

En cuanto a la energía de activación (E_a), los valores varían entre 39 y 53 kcal/mol, con una ligera tendencia a aumentar en presencia de Sn. Para los catalizadores monometálicos, la E_a disminuye con los tratamientos con ácido nítrico indicando una posible modificación electrónica, mientras que en los catalizadores bimetálicos se observa un incremento, especialmente en 0,5Pt0,1Sn/CV (53 kcal/mol). Este aumento sugiere que la adición de Sn altera la interacción del reactivo con la superficie catalítica, posiblemente debido a la dilución de los sitios activos de Pt con posible formación de aleación [18,33,35]. En el caso de los catalizadores soportados en CV-C y CNP-C, donde no se detectó actividad en la versión bimetálica, la falta de datos de E_a sugiere que la interacción metal-soporte generada por la funcionalización con ácido cítrico puede ser desfavorable para la activación del reactivo. En el caso de los catalizadores sobre soportes tratados con H₂ (CNP-H₂ y CV-H₂) el aumento de la E_a indicaría que es más difícil de llevarse a cabo la reacción de deshidrogenación en estos catalizadores que en los catalizadores sin modificar, posiblemente relacionado a una interacción diferente Pt-soporte. Esto es posiblemente debido a una más fácil donación de electrones del soporte a la fase activa en ausencia de grupos funcionales.

6.3.6.2. Hidrogenólisis de Ciclopentano (CPH)

La evaluación de los catalizadores en la hidrogenólisis de ciclopentano (CPH) muestra que la velocidad de reacción inicial (R^0_{CPH}) depende fuertemente de la naturaleza del soporte y de su funcionalización, así como de la presencia del promotor Sn. En los catalizadores monometálicos de Pt, los valores de R^0_{CPH} varían significativamente según el tipo de soporte. En este sentido, debido a que la reacción de CPH se considera una reacción sensible a la estructura el tamaño de partícula de Pt juega un papel importante, partículas pequeñas suelen mostrar mayor actividad mientras que partículas grandes tienden a tener una menor actividad [42,43].

En general, los catalizadores soportados en CNP muestran una mayor actividad en comparación con los soportados en CV, lo que sugiere que la estructura del soporte influye en la accesibilidad y dispersión de los sitios activos y cantidad de ensambles hidrogenolíticos. El catalizador 0,5Pt/CNP presenta la mayor velocidad de reacción (12,4 mol/h.gPt), seguido de 0,5Pt/CNP-N (13,8 mol/h.gPt), lo que indica que la funcionalización con ácido nítrico no afecta negativamente la actividad y, en este caso, incluso parece favorecer la reacción posiblemente relacionado al menor tamaño de partícula encontrado por TEM. En contraste, el tratamiento con HNO_3 y sonicación disminuye la velocidad de reacción. Similarmente, la funcionalización con ácido cítrico (CNP-C) inhibe completamente la actividad catalítica, ya que no se detecta reacción en este sistema (n.m.), lo que sugiere que la diferente disposición de las nanopartículas afecta la cantidad de ensambles hidrogenolíticos y accesibilidad de esos sitios activos.

Para los catalizadores soportados en CV, la tendencia es similar pero con valores de actividad más bajos. El catalizador 0,5Pt/CV presenta una velocidad de reacción inicial de 6,7 mol/h.gPt, mientras que la funcionalización con ácido nítrico (CV-N) aumenta ligeramente la actividad (7,5 mol/h.gPt) mientras que la funcionalización con sonicación (CV-NS) disminuye la velocidad de reacción. Por otro lado, la funcionalización con ácido cítrico genera una disminución significativa en la actividad, con 0,3 mol/h.gPt en 0,5Pt/CV-C, lo que refuerza la idea de que este tratamiento afecta la accesibilidad de los sitios activos.

Los catalizadores soportados en CNP- H_2 y CV- H_2 , presentaron bajas velocidades de reacción indicando una modificación de la fase metálica, a pesar que el tamaño de partículas parece ser menor. La cantidad de sitios hidrogenolíticos parece ser menor comparado con los catalizadores sin tratamientos, especialmente en aquellos soportados sobre CNP y ello podría estar relacionado al tipo de nanopartícula formada, las cuales podrían estar ocluidas en sitios específicos con menor exposición de sitios hidrogenolíticos.

Tabla 6.6. Velocidad de reacción inicial para la hidrogenólisis de ciclopentano (CPH) de los catalizadores tratados química y térmicamente.

Catalizadores	R^0_{CPH} mol/h.g	Catalizadores	R^0_{CPH} mol/h.g
0,5Pt/CNP	12,4	0,5Pt/CV	6,7
0,5Pt0,1Sn/CNP	2,9	0,5Pt0,1Sn/CV	1,9
0,5Pt/CNP-N	13,8	0,5Pt/CV-N	7,5
0,5Pt0,1Sn/CNP-N	5,7	0,5Pt0,1Sn/CV-N	0,13
0,5Pt/CNP-NS	2,3	0,5Pt/CV-NS	1,9
0,5Pt0,1Sn/CNP-NS	1,4	0,5Pt0,1Sn/CV-NS	0,8
0,5Pt/CNP-C	n.m.	0,5Pt/CV-C	0,3
0,5Pt0,1Sn/CNP-C	n.m.	0,5Pt0,1Sn/CV-C	n.m.
0,5Pt/CNP-H ₂	0,6	0,5Pt/CV-H ₂	0,4
0,5Pt0,1Sn/CNP-H ₂	n.m.	0,5Pt0,1Sn/CV-H ₂	n.m.

En los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn, la adición del promotor genera una disminución drástica en la actividad para la hidrogenólisis de ciclopentano en todos los casos, lo que indica que la incorporación de Sn reduce la concentración de conjuntos necesarios para que se lleve a cabo esta reacción [42,43], siendo esta disminución mayor en los catalizadores soportados sobre CV y sus modificaciones.

6.3.6.3. Hidrogenación competitiva de benceno y tolueno

La relación de coeficientes de adsorción tolueno-benceno ($K_{\text{T/B}}$) obtenida en la hidrogenación competitiva de estos compuestos sobre los catalizadores monometálicos de Pt proporciona información clave sobre las características de la fase metálica esta reacción a menudo se utiliza para estudiar las modificaciones en la reactividad y selectividad inducidas por el efecto de aditivos o el soporte en relación a la densidad electrónica de los átomos de Pt [14,44–49]. En general, valores más altos de $K_{\text{T/B}}$ indican una mayor preferencia por la adsorción de tolueno en comparación con el benceno, lo que sugiere una menor densidad electrónica en los sitios activos de la superficie del catalizador.

Los catalizadores soportados en CNP muestran una tendencia decreciente en $K_{\text{T/B}}$ a medida que se introduce funcionalización en el soporte. El catalizador 0,5Pt/CNP presenta el valor más alto (4,9), lo que indica una mayor adsorción preferencial del tolueno en relación al benceno. Sin embargo, la funcionalización con ácido nítrico en reflujo (CNP-N) y sonicación (CNP-NS) reduce este coeficiente a 4,2 y 3,5, respectivamente, lo que sugiere que la

presencia de grupos oxigenados conduciría a la obtención de fases metálicas con mayor densidad electrónica. En el caso del catalizador soportado en CNP-C, el valor de $K_{T/B}$ es el más bajo de la serie (2,1), lo que sugiere que la funcionalización con ácido cítrico altera significativamente la densidad electrónica en la superficie del catalizador. Esto podría estar relacionado al mayor tamaño de partícula, además de la propia donación electrónica del soporte grafitico.

Tabla 6.7. Relación de coeficientes de adsorción de tolueno-benceno ($K_{T/B}$) para los catalizadores monometálicos tratados química y térmicamente.

Catalizador	$K_{T/B}$	Catalizador	$K_{T/B}$
0,5Pt/CNP	4,9	0,5Pt/CV	5,5
0,5Pt/CNP-N	4,2	0,5Pt/CV-N	4,0
0,5Pt/CNP-NS	3,5	0,5Pt/CV-NS	3,2
0,5Pt/CNP-C	2,1	0,5Pt/CV-C	2,3
0,5Pt/CNP-H ₂	2,3	0,5Pt/CV-H ₂	2,4

En los catalizadores soportados en CV, se observa una tendencia similar, aunque con valores ligeramente más altos en comparación con los sistemas basados en CNP. El catalizador 0,5Pt/CV presenta el valor más elevado de $K_{T/B} = 5,5$ lo que indica que este soporte favorece aún más la adsorción de tolueno respecto al benceno. Este hecho estaría relacionado a la menor capacidad del soporte CV para donar densidad electrónica a las nanopartículas, así como fue mencionado en el Capítulo III. Al igual que en los sistemas de CNP, la funcionalización con ácido nítrico en reflujo (CV-N) y sonicación (CV-NS) disminuye la relación de adsorción (4,0 y 3,2, respectivamente), reflejando una menor selectividad de adsorción de tolueno debido a la modificación de la naturaleza electrónica de la fase metálica. En el caso de 0,5Pt/CV-C, el valor de $K_{T/B} = 2,3$ indica una reducción significativa en la diferenciación entre la adsorción de ambos compuestos, lo que sugiere que la funcionalización con ácido cítrico también genera fases metálicas con mayor densidad electrónica la cual altera la interacción del metal con los aromáticos, reduciendo la preferencia del catalizador por el tolueno. Los catalizadores de 0,5Pt/CNP-H₂ y 0,5Pt/CV-H₂ indican que el tratamiento reductivo genera también sitios activos de mayor densidad electrónica en comparación con los soportes sin tratamientos.

Cabe mencionar que los grupos ácidos fuertes generados por los tratamientos podrían servir como sitios de anclaje del Pt durante la preparación, pero también estos grupos se desorben a la temperatura de reducción del catalizador. Sin embargo, las nanopartículas metálicas podrían quedar ancladas justamente en los sitios defectuosos generados durante la desorción

de los grupos funcionales e interacción con H_2 durante la etapa de reducción. Los valores de $K_{T/B}$ obtenidos para catalizadores soportados sobre materiales de carbón concuerdan con los reportados en la literatura que muestran que los valores de $K_{T/B}$ están influenciados por el efecto donante del soporte debido a la interacción metal-soporte [48].

6.4. Deshidrogenación de n-butano en reactor de flujo continuo

Se estudiaron diferentes series catalíticas en la reacción de deshidrogenación de n-butano en un reactor de flujo continuo. La Figura 6.4 muestra la conversión total de n-butano y las selectividades a todos los butenos en función del tiempo de reacción para las diferentes series catalíticas en soportes tratados químicamente. La Tabla 6.8 muestra los resultados de conversión (X), selectividad (S) y parámetros de desactivación (ΔX). El parámetro ΔX considera la desactivación catalítica a través del tiempo de reacción, y se definió como $\Delta X = 100 * (X_0 - X_f)/X_0$, siendo X_0 y X_f los valores de conversión inicial y final, respectivamente. Cabe mencionar que la Tabla 6.8 no incluye valores para los catalizadores de 0,5Pt0,1Sn soportados en CNP-C y CV-C debido a que estos no alcanzan conversiones apreciables en las condiciones de reacción evaluadas.

A partir de los resultados se aprecia una fuerte influencia del soporte, su funcionalización y la presencia del promotor Sn en la conversión y selectividad de los catalizadores. Para los catalizadores soportados en CNP, el catalizador 0,5Pt/CNP muestra una conversión inicial cercana al 32-33%, la cual se mantiene relativamente estable a lo largo del tiempo de reacción. Al realizar la funcionalización del soporte con ácido nítrico en reflujo (CNP-N) se observa un ligero aumento en la conversión inicial pero mayor desactivación a lo largo del tiempo de reacción, así como también una disminución de la selectividad a butenos. Además, el catalizador de 0,5Pt/CNP-N es el único cuyo valor de selectividad inicial está por debajo del valor correspondiente al catalizador 0,5Pt/CNP. El tratamiento con ácido nítrico y sonicación (CNP-NS) reduce ligeramente la conversión pero aumenta levemente la selectividad a butenos. En contraste, la funcionalización con ácido cítrico (CNP-C) genera la menor conversión pero la mayor selectividad de los catalizadores monometálicos. El tratamiento reductivo del CNP genera tanto una disminución de la conversión como de la estabilidad con un aumento de la selectividad.

Para los catalizadores soportados en CV, se observa una tendencia similar. 0.5Pt/CV presenta la mayor conversión de aproximadamente 38% al iniciar la reacción, superior a la de su contraparte en CNP, como se observó en capítulos anteriores. Las funcionalizaciones con ácido nítrico en reflujo y sonicación disminuyen la conversión pero aumentan la selectividad, más significativamente en el soporte CV-NS. En el caso de CV-C, la conversión

es significativamente menor, alcanzando valores alrededor del 15%. Al contrario de lo que ocurre con los catalizadores homólogos soportados en CNP-H_2 , el tratamiento con H_2 (0.5Pt/CV-H_2) genera similar conversión pero menor selectividad que el catalizador 0.5Pt/CV , manteniéndose relativamente la estabilidad.

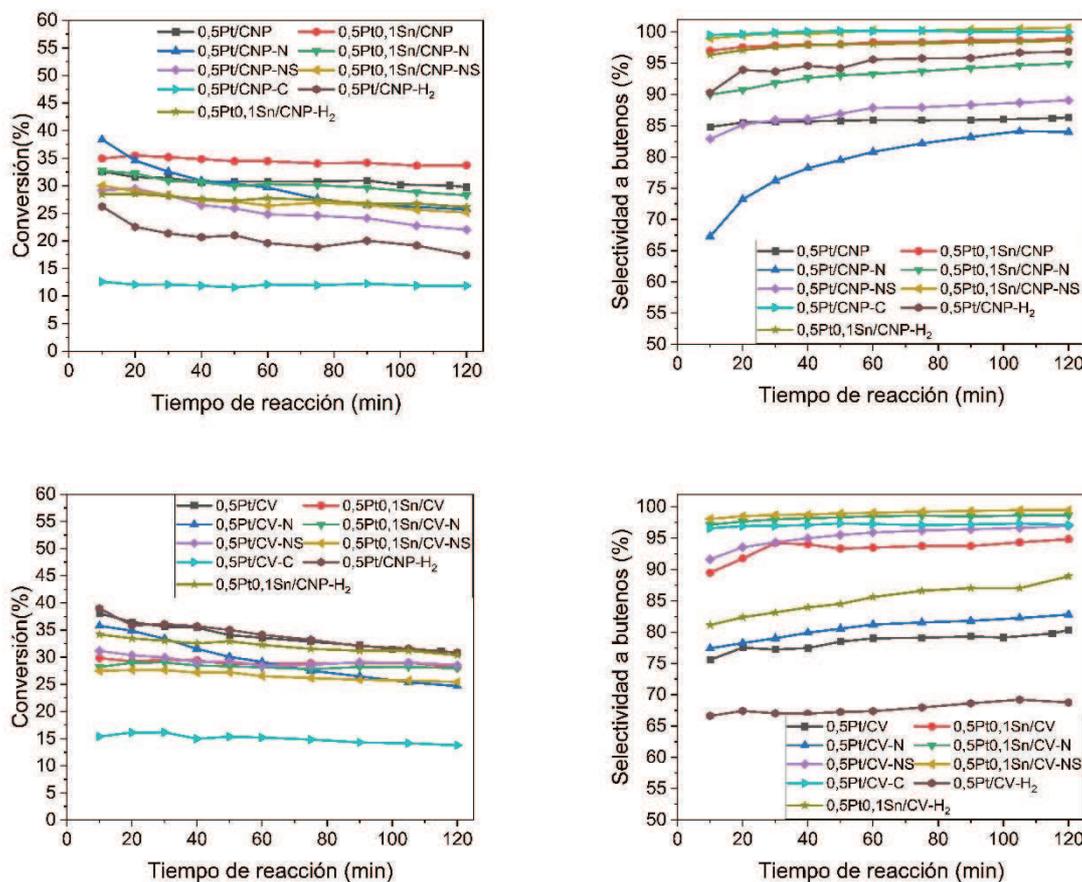


Figura 6.4. Conversión y selectividad para todos los catalizadores con tratamientos químico y térmicos en la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo.

En los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn soportados en CNP, la conversión inicial es generalmente mayor en comparación con los sistemas homólogos monometálicos. Además, aumenta la estabilidad durante el tiempo de reacción lo que indica que la incorporación de Sn modifica la actividad del Pt en la deshidrogenación de n-butano, generando sitios menos reactivos a la formación de coque. Para los catalizadores soportados en CV se observa, por el contrario, una disminución de la conversión en los catalizadores funcionalizados. Sin embargo, en todos los casos la selectividad a butenos también aumenta. En particular, los catalizadores bimetálicos $0.5\text{Pt}_0.1\text{Sn/CNP-C}$ y $0.5\text{Pt}_0.1\text{Sn/CV-C}$ muestran una conversión casi nula, por lo que no se incluyó en la figura, indicando que este tratamiento es el más perjudicial para generar fases mono o bimetálicas con buena actividad catalítica.

Tabla 6.8. Conversión, Selectividad, rendimiento y parámetro de desactivación para los catalizadores mono y bimetálicos modificados química y térmicamente.

Catalizadores	X ₀	X _f	S ₀	S _f	Y ₀	Y _f	ΔX
0,5Pt/CNP	32,6	29,7	84,8	86,3	27,6	25,6	8,9
0,5Pt0,1Sn/CNP	34,9	33,7	97,0	99,0	33,8	33,4	8,1
0,5Pt/CNP-N	34,4	25,7	67,3	84,0	23,1	21,6	33,1
0,5Pt0,1Sn/CNP-N	32,7	28,3	90,0	95,0	29,4	26,9	13,4
0,5Pt/CNP-NS	29,2	22,0	82,9	89,0	24,2	19,6	24,5
0,5Pt0,1Sn/CNP-NS	30,0	25,1	99,9	100	30,0	25,1	16,2
0,5Pt/CNP-C	12,6	11,8	99,5	100	12,5	11,8	5,5
0,5Pt/CNP-H ₂	26,2	17,4	90,3	96,8	23,7	16,8	33,6
0,5Pt0,1Sn/CNP-H ₂	28,4	26,1	96,3	98,6	27,3	25,7	8,1
0,5Pt/CV	38,0	30,7	75,6	80,3	28,7	24,6	19,2
0,5Pt0,1Sn/CV	29,8	28,1	89,4	94,8	26,6	26,6	5,7
0,5Pt/CV-N	35,8	24,7	77,4	82,8	27,7	20,4	28,9
0,5Pt0,1Sn/CV-N	28,2	28,0	97,2	98,6	27,4	27,6	0,81
0,5Pt/CV-NS	31,1	28,6	91,6	96,9	28,5	27,7	8,28
0,5Pt0,1Sn/CV-NS	27,5	25,4	98,1	99,5	27,0	25,3	7,4
0,5Pt/CV-C	15,4	13,8	96,6	97,1	14,9	13,4	10,6
0,5Pt/CV-H ₂	39,0	30,8	66,8	68,7	26,0	21,2	20,8
0,5Pt0,1Sn/CV-H ₂	34,2	30,4	81,1	88,9	27,7	27,0	11,1

En cuanto a la selectividad a butenos, los catalizadores bimetálicos alcanzan una mayor selectividad en comparación con los correspondientes monometálicos. En los catalizadores soportados en CNP, la selectividad del catalizador 0,5Pt/CNP se mantiene entre 85-88%, mientras que en el catalizador 0,5Pt0,1Sn/CNP la selectividad es superior al 97% desde el inicio de la reacción. Los catalizadores funcionalizados con ácido nítrico en reflujo presentan un aumento en la selectividad con la incorporación del Sn, alcanzando valores del 95% al final de la reacción. El catalizador 0,5Pt0,1Sn/CNP-NS presenta la mayor selectividad (cercana al 100%).

Para los catalizadores soportados en CV, la tendencia es similar. El catalizador 0,5Pt/CV muestra una selectividad inicial cercana al 80%, mientras que 0,5Pt0,1Sn/CV presenta valores superiores al 90%. Los catalizadores bimetálicos funcionalizados con ácido nítrico en reflujo y sonicación (0,5Pt0,1Sn/CV-N y 0,5Pt0,1Sn/CV-NS) presentan valores aún mayores de selectividad entre 95 y 100%.

6.5. Discusión de resultados

Se sabe que deshidrogenación de parafinas livianas también es una reacción insensible a la estructura [42,50–52], sin embargo, las reacciones secundarias que tienen lugar en la fase metálica de un catalizador de deshidrogenación son reacciones sensibles a la estructura [50,52]. De los resultados de las reacciones test (Sección 6.3.6) se pudo observar que los sitios activos de Pt de los catalizadores 0,5Pt/CNP-N y 0,5Pt/CV-N tendrían una mayor densidad electrónica en sus fases metálicas, y por tanto, se esperaría que estos sitios catalíticos más electronegativos afecten la capacidad de adsorber y romper enlaces tanto para reacciones de deshidrogenación como de hidrogenólisis. Además, cuanto mayor es la densidad de la fase metálica, menor es la adsorción de los productos de deshidrogenación, las olefinas. Así, una vez formadas las olefinas, se desorben fácilmente y no quedan adsorbidas en la superficie del catalizador. Por lo tanto, el aumento de la densidad electrónica de las nanopartículas de Pt atenúa la energía de enlace, particularmente la del enlace C=C, y en consecuencia, se inhiben las reacciones de deshidrogenación consecutivas que conducen a la formación de coque aumentando la selectividad. Este comportamiento se cumple para el catalizador 0,5Pt/CV-N donde se obtuvo mayor actividad y selectividad, sin embargo, no se cumple para el catalizador 0,5Pt/CNP-N, y además en ambos casos ocurre una importante desactivación.

Por otro lado, cuanto mayor sea la cantidad de sitios coordinadamente insaturados, mayor será el porcentaje de productos secundarios de hidrogenólisis y formación de coque y, en consecuencia, menor la selectividad hacia las n-olefinas. Ensamblados de sitios coordinativamente insaturados podrían no solo ser activos a hidrogenólisis, sino también podrían activar olefinas, tal como se mencionó en el Capítulo III. Según los resultados de TEM el catalizador 0,5Pt/CNP-N presentó un tamaño de partícula menor que su homólogo sin tratamiento, lo que indicaría una mayor cantidad de sitios coordinadamente insaturados (esquinas, bordes), por lo que también podría justificarse que este catalizador presente una menor selectividad y mayor desactivación durante la reacción, estos resultados concuerdan con los obtenidos en la reacción test de CPH. Entonces, es posible que el efecto geométrico sea más significativo que el electrónico en este catalizador. Sin embargo, el catalizador 0,5Pt/CV-N presentó un tamaño de partícula ligeramente mayor según resultados de TEM, y esto también podría justificar el mejor comportamiento catalítico en relación a 0,5Pt/CNP-N.

En cuanto a los catalizadores monometálicos soportados en carbones tratados con HNO₃ y sonicados (0,5Pt/CNP-NS y 0,5Pt/CV-NS) se puede observar un comportamiento similar. Estos catalizadores muestran una mayor densidad electrónica que sus análogos tratados con reflujo, por lo que se podría esperar una menor conversión y mayor selectividad, tal como se

observa en los resultados. Además, a diferencia de los catalizadores monometálicos soportados en carbones tratados con HNO_3 en reflujo, los datos de reacciones test muestran una significativa reducción de la capacidad hidrogenolítica lo que apoyaría estos resultados. Sin embargo, solo se observa una menor desactivación en el catalizador 0,5Pt/CV-NS comparando los catalizadores sin tratamiento. Ya que el tamaño de partícula es similar al de los catalizadores soportados en CNP y CV, más que el efecto geométrico por diferencia de tamaños de partícula, debería ser considerado que una morfología diferente de las partículas puede ser obtenida a partir de la adsorción y anclaje sobre diferentes sitios insaturados o con diferentes grupos oxigenados superficiales y ello podría explicar esas diferencias en cuanto a la desactivación. Este efecto en el catalizador 0,5Pt/CV-NS estaría relacionado con un mayor grado de funcionalización en este soporte y en diferentes sitios que el homólogo sobre CNP, lo cual fue evidenciado por los resultados de TPD.

Por otro lado, los catalizadores modificados con ácido cítrico, de acuerdo a los resultados de TEM y reacciones test, las nanopartículas de Pt tendrían un mayor tamaño promedio de partícula, una mayor densidad electrónica y una pequeña cantidad de átomos coordinativamente insaturados en relación a los catalizadores análogos sin tratamiento. Entonces, las reacciones secundarias se inhibirían fuertemente, aumentando la selectividad en la deshidrogenación de n-butano. Cuanto mayor el tamaño de partícula, mayor los átomos en facetas planas, y ya que en general los sitios con átomos coordinativamente insaturados son más activos que los sitios de Pt en planos y a su vez sitios coordinativamente insaturados con mayor densidad electrónica son menos reactivos a reacciones secundarias, el incremento en el tamaño de partícula explicaría así la disminución significativa en la actividad. Es posible que las nanopartículas obtenidas por este método tengan un bajo número de átomos en bordes, esquinas y facetas de Pt(100) y Pt(111) sin superficie rugosa. Además, posiblemente cuentan con mayor participación de superficies densas de Pt(111), las cuales no constituyen sitios hidrogenolíticos. También, como fue mencionado anteriormente en el Capítulo III, la adsorción de los dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ es más difícil de ocurrir en las superficies de Pt(111), por lo que la readsorción de las olefinas para formar precursores de coque no estaría ocurriendo tan fácilmente ayudando a obtener altas selectividades a olefinas.

En cuanto a los tratamientos reductivos con H_2 se observan tendencias opuestas dependiendo del soporte original usado. En el caso del catalizador 0,5Pt/CNP- H_2 hay una menor conversión y mayor selectividad, este catalizador presentó una mayor densidad electrónica. Además, los resultados de la reacción test de CHD mostraron que en este catalizador es más difícil de llevarse a cabo reacciones de deshidrogenación debido a su alta energía de activación, por lo que podría existir una fuerte modificación electrónica generada por los sitios π -básicos creados luego de la reducción de los grupos funcionales superficiales

(es decir, donación electrónica por las capas de grafeno de los nanotubos). Este efecto pareciera no generarse en la misma proporción en el catalizador 0,5Pt/CV-H₂ ya que virtualmente no hay modificación de la actividad catalítica en la deshidrogenación de n-butano. Esto podría estar relacionado no solo a que el soporte CV no presenta una cantidad significativa de grupos funcionales a ser reducidos durante el tratamiento (como fue mencionado en los resultados de TPD), sino también a la capacidad de donación electrónica menor del soporte CV y menos importante considerando los bordes de las capas de grafeno. Por otro lado, a pesar que el tratamiento reductivo generó una disminución del tamaño de partículas de Pt en los catalizadores cuyos soportes han sido tratados con H₂, parecería que la presencia de una posible mayor cantidad de sitios coordinadamente insaturados los cuales facilitan la ocurrencia de reacciones secundarias, solo perjudica la estabilidad del catalizador 0,5Pt/CNP-H₂ pero afecta significativamente la selectividad del catalizador 0,5Pt/CVH₂.

Como fue visto anteriormente, para analizar el efecto de la adición del promotor debe tenerse en cuenta que los átomos de Pt contiguos y la adsorción del n-butano en modo paralelo podrían ser propensos a la activación simultánea de los enlaces C-H y también de los enlaces C-C. En segundo lugar, una dilución de los átomos de Pt por átomos promotores en la fase metálica promovería la adsorción del n-butano en un modo perpendicular o inclinado, lo que ayudaría a que solo los pasos de la reacción de deshidrogenación ocurrieran preferentemente en la fase metálica activa [53,54]. Asimismo, como fue mencionado antes, cuanto mayor sea la densidad electrónica en los sitios activos [55], más fácil será la desorción de las olefinas formadas por simple repulsión electrónica. Por lo tanto, debe tenerse en cuenta que se puede lograr una alta densidad electrónica de sitios activos de Pt mediante la donación desde un soporte adecuado o un promotor adecuado en una fase de aleación.

Las fases bimetalicas de los catalizadores estudiados se modificaron fuertemente tanto por efectos electrónicos (provenientes del soporte o del promotor de Sn) como geométricos. Además, los resultados de la caracterización indican que el tamaño de partícula en los catalizadores bimetalicos no cambia significativamente después de agregar un segundo metal a la fase de Pt. También se encontró que, según los resultados de TPR, los promotores estarían interactuando con Pt. Entonces, la alta selectividad de los catalizadores de PtSn podría explicarse por el hecho de que las fases bimetalicas presentan una buena dilución debido a la aleación formada, así como también a partir del efecto electrónico que produce el Sn al ceder densidad electrónica al Pt por el cual se debilita la interacción di-σ_{CC} entre la fase metálica y los alquenos [56,57]. El hecho de que el mejor desempeño y selectividad se haya obtenido para el catalizador 0,5Pt0,1Sn/CNP-NS puede ser adjudicado a la mejores características morfológicas logradas en este catalizador a partir de considerar el tamaño de partícula, la interacción con el soporte y la forma en que se ancla al mismo

6.6. Conclusiones

Los resultados obtenidos en la deshidrogenación de n-butano muestran que la actividad catalítica está fuertemente influenciada por la naturaleza del soporte, la funcionalización química y la presencia del promotor Sn. La funcionalización con ácido nítrico y reflujo genera una disminución en la conversión y selectividad, lo que sugiere que los grupos oxigenados en la superficie del soporte modifican el anclaje de las nanopartículas y la interacción metal-soporte de manera que desfavorece la deshidrogenación selectiva, esto podría estar principalmente relacionado a un cambio en el tamaño promedio de partícula. La funcionalización con ácido nítrico y sonicado pareciera crear una fase activa adecuada para la deshidrogenación selectiva de n-butano, relacionado a una mayor densidad electrónica del Pt, sin embargo, esto afecta su actividad catalítica. La funcionalización con ácido cítrico, en cambio, reduce significativamente la conversión, lo que indica que este tratamiento afecta la distribución de los sitios activos de Pt generando partículas de mayor tamaño. La adición de Sn disminuye la conversión pero mejora significativamente la selectividad a butenos, indicando que este promotor modifica la electrónica y la geometría del Pt de manera que reduce la probabilidad de reacciones secundarias. Estos resultados resaltan la importancia de la interacción metal-soporte y la composición bimetálica en el diseño de catalizadores optimizados para la deshidrogenación de hidrocarburos livianos en aplicaciones industriales. Ya que el tratamiento con HNO_3 y sonicación generaría una cantidad de sitios con grupos oxigenados distribuidos más homogéneamente sobre el soporte CNP, en consecuencia, las mejores características morfológicas selectivas hacia deshidrogenación se obtuvieron para el catalizador 0,5Pt0,1Sn/CNP-NS.

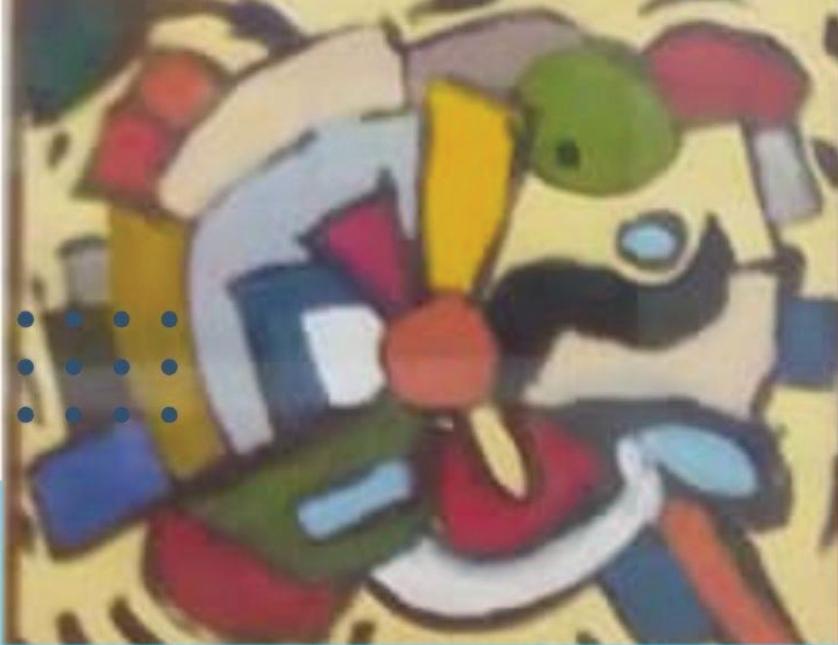
6.7. Bibliografía

- [1] J.P. Chen, Wu, *Langmuir* 20 (2004) 2233–2242.
- [2] W.M.H. Sachtler, A.Yu. Stakheev, *Catalysis Today* 12 (1992) 283–295.
- [3] S.V. Gurevich, P.A. Simonov, A.S. Lisitsyn, V.A. Likhobov, E.M. Moroz, A.L. Chuvilin, V.N. Kolomiichuk, *React Kinet Catal Lett* 41 (1990) 211–216.
- [4] Dong Jin Suh, P. Tae-Jin, I. Son-Ki, *Carbon* 31 (1993) 427–435.
- [5] C. Pradoburguete, *Journal of Catalysis* 115 (1989) 98–106.
- [6] P. Hernández-Fernández, M. Montiel, P. Ocón, J.L.G. de la Fuente, S. García-Rodríguez, S. Rojas, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 343–352.
- [7] P.A. Simonov, A.V. Romanenko, I.P. Prosvirin, G.N. Kryukova, A.L. Chuvilin, S.V. Bogdanov, E.M. Moroz, V.A. Likhobov, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1998, pp. 15–30.

- [8] A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas, eds., *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, 0 ed., CRC Press, 2003.
- [9] A. Solhy, B.F. Machado, J. Beausoleil, Y. Kihn, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.J.M. Órfão, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, P. Serp, *Carbon* 46 (2008) 1194–1207.
- [10] P.D. Zgolicz, J.P. Stassi, M.J. Yañez, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, *Journal of Catalysis* 290 (2012) 37–54.
- [11] B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G.N. Subbanna, C.N.R. Rao, (n.d.).
- [12] T. Saito, K. Matsushige, K. Tanaka, *Physica B: Condensed Matter* 323 (2002) 280–283.
- [13] J.P. Chen, S. Wu, K.-H. Chong, *Carbon* 41 (2003) 1979–1986.
- [14] G.E. Ramos Montero, A.D. Ballarini, M.J. Yañez, S.R. De Miguel, S.A. Bocanegra, P.D. Zgolicz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 26 (2024) 26984–27006.
- [15] Z.-Q. Liu, J. Ma, Y.-H. Cui, L. Zhao, B.-P. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2010) 74–80.
- [16] F. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Langmuir* 10 (1994) 750–755.
- [17] F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso, *Applied Catalysis A: General* 150 (1997) 165–183.
- [18] J.P. Stassi, P.D. Zgolicz, S.R. De Miguel, O.A. Scelza, *Journal of Catalysis* 306 (2013) 11–29.
- [19] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Órfão, *Carbon* 37 (1999) 1379–1389.
- [20] M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, J.J.M. Órfão, P. Serp, P. Kalck, Y. Kihn, *Carbon* 42 (2004) 2807–2813.
- [21] D.-Q. Yang, B. Hennequin, E. Sacher, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5033–5038.
- [22] J. Chen, F. Kobayashi, K. Eguchi, K. Waki, *Electrochemistry Communications* 91 (2018) 25–30.
- [23] L. Bokobza, J. Zhang, *Express Polym. Lett.* 6 (2012) 601–608.
- [24] H. Murphy, P. Papakonstantinou, T.I.T. Okpalugo, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 24 (2006) 715–720.
- [25] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio, *Adv. Mater.* 12 (2000) 750–753.
- [26] C. Bower, A. Kleinhammes, Y. Wu, O. Zhou, *Chemical Physics Letters* 288 (1998) 481–486.
- [27] P.A. De León-Martínez, A. Sáenz-Galindo, C.A. Ávila-Orta, A.O. Castañeda-Facio, M.L. Andrade-Guel, U. Sierra, G. Alvarado-Tenorio, J. Bernal-Martínez, *Materials* 14 (2020) 72.

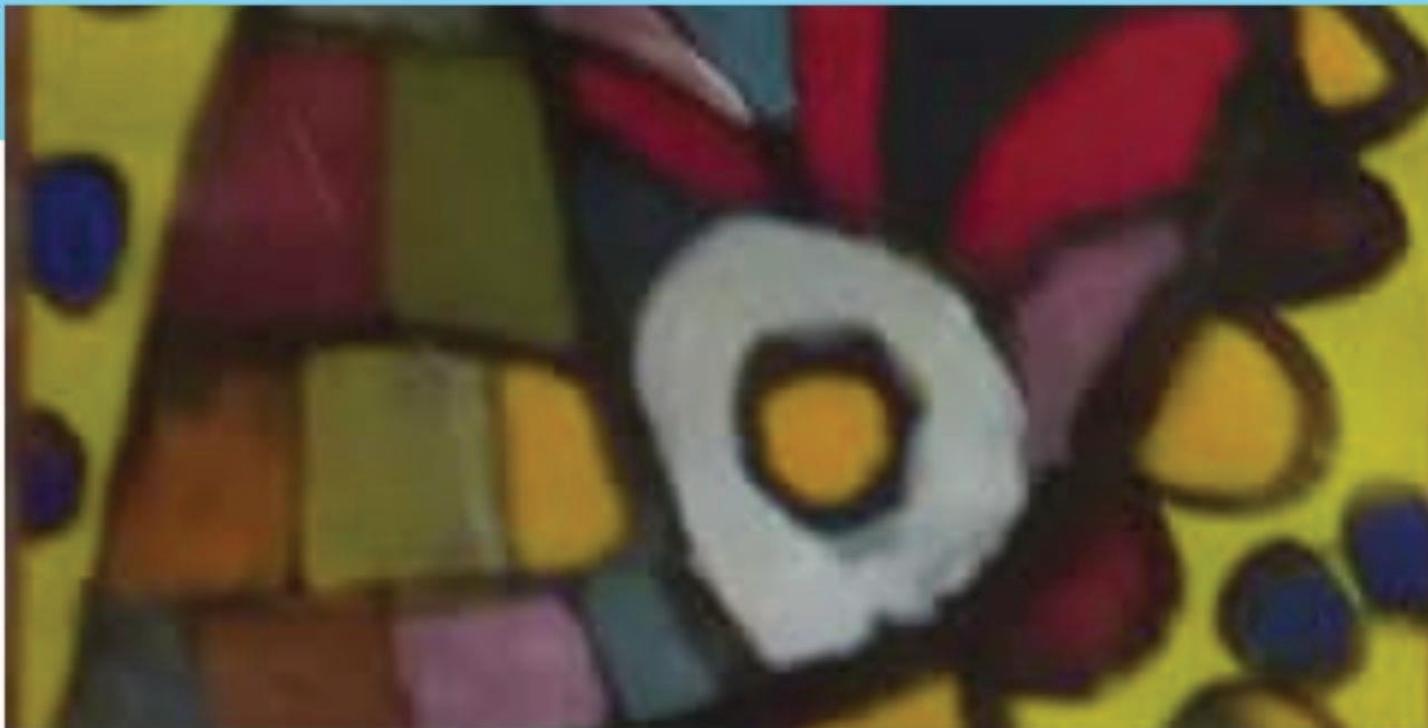
- [28] S.R. De Miguel, M.C. Román, R. Román-Martínez, E.L. Jablonski, J.L.G. Fierro, D. Cazorla-Amorós, A. Amorós, O.A. Scelza, *J. Catal.* 184 (1999) 514–525.
- [29] N. Mahata, F. Gonçalves, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 159–168.
- [30] I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, C. Salinas-Martínez de Lecea, Á. Linares-Solano, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 281 (2005) 247–258.
- [31] G.E. Ramos Montero, J.P. Stassi, S.R. De Miguel, P.D. Zgolicz, *React. Chem. Eng.* 8 (2023) 3133–3149.
- [32] S.A. Bocanegra, O.A. Scelza, S.R. De Miguel, *Applied Catalysis A: General* 468 (2013) 135–142.
- [33] J.P. Stassi, P.D. Zgolicz, V.I. Rodríguez, S.R. De Miguel, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 497 (2015) 58–71.
- [34] R. Mariscal, J.L.G. Fierro, J.C. Yori, J.M. Parera, J.M. Grau, *Applied Catalysis A: General* 327 (2007) 123–131.
- [35] A.D. Ballarini, S.R. De Miguel, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 467 (2013) 235–245.
- [36] S.A. Bocanegra, A.A. Castro, O.A. Scelza, S.R. de Miguel, *Applied Catalysis A: General* 333 (2007) 49–56.
- [37] H. Vu, F. Gonçalves, R. Philippe, E. Lamouroux, M. Corrias, Y. Kihn, D. Plee, P. Kalck, P. Serp, *Journal of Catalysis* 240 (2006) 18–22.
- [38] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Summchen, C. Roy, (2001).
- [39] X. Wang, N. Li, J.A. Webb, L.D. Pfefferle, G.L. Haller, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2010) 21–30.
- [40] J.J.H.B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, B.M. Weckhuysen, *Chemical Reviews* 114 (2014) 10613–10653.
- [41] D.W. Blakely, G.A. Somorjai, *Journal of Catalysis* 42 (1976) 181–196.
- [42] M. Boudart, *Advances in Catalysis* 20 (1969) 153–166.
- [43] H. Knazdtgelit, P. Ratnasamy, *Catalysis Reviews* 17 (1978) 31–70.
- [44] T. Tri, J. Massardier, P. Gallezot, B. Imelik, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1982, pp. 141–148.
- [45] J.M. Grau, L. Daza, X.L. Seoane, A. Arcoya, *Catalysis Letters* 53 (1998).
- [46] G. Larsen, G.L. Haller, *Catal Lett* 3 (1989) 103–110.
- [47] T. Phuong, *Journal of Catalysis* 102 (1986) 456–459.
- [48] Z. Guo, Y. Chen, L. Li, X. Wang, G.L. Haller, Y. Yang, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 314–326.
- [49] C. Minot, P. Gallezot, *Journal of Catalysis* 123 (1990) 341–348.
- [50] B. Coq, F. Figueras, *Coordination Chemistry Reviews* 178–180 (1998) 1753–1783.

- [51]M. Boudart, *Journal of Molecular Catalysis* 30 (1985) 27–38.
- [52]G.A. Somorjai, in: *Advances in Catalysis*, Elsevier, 1977, pp. 1–68.
- [53]Q. Zhu, G. Wang, H. Zhang, X. Zhu, C. Li, *Applied Catalysis A: General* 566 (2018) 113–120.
- [54]H. Lieske, A. Sárkány, J. Völter, *Applied Catalysis* 30 (1987) 69–80.
- [55]A. Ballarini, S. Bocanegra, J. Mendez, S. de Miguel, P. Zgolicz, *Inorganic Chemistry Communications* 142 (2022) 109638.
- [56]E. Janin, M. Björkqvist, T.M. Grehk, M. Göthelid, C.-M. Pradier, U.O. Karlsson, A. Rosengren, *Applied Surface Science* 99 (1996) 371–378.
- [57]E. Janin, H. von Schenck, S. Ringler, J. Weissenrieder, T. Åkermark, M. Göthelid, *Journal of Catalysis* 215 (2003) 245–253.



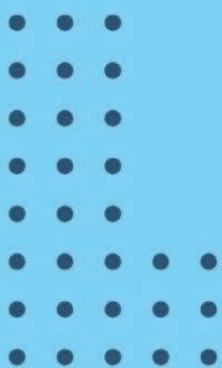
Colores
Témpera sobre lienzo
120x90 cm
2021

**Gustavo
Ramos Gómez**



CAPÍTULO VII

Evaluación de
catalizadores en ciclos de
reacción-regeneración en
la deshidrogenación de
n-butano



Capítulo VII: Evaluación de catalizadores en ciclos de reacción-regeneración en la deshidrogenación de n-butano.

RESUMEN

En este capítulo se evaluó la estabilidad y capacidad de regeneración de catalizadores mono y trimetálicos soportados en nanotubos de carbono purificados (CNP) durante la deshidrogenación de n-butano a butenos, mediante ciclos sucesivos de reacción-regeneración. Se desarrolló un procedimiento de regeneración optimizado empleando mezclas de 5% O₂/N₂, ajustando condiciones de temperatura, flujo y tiempo, con el objetivo de preservar la integridad del soporte carbonoso. Los análisis de oxidación a temperatura programada (TPO) revelaron una naturaleza diferente del coque que se genera con catalizadores soportados en materiales de carbono (menos ordenado o tipo alifático) respecto del comúnmente formado sobre catalizadores tradicionales análogos soportados en materiales de óxidos metálicos (más ordenado o tipo grafitico). En adición a esto la incorporación de Ge e In en los catalizadores promueve la formación de depósitos de coque aún menos estables y más fácilmente eliminables que el generado sobre el catalizador monometálico. Los resultados indicaron que, aunque la conversión disminuye progresivamente a lo largo de los ciclos, los catalizadores trimetálicos mantienen una alta selectividad hacia butenos y una notable capacidad de regeneración, alcanzando hasta un 98% de recuperación de actividad. Este comportamiento contrasta con el sistema monometálico, que presentó mayor desactivación. La combinación de efectos electrónicos y estructurales derivados de la presencia de Ge e In favorece la estabilidad del sistema catalítico, permitiendo regeneraciones efectivas a temperaturas moderadas, lo cual representa una ventaja significativa para su implementación en procesos industriales.

7.1. Introducción

La desactivación de catalizadores por formación coque es causada por envenenamiento de los sitios activos o bloqueo de poros [1–3]. En el primer caso, una molécula de coque bloquea la accesibilidad del reactivo a un sitio activo, lo que afecta la actividad del catalizador pero principalmente la selectividad de la reacción, mientras que, por el efecto desactivador producido en el segundo caso por una molécula carbonosa se genera cuando la misma es capaz de bloquear el acceso a más de un sitio activo. No obstante, se han publicado numerosos estudios sobre los efectos beneficiosos de los depósitos carbonosos en la transformación catalítica de hidrocarburos [2,4–6], tales como mayor selectividad a los productos deseados. Esto ocurre cuando algunas reacciones secundarias sensibles a la estructura, es decir, el craqueo, se inhiben debido a la mayor restricción creada por el depósito de coque dentro de los poros del catalizador.

Afortunadamente, la actividad de los catalizadores usados puede regenerarse mediante la combustión del coque, usualmente utilizando temperaturas elevadas. Además, la regeneración de un catalizador es más económica que su sustitución. Este tratamiento oxidativo, que normalmente se realiza con un flujo de aire u oxígeno diluido, depende de las características del coque generado en la superficie y de la estabilidad térmica del catalizador.

La regeneración de catalizadores es un aspecto fundamental, entonces, en los procesos industriales donde los catalizadores sufren desactivación debido a la acumulación de depósitos no deseados, como el coque. En la deshidrogenación de n-butano a butenos, la formación de coque sobre la superficie del catalizador reduce la actividad, afectando su eficiencia a largo plazo. Para contrarrestar este efecto, es necesario implementar estrategias de regeneración que permitan restaurar la actividad del catalizador sin comprometer su estabilidad estructural y funcional. Uno de los métodos más empleados es la regeneración térmica, en la cual los catalizadores desactivados se someten a un tratamiento en una corriente de oxígeno diluido en nitrógeno, con el objetivo de oxidar y eliminar el coque acumulado sin dañar la estructura del soporte ni modificar la distribución de los sitios activos. Desde el punto de vista industrial, la regeneración efectiva de los catalizadores es clave para garantizar la viabilidad económica y operativa de los procesos de conversión de hidrocarburos. La posibilidad de reutilizar los catalizadores en múltiples ciclos de reacción-regeneración reduce la necesidad de reemplazo frecuente de los materiales activos, disminuyendo costos y minimizando la generación de residuos. En la industria petroquímica y de refinación, la regeneración controlada de catalizadores es una práctica común en unidades de reformado catalítico y en procesos de deshidrogenación selectiva, donde la estabilidad de los materiales es un factor determinante para mantener una producción eficiente y sostenible.

En este capítulo, se evaluó el desempeño de catalizadores soportados en materiales carbonosos, como nanotubos de carbono purificados (CNP) en ciclos consecutivos de reacción y regeneración, se seleccionó este soporte debido a que presentó los mejores comportamientos en los estudios de catalizadores bi y trímetálicos. Dado que estos soportes son de naturaleza carbonosa, existe el riesgo de que la combustión del coque no solo remueva los depósitos de carbono formados durante la reacción, sino que también afecte la integridad del material soporte. Para evitar la degradación del catalizador, se realizó una caracterización mediante oxidación a temperatura programada (TPO), con el fin de determinar las temperaturas críticas a las cuales ocurre la combustión del coque y la posible oxidación del soporte. Esto permitió definir condiciones óptimas de regeneración en medio oxidante, minimizando la pérdida de material activo y maximizando la estabilidad del sistema a lo largo de múltiples ciclos. El objetivo principal de este capítulo es analizar la estabilidad y regenerabilidad de los catalizadores a través de ciclos sucesivos de reacción y regeneración, identificando los efectos de estos tratamientos en la conversión de n-butano y en la selectividad hacia butenos. La combinación de pruebas catalíticas y caracterización proporciona información clave sobre la durabilidad y reutilización de estos sistemas, lo que

es esencial para su implementación en procesos industriales donde la eficiencia y la sostenibilidad juegan un papel crítico.

7.2. Muestras utilizadas

En la Tabla 7.1 y Tabla 7.2 se resumen los soportes y catalizadores usados en esta sección del trabajo de investigación. Los métodos de preparación fueron descritos en el Capítulo II:

Tabla 7.1. Soportes usados en los ciclos de reacción-regeneración.

Soporte	Descripción
CNP	Nanotubos de carbono purificados

Tabla 7.2. Catalizadores usados en los ciclos de reacción-regeneración.

Catalizadores	Método de preparación
0,3Pt/CNP	Impregnación convencional
0,3Pt0,074Ge0,176In/CNP	
0,5Pt0,123Ge0,295In/CNP	

7.3. Caracterización de las muestras

7.3.1. Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

El análisis de oxidación a temperatura programada (TPO) permite identificar las temperaturas críticas en las cuales ocurre la descomposición de los soportes carbonosos así como también se utilizó para analizar los catalizadores reaccionados y poder determinar la naturaleza del carbono depositado en la superficie de los catalizadores. La Figura 7.1 muestra los perfiles de TPO del soporte CNP y de los catalizadores 0,3Pt/CNP, 0,3Pt0,074Ge/CNP y 0,3Pt0,074Ge0,176In/CNP después de 10 h de reacción. Se observó que el soporte CNP es estable en flujo oxidante hasta aproximadamente 250 °C, a partir de esta temperatura comenzaría la descomposición térmica del soporte.

Los resultados de oxidación a temperatura programada de catalizadores luego de 10h de reacción permiten demostrar diferencias en las características del coque depositado en cada caso. Se observa que el catalizador monometálico 0,3Pt/CNP presentó una señal intensa y ancha en el rango de 100-300 °C, lo que indica una mayor acumulación de coque más fuertemente adsorbido en la superficie metálica. La señal presenta un pico principal con un máximo a aproximadamente 150 °C, sin embargo, el ancho se debe a la aparición de señales

solapadas (hombros) a temperaturas mayores del pico principal. Entonces, esto también estaría evidenciando la formación de diferentes especies de coque o coque de diferente naturaleza sobre el catalizador monometálico. Por otro lado, el catalizador bimetalico $0,3\text{Pt}0,074\text{Ge}/\text{CNP}$ y trimetalico $0,3\text{Pt}0,074\text{Ge}0,176\text{In}/\text{CNP}$ muestran señales más estrechas con un pico a temperaturas más bajas (entre los $100\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ y máximos de 135 y $120\text{ }^\circ\text{C}$), sugiriendo la presencia de coque menos resistente y más fácilmente eliminable bajo condiciones suaves de regeneración. En este punto cabe mencionar que los catalizadores soportados sobre carbones muestran que el coque puede ser quemado a mucho más baja temperatura que en el caso de catalizadores análogos soportados sobre materiales de óxidos metálicos [7]. Además, en los catalizadores soportados sobre carbones la señal de TPO a altas temperaturas no se intensifica respecto de la señal del soporte. Esto estaría indicando que el coque se depositaría mayormente sobre la fase metálica, así como era de esperar debido a la ausencia de sitios hidrogenolíticos ácidos en los catalizadores preparados sobre carbones.

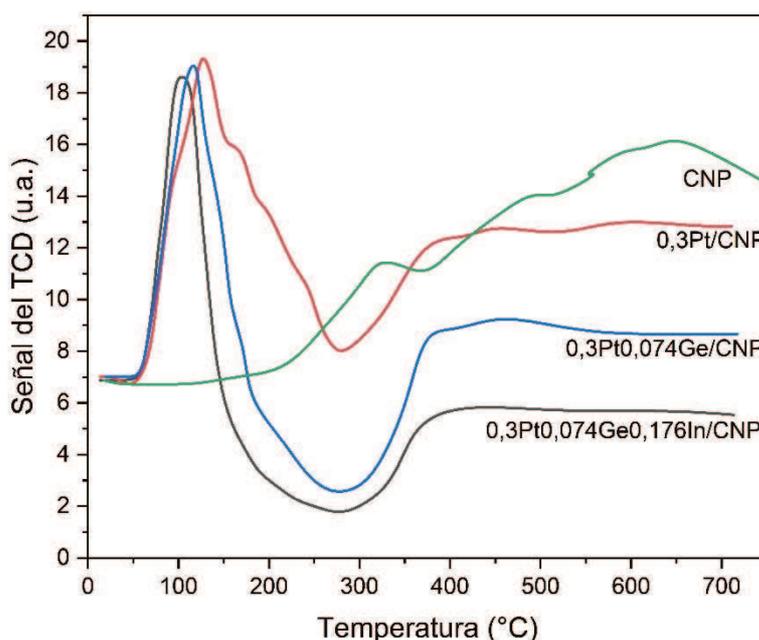


Figura 7.1. Análisis de TPO para las muestras $0,3\text{Pt}/\text{CNP}$, $0,3\text{Pt}0,074\text{Ge}/\text{CNP}$ y $0,3\text{Pt}0,074\text{Ge}0,176\text{In}/\text{CNP}$ luego de 10h de reacción de deshidrogenación de n-butano y CNP fresco

Debido a que los perfiles de TPO muestran la temperatura a la cual el coque puede ser eliminado, a partir de estos resultados es posible determinar las condiciones óptimas de regeneración. La correlación entre las temperaturas de eliminación del coque en TPO en los

catalizadores usados serviría de base para definir las temperaturas de regeneración efectivas que permitan trabajar en condiciones moderadas (150-250 °C) garantizando una regeneración eficiente sin comprometer la estructura del soporte. Es conocido que el coque depositado sobre la fase metálica puede ser quemado a más baja temperatura que aquel depositado sobre el soporte. Esto se explicaría debido al efecto catalítico del Pt. En particular, los perfiles de TPO de los catalizadores modificados con Ge e In mostraron no solo una menor deposición de coque, sino que el mismo puede ser quemado a más baja temperatura que para el catalizador monometálico. Esto indicaría que los promotores intensificarían el efecto catalítico del Pt sobre el quemado del coque. En conclusión, la adición de estos elementos permitiría realizar la regeneración a menores temperaturas que el catalizador monometálico.

7.3.2. Estudios de regeneración de catalizadores

A partir de los resultados de TPO se procedió a determinar las condiciones de regeneración que permitan eliminar el coque depositado sin descomposición del soporte. Los ciclos de reacción-regeneración se realizaron mediante regeneración *in situ* de los catalizadores usados. Los resultados de regeneración presentados en las Tablas 7.3 y 7.4 muestran que la eficiencia del proceso de regeneración depende de la temperatura, el tiempo de tratamiento y el flujo de la mezcla oxidante.

En el caso del catalizador 0,3Pt/CNP (Tabla 7.3), se evaluaron distintas condiciones de regeneración con 5% O₂/N₂ y aire como agentes oxidantes. Inicialmente, se observó que al utilizar un flujo 80 ml/min de 5% O₂/N₂ a 300 °C permite una recuperación parcial de la actividad. Al aumentar tanto la temperatura a 380 °C y flujo a 100 ml/min no se logró una recuperación de la actividad apreciable del catalizador posiblemente indicando que el tratamiento destruyó parte de la estructura del catalizador. Luego de esto se realizó una prueba a una temperatura inferior de 250 °C encontrándose que se logra alcanzar una regeneración total de la actividad del catalizador, adicionalmente se disminuyó el flujo de agente oxidante a 80 ml/min obteniéndose también una regeneración completa de la actividad catalítica. Por último, el uso de aire como agente oxidante produce una recuperación parcial de la actividad del catalizador.

Partiendo de las condiciones de regeneración del catalizador monometálico se encontró que para la muestra 0,3Pt_{0,074}Ge_{0,176}In/CNP es posible una regeneración más efectiva a temperaturas más bajas (150-200 °C) con un flujo de 80 ml/min, permitiendo restaurar la conversión inicial del catalizador (Tabla 7.4). Esto indica que la adición de Ge e In favorece una mejor resistencia a la formación de coque y permite una regeneración más eficiente a temperaturas moderadas, evitando la degradación del soporte carbonoso.

Tabla 7.3. Resultados de distintas condiciones de regeneración en la conversión de n-butano utilizando el catalizador 0,3Pt/CNP. X_0 : conversión inicial y X_f : conversión final.

Prueba	Antes de regenerar		Después de regenerar	Agente oxidante	Flujo (ml/min)	T (°C)	Tiempo (h)	Recuperación de la actividad
	X_0	X_f	X_0					
A (24 h de reacción)	35,3	16,2	26,1	5%O ₂ /N ₂	80	300	1	Parcial
B (A + 2 h de reacción)	26,1	16,5	16,1	5%O ₂ /N ₂	100	380	1	Sin regenerar
C (10 h de reacción)	37,3	19,9	35,6	5%O ₂ /N ₂	100	250	1	Total
D (C+2 h de reacción)	36,6	19,2	35,9	5%O ₂ /N ₂	80	250	1	Total
E (D +2 h de reacción)	35,9	18,5	20,5	aire	80	250	1	Parcial

En términos de optimización, se encontró que el uso de un flujo de 80ml/min de 5% O₂/N₂ a 200 °C y un tiempo de regeneración de 30 min es suficiente para recuperar la actividad del catalizador 0,3Pt0,074Ge0,176In/CNP, minimizando la pérdida de material por oxidación. Para el catalizador 0.3Pt/CNP, es necesario un tratamiento a 250 °C durante 1 h con un flujo de 80 ml/min para lograr una regeneración total. La selección de estas condiciones permite balancear la eliminación eficiente del coque sin comprometer la estabilidad estructural del catalizador.

Cabe mencionar que la temperatura utilizada para regenerar catalizadores convencionales PtSn/Al₂O₃ suele ser mucho mayor, llegando a valores entre 500 y 550 °C en flujo de 5% O₂/N₂ durante 6 h [8]. Por lo que pareciera que el coque depositado sobre los catalizadores en materiales carbonosos presentara una adsorción más débil y/o de distinta naturaleza.

Tabla 7.4. Resultados de distintas condiciones de regeneración en la conversión de n-butano utilizando el catalizador $0,3\text{Pt}0,074\text{Ge}0,176\text{In}/\text{CNP}$. X_0 : conversión inicial y X_f : conversión final.

Prueba	Antes de regenerar		Después de regenerar	Agente oxidante	Flujo (ml/min)	T (°C)	Tiempo (h)	Recuperación de la actividad
	X_0	X_f	X_0					
A (10 h de reacción)	35,9	33,6	34,1	5%O ₂ /N ₂	80	250	1	Total
B (A+1 h de reacción)	34,1	32,8	34,2	5%O ₂ /N ₂	80	200	1	Total
C (B+1 h de reacción)	34,2	31,0	33,8	5%O ₂ /N ₂	80	150	1	Total
D (C+1 h de reacción)	33,8	32,0	31,4	5%O ₂ /N ₂	80	150	0,5	Total

7.4. Deshidrogenación de n-butano en reactor de flujo continuo. Ciclos de reacción-regeneración

Los ensayos de estabilidad constaron de cinco etapas de reacción a temperatura constante (530 °C). Cada etapa de reacción tuvo una duración de 6 h. Entre cada etapa de reacción se intercaló una etapa de regeneración y reducción, según se describe a continuación. Después de haber finalizado la etapa de reacción, se cambia el flujo a N₂ para realizar un purgado del sistema y se deja enfriar a temperatura ambiente. Luego, se realiza el proceso de regeneración con flujo de 5%O₂/N₂ con un flujo de 80 ml/min, se usó una rampa de calentamiento de 6 °C/min hasta alcanzar la temperatura deseada (250 °C para catalizadores monometálicos y 150 °C para bi y trimetálicos) manteniendo estas condiciones por 1 h. A continuación, se realiza de nuevo una purga con N₂ hasta enfriarlo a temperatura ambiente, seguido de esto se realiza de nuevo la etapa de reducción del catalizador y se comienza el siguiente ciclo de reacción. Con respecto al caudal de alimentación de la mezcla oxidante, debe ser aclarado que el mismo fue calculado a partir del flujo utilizado en las experiencias de TPO, debido a la diferencia de dimensiones de los reactores, se realizó el cálculo del flujo

de alimentación manteniendo constante el tiempo espacial calcula con las condiciones de la experiencia de TPO.

En la Tabla 7.5 se resumen las condiciones utilizadas en los ciclos de reacción-regeneración en la deshidrogenación de n-butano, debe destacarse que en estos ensayos se utilizó una masa de catalizador mayor (0,500 g) con la finalidad de magnificar efectos térmicos en cada etapa. A raíz de este cambio de escala se pudo observar algunas variaciones de temperatura que a su vez podrían traer aparejado algunas modificaciones sobre los parámetros catalíticos como conversión y selectividad con respecto a los obtenidos en capítulos anteriores. Por lo tanto, los resultados de ambas experiencias de deshidrogenación no deben ser consideradas como totalmente comparables.

Tabla 7.5. Resumen de las condiciones de reacción-regeneración para la deshidrogenación de n-butano en flujo continuo.

Etapa	Condiciones de operación	
Reducción	Temperatura	530 °C
	Presión	1 atm
	Caudal de H ₂	10 ml/min
	Tiempo	2 h
Reacción	Temperatura	530 °C
	Presión	1 atm
	Caudal de butano	8 ml/min
	Caudal de H ₂	10 ml/min
	Tiempo	6 h
Purga con N ₂	Temperatura	400 °C
	Caudal de N ₂	10 ml/min
Regeneración	Temperatura	250 °C (cat. Monometálicos) 150 °C (cat. Trimetálicos)
	Rampa de calentamiento	6 °C/min
	Caudal de mezcla 5%O ₂ /N ₂	80 ml/min
	Tiempo	1 h

Como se puede observar en la Figura 7.2 y en la Tabla 7.6 el catalizador 0,3Pt/CNP presenta una actividad inicial del aproximadamente 40% pero se desactiva durante el periodo de reacción. A medida que se realizan los ciclos sucesivos de reacción la actividad inicial disminuye ligeramente y se observa una mayor desactivación con cada ciclo de reacción. Los

resultados de los ciclos de reacción-regeneración muestran que la conversión de n-butano disminuye progresivamente con cada ciclo, lo que indica una pérdida de actividad del catalizador a lo largo de los tratamientos. Además, el parámetro de desactivación aumenta a medida que aumentan los ciclos de reacción. La selectividad aumenta ligeramente con cada ciclo de reacción.

Tabla 7.6. Comportamiento del catalizador 0,3Pt/CNP en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano: Conversión inicial y final (X_0 y X_f), selectividad inicial y final (S_0 y S_f), rendimiento inicial y final (Y_0 y Y_f) y parámetro de desactivación ($\Delta X = (X_0 - X_f)/X_0 * 100$).

Ciclo	ΔX	X_0	X_f	S_0	S_f	Y_0	Y_f
1	35.1	39,3	25,5	50,3	75,5	19,8	19,2
2	37.3	35,1	22,0	51,0	75,7	17,9	16,7
3	36.1	33,5	21,4	52,1	76,6	17,5	16,4
4	38.6	31,9	19,6	52,9	77,5	16,9	15,2
5	42.4	30,4	17,5	55,2	79,9	16,8	14,0

Para el catalizador 0,3Pt0,074Ge0,176In/CNP (Figura 7.3 y Tabla 7.7), los resultados muestran una menor pérdida de actividad a lo largo de los ciclos, lo que indica que este sistema es más resistente a la desactivación y regeneración sucesiva. A pesar que la conversión inicial es menor a la del catalizador monometálico, la estabilidad y selectividad que presenta este catalizador permite obtener altos valores de rendimiento a lo largo de los ciclos de reacción.

Tabla 7.7. Comportamiento del catalizador 0,3Pt0,074Ge0,176In/CNP en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano: Conversión inicial y final (X_0 y X_f), selectividad inicial y final (S_0 y S_f), rendimiento inicial y final (Y_0 y Y_f) y parámetro de desactivación ($\Delta X = (X_0 - X_f)/X_0 * 100$).

Ciclo	ΔX	X_0	X_f	S_0	S_f	Y_0	Y_f
1	7,6	35,4	32,7	88,2	94,3	31,2	30,8
2	8,1	35,4	32,5	93,0	95,1	32,0	30,9
3	8,4	34,5	31,6	93,5	97,8	32,2	31,0
4	10,3	33,8	30,3	94,0	97,5	31,8	29,5
5	10,6	33,9	30,3	95,2	98,6	32,3	29,9

En la Figura 7.3 y Tabla 7.8 se muestran los resultados para el catalizador 0,5Pt0,123Ge0,256In/CNP, se observa un comportamiento similar al catalizador trimetálico con 0,3% de Pt pero con mayor estabilidad a lo largo de los ciclos de reacción, que se traducen un menor parámetro de desactivación. Además, el catalizador 0,5Pt0,123Ge0,256In/CNP demuestra mayor conversión pero menor selectividad que el catalizador 0,3Pt0,074Ge0,0176In/CNP, sin embargo, el rendimiento durante los ciclos de reacción es mayor.

Tabla 7.8. Comportamiento del catalizador 0,5Pt0,123Ge0,256In/CNP en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano: Conversión inicial y final (X_0 y X_f), selectividad inicial y final (S_0 y S_f), rendimiento inicial y final (Y_0 y Y_f) y parámetro de desactivación ($\Delta X = (X_0 - X_f)/X_0 * 100$).

Ciclo	ΔX	X_0	X_f	S_0	S_f	Y_0	Y_f
1	2,6	42,8	41,7	88,3	90,5	37,8	37,7
2	3,1	42,4	41,1	89,1	91,4	37,8	37,6
3	1,9	42,2	41,4	89,4	90,9	37,7	37,6
4	1,9	41,4	40,6	90,5	91,6	37,5	37,2
5	4,9	42,0	39,5	91,2	92,0	38,3	36,3

Los resultados de selectividad muestran que, a pesar de la disminución en conversión, la selectividad hacia butenos se mantiene alta a lo largo de los ciclos en todos los catalizadores evaluados, aumentando ligeramente en cada ciclo. Esto sugiere que los sitios activos responsables de la selectividad permanecen relativamente estables, aunque la cantidad de sitios disponibles disminuye con cada regeneración.

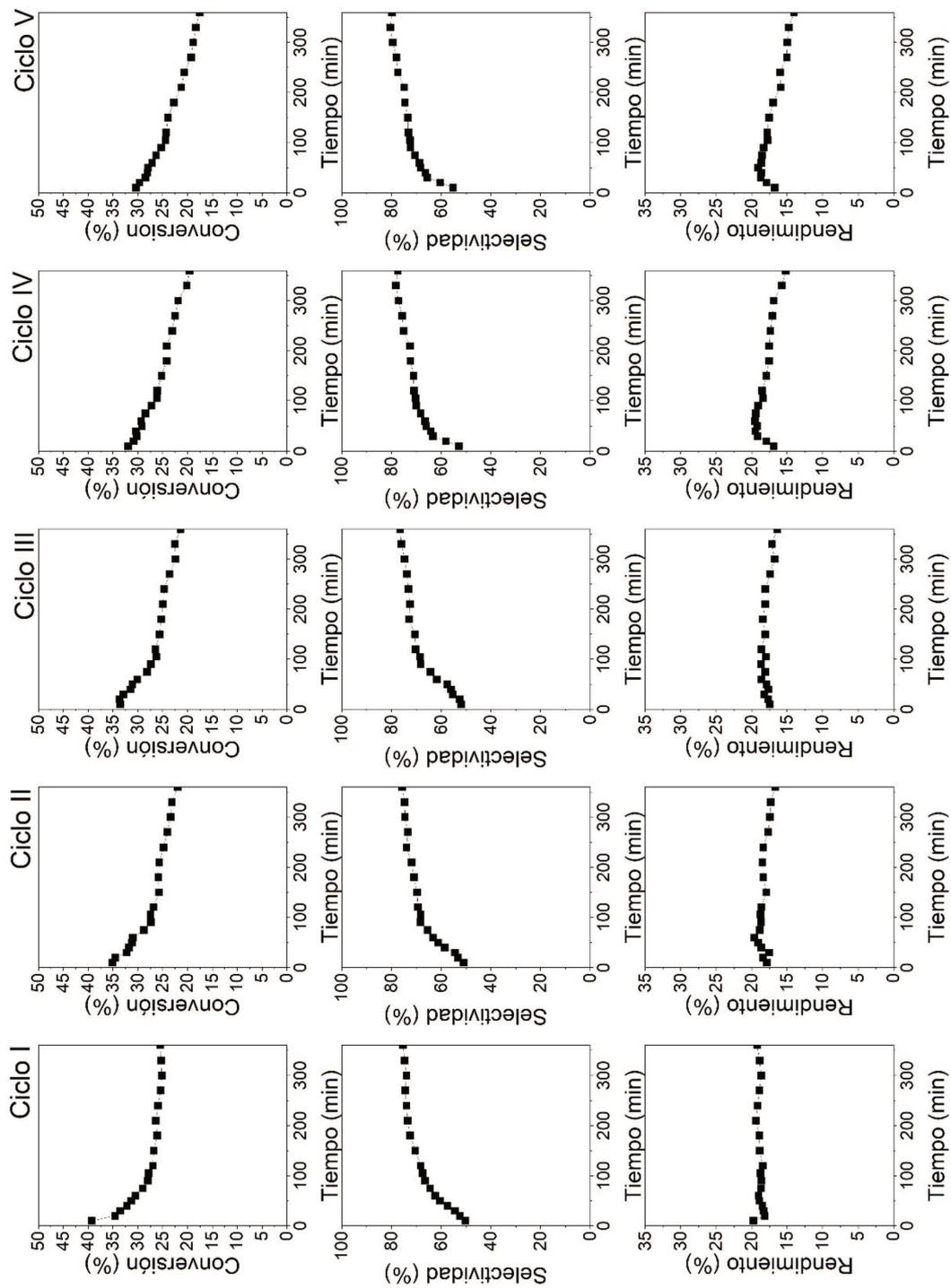


Figura 7.2. Conversión, selectividad y rendimiento en la deshidrogenación de n-butano en los cinco ciclos de reacción para el catalizador 0,3Pt/CNP.

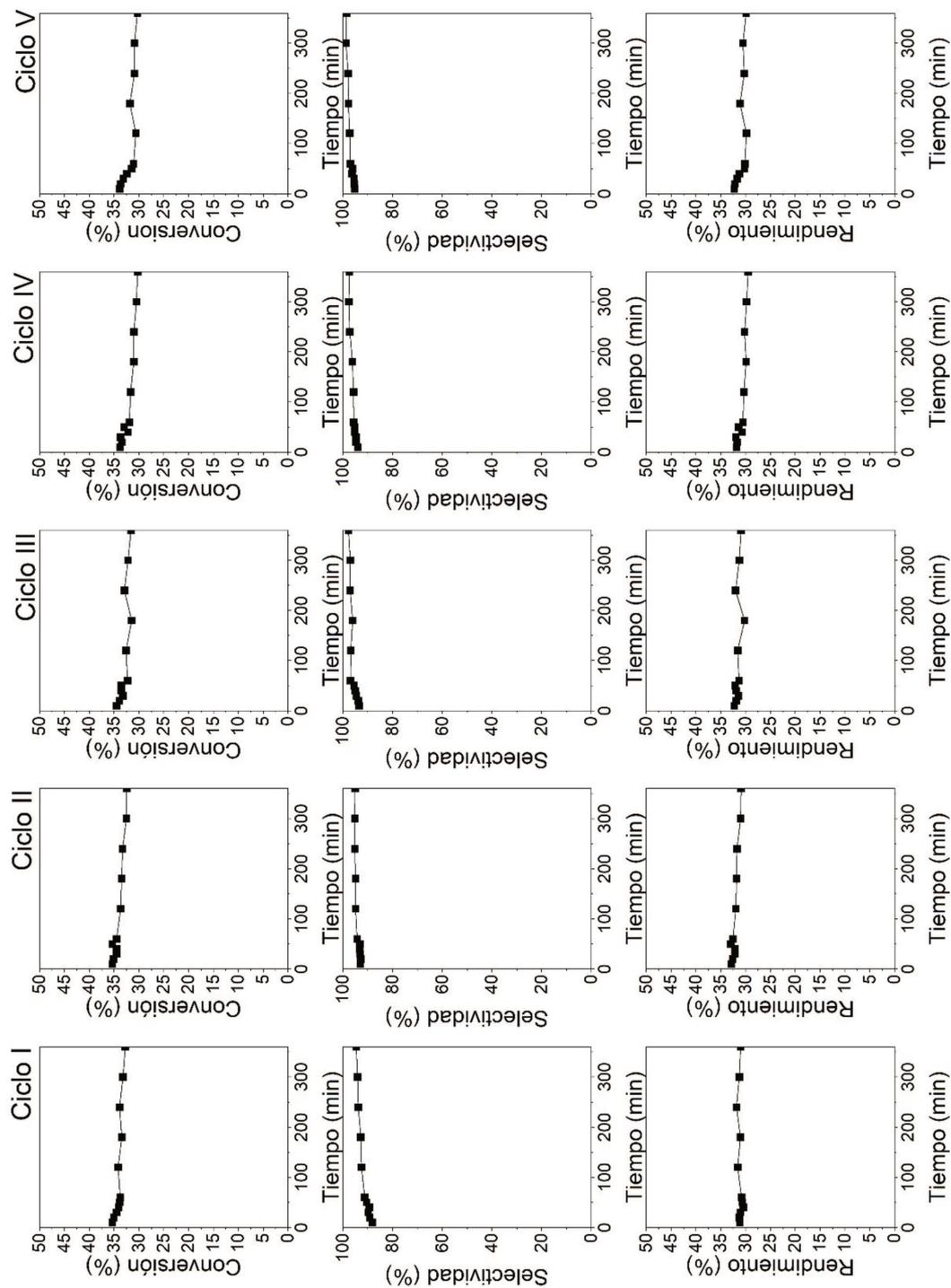


Figura 7.3. Conversión, selectividad y rendimiento en la deshidrogenación de n-butano en los cinco ciclos de reacción para el catalizador $0,3Pt0,074Ge0,176In/CNP$.

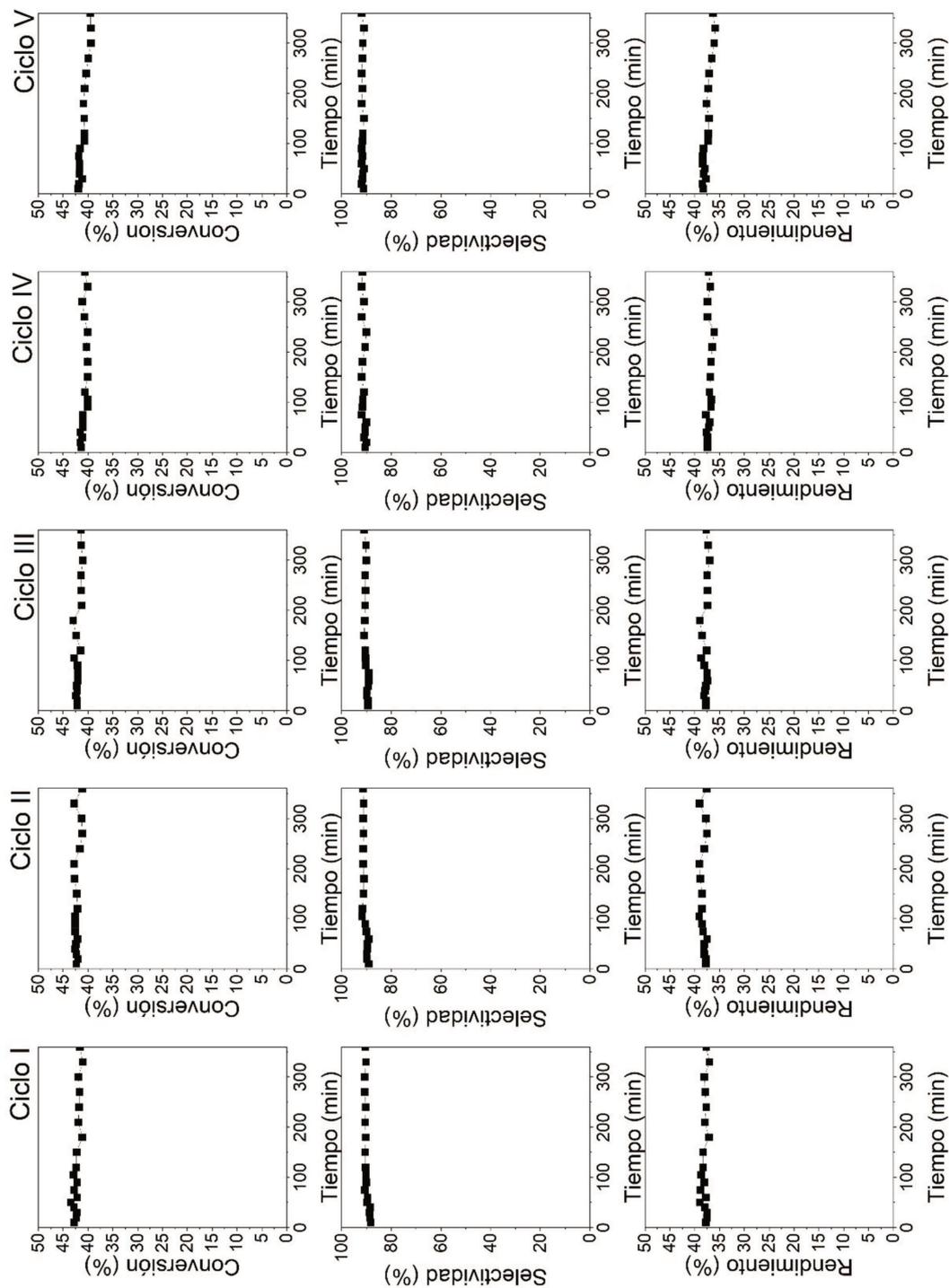


Figura 7.4. Conversión, selectividad y rendimiento en la deshidrogenación de n-butano en los cinco ciclos de reacción para el catalizador 0,5Pt0,123Ge0,256In/CNP.

7.5. Discusión de resultados

Debido a las características termodinámicas de este proceso, a altas temperaturas adquieren importancia las transformaciones irreversibles de reacciones indeseadas como la formación de coque, que puede ser elevada afectando el desempeño y estabilidad de los catalizadores. A pesar que en capítulos anteriores se demostró que los catalizadores a base de carbón presentan una velocidad de formación de coque menor que catalizadores análogos convencionales soportados sobre óxidos metálicos, la desactivación de los catalizadores por efecto de depósitos carbonosos es un fenómeno inevitable por lo que es necesario desarrollar procedimientos de regeneración de los catalizadores. El principal efecto causado por la formación de coque es el bloqueo físico de la superficie catalítica que es llamado “*fouling*” [9].

Los depósitos de carbón pueden eliminarse mediante gasificación con O_2 , O_3 , H_2O , CO_2 y H_2 . La temperatura necesaria para gasificar estos depósitos a una velocidad razonable varía según el tipo de gas, la estructura y reactividad del coque, y la actividad del catalizador. Las velocidades de gasificación del coque se aceleran considerablemente con los mismos catalizadores metálicos u óxidos metálicos sobre los que se encuentra depositado. Por ejemplo, la eliminación de coque catalizada por metal con H_2 o H_2O puede ocurrir a temperaturas de 400 °C [10]; el carbono β depositado en la metanización puede eliminarse con H_2 a 400-450 °C y con oxígeno a 300 °C [11]. Sin embargo, la gasificación de especies de coque más gráficas o menos reactivos en H_2 o H_2O puede requerir temperaturas de hasta 700-900 °C, condiciones que resultan en la sinterización del catalizador [12].

Dado que la eliminación catalizada de coque con oxígeno puede llevarse a cabo a temperaturas moderadas (por ejemplo, 400-600 °C), los procesos industriales suelen regenerar los catalizadores desactivados por coque en aire. De hecho, la regeneración de aire se utiliza para eliminar el coque de los catalizadores en el craqueo catalítico [13], los procesos de hidrotratamiento [14] y el reformado catalítico [15].

Uno de los problemas clave en la regeneración con oxígeno es evitar puntos calientes o sobretemperaturas que podrían desactivar aún más el catalizador. El proceso de combustión se controla típicamente alimentando inicialmente bajas concentraciones de aire y aumentando la concentración de oxígeno a medida que aumenta la conversión de carbono; el nitrógeno gaseoso puede utilizarse como diluyente en pruebas a escala de laboratorio, mientras que el vapor se utiliza como diluyente en operaciones de planta a gran escala [12].

A partir de los resultados obtenidos, se puede afirmar que el procedimiento de regeneración desarrollado en esta investigación constituye una estrategia eficaz para la recuperación de

catalizadores soportados en materiales carbonosos, permitiendo restaurar completamente su actividad sin comprometer la integridad del soporte. A diferencia de los métodos convencionales que emplean temperaturas elevadas para remover depósitos de coque menos reactivos, el protocolo implementado aquí opera a temperaturas moderadas, lo que representa una ventaja significativa al minimizar el riesgo de sinterización del metal activo y, especialmente, la degradación del soporte carbonoso. Además de representar un ahorro energético durante el proceso de regeneración.

Los ensayos de ciclos de reacción-regeneración se realizaron para seguir la evolución de la actividad y selectividad a lo largo de ciclos sucesivos de reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo. De los catalizadores estudiados en este trabajo de investigación, se seleccionaron dos catalizadores trimetálicos que mostraron el mejor desempeño catalítico, además se incluyó un catalizador monometálico como comparación.

A partir de los resultados es posible determinar la capacidad de recuperación de la actividad entre las etapas iniciales del primer y quinto ciclo de reacción de la siguiente manera:

$$\Delta R = \frac{X_{0 \text{ 5to ciclo}}}{X_{0 \text{ 1er ciclo}}} 100$$

De esta manera, se calcula que para el catalizador 0,3Pt/CNP la capacidad de recuperación fue del 77,3%. Mientras que para los catalizadores 0,3Pt0,074Ge0,156In/CNP y 0,5Pt0,123Ge0,256In/CNP fueron de 95,8 y 98,1%, respectivamente. Indicando que la incorporación de Ge e In como metales promotores mejora considerablemente la regenerabilidad de los catalizadores.

El catalizador monometálico 0,3Pt/CNP presenta el peor comportamiento de los catalizadores estudiados en los ciclos sucesivos de reacción-regeneración. Esto estaría relacionado a la deposición de coque sobre el metal activo o en regiones próximas, como se evidenció en el perfil de TPO de este catalizador. Sin embargo, el comportamiento para este catalizador resultó mejor que aquellos reportados para catalizadores análogos soportados sobre óxidos metálicos. Cabe mencionar también que las nanopartículas de Pt formadas a baja carga tienen la menor cantidad de capas posibles debido a la alta dispersión metálica generada sobre los catalizadores monometálicos. Además, como fue mencionado en el Capítulo III, luego de la reacción de deshidrogenación, no habría un cambio del tamaño de partícula significativo según datos de TEM. Entonces, estas nanopartículas podrían formar diferentes estructuras con mayor cantidad de sitios hidrogenolíticos durante los ciclos de reacción-regeneración las cuales perjudicarían el comportamiento catalítico, aunque en menor proporción que para los catalizadores soportados sobre óxidos metálicos [16].

Por otro lado, es importante mencionar que las nanopartículas formadas con el 0,5% de Pt con similar tamaño de partícula tienen mayor cristalinidad por lo que serían más resistentes a cambios morfológicos. En este sentido es importante mencionar que como prueba adicional se realizó una reacción de 24 h utilizando catalizadores monometálicos de 0,5% de Pt soportados en nanotubos de carbono y alúmina. En estas pruebas se encontró que el catalizador $0,5\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se desactiva completamente luego del tiempo de reacción alcanzando valores despreciables de conversión. Mientras que el catalizador $0,5\text{Pt}/\text{CNP}$ disminuyó solo el 50% de su conversión inicial, indicando de esta manera que los catalizadores soportados en nanotubos de carbono no requieren de regeneraciones tan frecuentes como los catalizadores en soportes convencionales como la alúmina.

Como fue mencionado antes a partir de los resultados de TPO, el coque formado sobre catalizadores soportados sobre carbón es menos estructurado o más desordenado o alifático que el generado sobre catalizadores soportados sobre óxidos metálicos, el cual es más ordenado o grafitico. Estos resultados están en concordancia con aquellos mencionados en el Capítulo III respecto de la caracterización por espectroscopía Raman después del periodo de reacción (2h) para los catalizadores monometálicos soportados sobre nanotubos de carbono y alúmina. Esos resultados de caracterización revelaron que la naturaleza del coque formado sobre catalizadores soportados sobre alúmina era grafitica, mientras que para catalizadores soportados sobre CNP el coque formado era más desordenado o alifático. Entonces, estos resultados en ciclos de reacción-regeneración también demuestran que el coque formado en más largos tiempos de reacción sobre catalizadores soportados sobre CNP también sería desordenado o poco grafitico a diferencia del coque encontrado para típicos catalizadores soportados sobre óxidos metálicos, los cuales parecen tornarse cada vez más grafiticos con el tiempo de reacción [17].

Los catalizadores trimetálicos soportados en nanotubos de carbono muestran un desempeño superior en la deshidrogenación de n-butano, especialmente bajo condiciones de ciclos de reacción y regeneración, debido a un conjunto de efectos sinérgicos entre los metales promotores (In y Ge) y el Pt en la fase metálica activa. En primer lugar, la incorporación de In y Ge promueve una mayor dilución electrónica y estructural de los sitios de Pt, lo que modifica favorablemente la geometría y la densidad electrónica de los sitios activos. Esta dilución da lugar a sitios de Pt más aislados o con coordinación limitada, lo cual es beneficioso para favorecer la reacción de deshidrogenación e inhibir rutas indeseadas como la hidrogenólisis, que requiere conjuntos o ensamblajes contiguos de átomos de Pt. Estos sitios diluidos también reducen la tendencia a la formación de coque, principal causa de desactivación del catalizador durante los ciclos. Adicionalmente, la mayor densidad electrónica de los átomos de Pt, contribuye también a la disminución de la hidrogenólisis como también de la formación de

coque. Así, estos efectos están directamente relacionado con la mayor facilidad de desorción de las olefinas formadas de los átomos de Pt, evitando reacciones sucesivas de deshidrogenación que dan lugar a los precursores de coque [18,19].

En resumen, el mejor comportamiento de los catalizadores trimetálicos soportados sobre CNP se explica por la combinación optimizada de efectos electrónicos, estructurales y de dispersión metálica, que favorecen la deshidrogenación selectiva, minimizan la formación de subproductos y mejoran la estabilidad del sistema catalítico durante los ciclos de reacción-regeneración. Además, en comparación a los catalizadores análogos tradicionales soportados sobre óxidos metálicos, se puede concluir que al cambiar tanto la naturaleza del soporte (material de óxido por material de carbono) como de la fase metálica (al agregar Ge e In) se modifican no solo las propiedades catalíticas sino además la velocidad de desactivación, la naturaleza y localización del carbón, y con ello la estabilidad de la fase metálica en mayores periodos de reacción.

7.6. Conclusiones

Los catalizadores ensayados, soportados en nanotubos de carbono purificados (CNP), demostraron una elevada selectividad hacia butenos durante los ciclos de reacción-regeneración, con diferencias notables en cuanto a la estabilidad y regenerabilidad asociadas a su composición metálica. Los catalizadores trimetálicos con Ge e In evidenciaron una desactivación significativamente menor respecto del sistema monometálico, manteniendo altos niveles de conversión y permitiendo una recuperación de actividad superior al 95% tras cinco ciclos.

La adición de Ge e In disminuyó la tendencia a la formación de coque, permitiendo la regeneración completa del catalizador a temperaturas más bajas (150–200 °C), en comparación con tratamientos típicos de regeneración de catalizadores convencionales que requieren condiciones mucho más severas. Esta capacidad de regenerarse a temperaturas moderadas minimiza el riesgo de degradación del soporte carbonoso, extendiendo la vida útil del sistema y reduciendo los requerimientos energéticos del proceso.

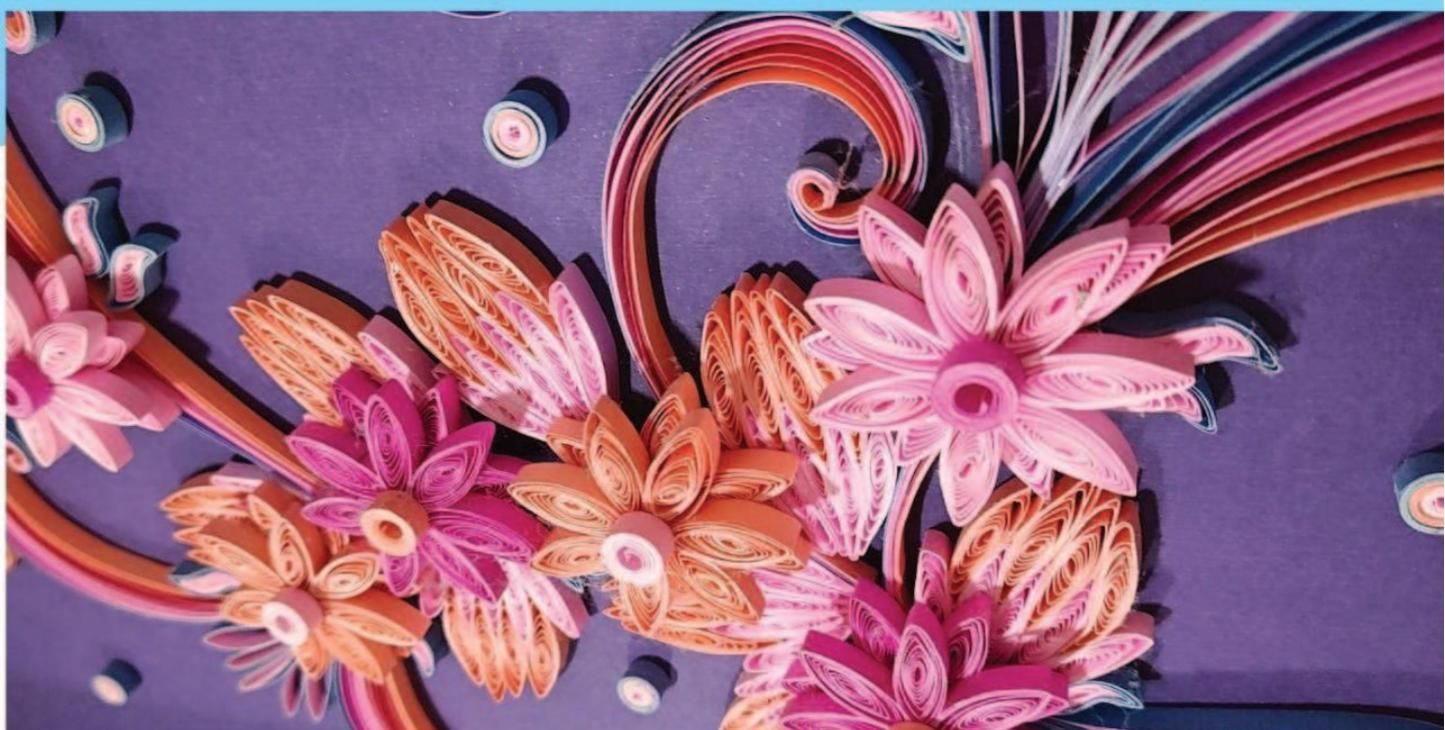
Estos resultados destacan el potencial de los catalizadores trimetálicos basados en Pt, Ge e In soportados en CNP como sistemas eficientes y durables para la deshidrogenación de n-butano, ofreciendo una vía prometedora para aplicaciones industriales que requieren operaciones cíclicas con regeneración periódica.

7.7. Bibliografías

- [1] H.S. Cerqueira, C. Sievers, G. Joly, P. Magnoux, J.A. Lercher, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 2069–2077.
- [2] H.S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, M. Guisnet, *Microporous and Mesoporous Materials* 38 (2000) 197–205.
- [3] M. Guisnet, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182–183 (2002) 367–382.
- [4] J.I. Villegas, N. Kumar, T. Heikkilä, A. Smiešková, P. Hudec, T. Salmi, D.Yu. Murzin, *Applied Catalysis A: General* 284 (2005) 223–230.
- [5] S. Van Donk, J.H. Bitter, K.P. De Jong, *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 97–116.
- [6] J. Villegas, N. Kumar, T. Heikkilä, V. Lehto, T. Salmi, D. Murzin, *Chemical Engineering Journal* 120 (2006) 83–89.
- [7] A.D. Ballarini, P. Zgolicz, I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 83–91.
- [8] C. Sun, J. Luo, M. Cao, P. Zheng, G. Li, J. Bu, Z. Cao, S. Chen, X. Xie, *Journal of Energy Chemistry* 27 (2018) 311–318.
- [9] C.H. Bartholomew, *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 17–60.
- [10] J.L. Figueiredo, in: J.L. Figueiredo (Ed.), *Progress in Catalyst Deactivation*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1982, pp. 45–63.
- [11] C.H. Bartholomew, *Catalysis Reviews* 24 (1982) 67–112.
- [12] M. Argyle, C. Bartholomew, *Catalysts* 5 (2015) 145–269.
- [13] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, 1995.
- [14] C.H. Bartholomew, R.J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 1st ed., Wiley, 2005.
- [15] J.L. Figueiredo, *Progress in Catalyst Deactivation: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Catalyst Deactivation*, Algarve, Portugal, May 18-29, 1981, Springer, Dordrecht, 1982.
- [16] S.R. de Miguel, S.A. Bocanegra, I.M.J. Vilella, A. Guerrero-Ruiz, O.A. Scelza, *Catal Lett* 119 (2007) 5–15.
- [17] A. Iglesias-Juez, A.M. Beale, K. Maaijen, T.C. Weng, P. Glatzel, B.M. Weckhuysen, *Journal of Catalysis* 276 (2010) 268–279.
- [18] Q. Zhu, G. Wang, H. Zhang, X. Zhu, C. Li, *Applied Catalysis A: General* 566 (2018) 113–120.
- [19] H. Lieske, A. Sárkány, J. Völter, *Applied Catalysis* 30 (1987) 69–80.

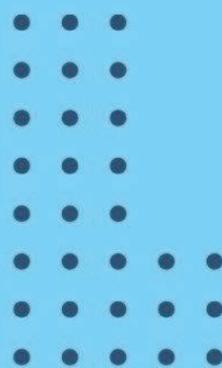
Jardín I
Filigrana
50x70 cm
2023

Gustavo Ramos



CAPÍTULO VIII

**Evaluación de
catalizadores en la
deshidrogenación de
n-decano**



Capítulo VIII: Evaluación de catalizadores en la deshidrogenación de n-decano.

RESUMEN

En este capítulo se evaluó la conversión de n-decano y la selectividad hacia α -olefinas en catalizadores de Pt soportados en nanotubos de carbono y carbón Vulcan. Los resultados muestran que los catalizadores preparados son más selectivos que los atalizadores soportados en materiales convencionales de óxidos metálicos. Los catalizadores soportados en CNP presentan mayor conversión y una selectividad superior hacia α -olefinas en comparación con los de CV. La adición de metales promotores como Ge, In y Sn mejoró tanto la conversión como la selectividad a 1-deceno, al tiempo que redujo la formación de productos no deseados. Entre los catalizadores evaluados, los bimetálicos 0,3Pt0,176In/CNP y 0,3Pt0,1Sn/CV presentaron los mejores desempeños, destacándose por su mayor conversión y rendimiento a α -olefinas, así como por su menor grado de desactivación.

8.1. Introducción

Las monoolefinas lineales de cadena larga se utilizan como materia prima en la fabricación de alcoholes superiores y alquilbencenosulfonatos, que son necesarios en la producción de una amplia variedad de productos químicos de alta demanda. Los más importantes son los surfactantes fácilmente biodegradables y los detergentes sintéticos [1–3]. Así como fue mencionado en el Capítulo I, la deshidrogenación selectiva de parafinas de cadena larga a su correspondiente olefina se puede llevar a cabo también utilizando metales del grupo X, como el Pt. Sin embargo, así la deshidrogenación de parafinas livianas, esta reacción está siempre acompañada de reacciones colaterales. A temperaturas de aproximadamente 450-500 °C, las parafinas de mayor peso molecular experimentan un complejo conjunto de transformaciones. Los productos de estas reacciones pueden contener no solo las monoolefinas deseadas, sino también los productos de la isomerización y el craqueo de las parafinas iniciales, así como dienos e hidrocarburos aromáticos. Por lo tanto, si bien para lograr una alta selectividad en la deshidrogenación de parafinas C_4 y C_5 se requiere principalmente la supresión de las reacciones de isomerización y craqueo, en la deshidrogenación de parafinas pesadas es necesario además prevenir las reacciones consecutivas de deshidrogenación y deshidrociclación de las monoolefinas [4], además de la formación de coque que desactiva el catalizador.

El soporte más común para los catalizadores de deshidrogenación de parafinas pesadas es la alúmina. Sin embargo, se han publicado investigaciones sobre el uso de zeolitas, sílice, y espinelas [5–7]. La selección de un soporte está guiada por la necesidad de minimizar el número de sitios ácidos que catalizan las reacciones que ocurren a través de un mecanismo de carbocatión. En relación al soporte, es importante mencionar que hasta el momento no se

ha encontrado bibliografía que mencione el uso de catalizadores que utilicen materiales de carbono como soporte para la deshidrogenación directa no-oxidativa de parafinas de cadena larga.

Hasta este punto, los catalizadores basados en platino (Pt) soportados en materiales carbonosos han demostrado ser eficientes en la deshidrogenación de n-butano, proporcionando alta actividad y selectividad. Así como en al deshidrogenación de parafinas livianas, en al deshidrogenación de parafinas de cadena larga, es de suma importancia el agregado de modificadores o promotores metálicos que tienen influencia sobre la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador [7,8]. Además, la elección del soporte es un factor determinante en el desempeño catalítico, ya que influye en la dispersión del metal activo, la estabilidad térmica y la resistencia a la formación de coque.

Los catalizadores estudiados en esta Tesis con el uso de materiales de carbono como soporte han demostrado ser promisorios en cuanto a las características desarrolladas de las fases metálicas activas. En este capítulo, se evaluó la conversión de n-decano y la selectividad hacia α -olefinas utilizando catalizadores soportados en nanotubos de carbono purificados (CNP) y carbón Vulcan (CV). Se analizaron las tendencias de conversión y selectividad a lo largo del tiempo de reacción, comparando el desempeño de los diferentes sistemas catalíticos y evaluando su estabilidad operativa en condiciones de reacción. Se seleccionaron catalizadores monometálicos y las combinaciones de catalizadores bimetálicos que mostraron mejores comportamientos catalíticos.

8.2. Muestras utilizadas

En la Tabla 8.1 y Tabla 8.2 se resumen los soportes y catalizadores usados en esta sección del trabajo de investigación. Los métodos de preparación fueron descritos en el Capítulo II:

Tabla 8.1. Soportes usados en la evaluación de la deshidrogenación de n-decano.

Soporte	Descripción
CNP	Nanotubos de carbón purificados
CV	Carbón vulcan

Tabla 8.2. Catalizadores usados en la evaluación de la deshidrogenación de n-decano.

Catalizadores	Método de preparación
0,3Pt/CNP	Impregnación convencional
0,3Pt0,074Ge/CNP	
0,3Pt0,176In/CNP	
0,3Pt/CV	
0,3Pt0,06Sn/CV	
0,3Pt0,176In/CV	

8.3. Deshidrogenación de n-decano en reactor de flujo continuo

Los catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre CNP y CV fueron evaluados en la reacción de deshidrogenación de n-decano. Se utilizó un equipo de flujo continuo. El equipo y las condiciones de reacción se describieron en el Capítulo II Sección 2.7. Además, la caracterización de los catalizadores se describió en los Capítulos III y IV.

Es importante mencionar que se identificaron cinco grupos de compuestos de acuerdo al orden de retención de la columna cromatográfica:

1. Parafinas livianas de C_5 a C_9 debido a reacciones de craqueo, [$<C_{10}$];
2. n-decano (usado como señal de referencia), [$n-C_{10}$];
3. 1-deceno o α -monoolefinas de C_{10} , [$1-C_{10}^=$];
4. Otras monoolefinas (isómeros posicionales) y diolefinas conjugadas, y no conjugadas, n-dienos, n-trienos, [$C_{10}^=$], se excluye el 1-deceno;
5. Cadenas no lineales (cadenas ramificadas isoparafinas, isoolefinas, productos de ciclización, aromáticos, alquil aromáticos, entre otros), [$i-c C_{10}$].

Es importante señalar que en todos los casos se calculó el rendimiento de productos líquidos ($<C_5$) a través de un balance de materia a partir del caudal de entrada de reactivos y la cantidad de muestra recogida a la salida y se encontró que el mismo estuvo por encima del 97-98%.

A continuación se analizan los resultados de conversión, selectividad y rendimiento a olefinas. En la Figura 8.1 se muestra la conversión de n-decano y selectividad a 1-deceno [$1-C_{10}^=$] en función del tiempo para los catalizadores estudiados, también se muestra en la Tabla 8.3 los resultados de conversión (X), selectividad a cada grupo de compuestos (S), rendimiento (Y) y parámetros de desactivación (ΔX). El parámetro ΔX considera la desactivación catalítica a través del tiempo de reacción, y se definió como $\Delta X = 100 * (X_0 - X_f)/X_0$, siendo X_0 y X_f los valores de conversión inicial y final, respectivamente.

En cuanto a los catalizadores monometálicos, el catalizador 0,3Pt/CV alcanza un valor de conversión inicial ligeramente mayor que el catalizador 0,3Pt/CNP. Sin embargo, ambos catalizadores alcanzan valores de selectividad a 1-deceno similares, siendo ligeramente superior en el catalizador 0,3Pt/CNP. El catalizador 0,3Pt/CV presenta mayor selectividad inicial a productos de hidrogenólisis o craqueo (10,5 %) que el catalizador 0,3Pt/CNP el cual mostró una selectividad del 6,7 %. Además, a pesar de que ambos catalizadores muestran selectividades similares a 1-deceno, el catalizador 0,3Pt/CV exhibió menor selectividad inicial a otras olefinas ($C_{10}^=$) pero mayor selectividad a productos ramificados o cíclicos (i-c $C_{10}^=$). Sin embargo, es importante notar que estos resultados tanto de conversión como de selectividad a 1-deceno para ambos catalizadores monometálicos muestran valores mayores que los reportados en la literatura para catalizadores monometálicos soportados en materiales de óxidos metálicos convencionales [9]. En este sentido, por ejemplo, han sido reportados valores de conversión de alrededor de 10% o menos, para catalizadores análogos de Pt soportados en alúmina en polvo, alúmina soportada en catalizadores estructurados y espinelas de Zn. Por otro lado, los valores de caída de actividad (ΔX) para ambos catalizadores, si bien mayores a los correspondientes encontrados en parafinas livianas, también se encuentran en el mismo orden que los valores encontrados para catalizadores monometálicos preparados sobre óxidos metálicos tradicionales [10].

Como era de esperarse, los catalizadores bimetálicos presentan un mejor desempeño catalítico aumentando tanto la conversión de n-decano como la selectividad a 1-deceno. Las mayores conversiones se obtuvieron con los catalizadores 0,3Pt0,176In/CNP y 0,3Pt0,06Sn/CV. Aunque el catalizador de 0,3Pt0,074Ge/CNP demostró un ligero aumento de la selectividad a [$<C_{10}$] al inicio de la reacción, para ambos soportes la adición de un promotor disminuye la selectividad a reacciones indeseadas de hidrogenólisis a lo largo del tiempo de reacción. Por otro lado, para catalizadores preparados sobre CV, la formación de otras olefinas disminuye más significativamente para el catalizador 0,3Pt0,01Sn/CV, mientras que para los catalizadores bimetálicos soportados sobre CNP, la selectividad a [$C_{10}^=$] parece aumentar a lo largo del tiempo de reacción. Por su parte la selectividad a [i-c C_{10}] (productos ramificados y cíclicos) tiende a disminuir a lo largo del tiempo de reacción para todos los catalizadores bimetálicos en comparación con los correspondientes monometálicos. Para los catalizadores bimetálicos también es importante notar que estos resultados de actividad muestran valores mayores que los reportados en la literatura para catalizadores en soportes convencionales (Al_2O_3) [5,10]. Además, en general los catalizadores bimetálicos desactivan menos que los análogos correspondientes catalizadores monometálicos

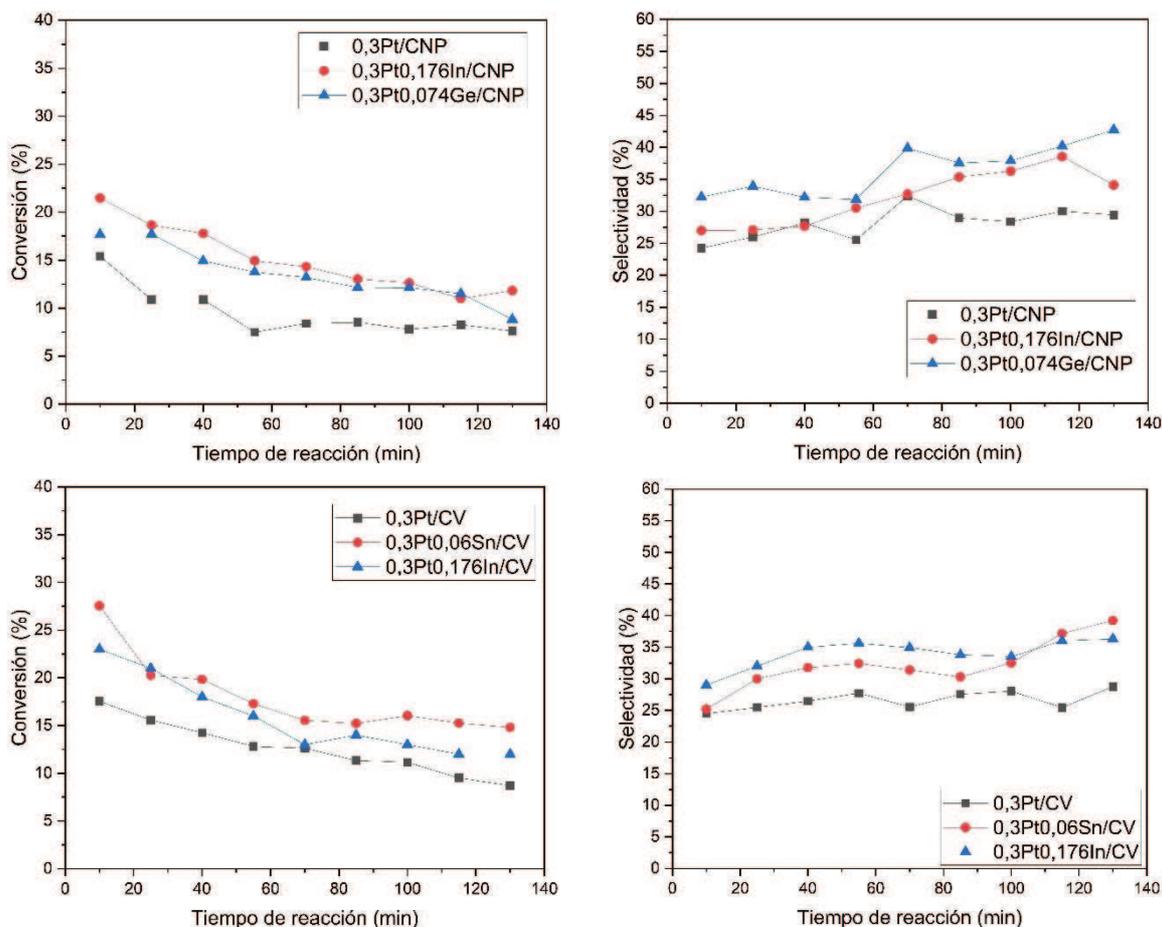


Figura 8.1. Conversión de n-decano y selectividad a 1-deceno para los catalizadores soportados en CNP y CV en la reacción de deshidrogenación de n-decano

Tabla 8.3. Conversión, selectividad, rendimiento y parámetro de desactivación para los catalizadores estudiados en la deshidrogenación de n-decano en flujo continuo.

Catalizador	ΔX	X_0	X_f	Selectividad								Y_0	Y_f
				$<C_{10}$		$1-C_{10}^-$		C_{10}^-		$i-c C_{10}$			
				S_0	S_f	S_0	S_f	S_0	S_f	S_0	S_f		
0,3Pt/CNP	50,6	15,4	7,6	6,7	4,7	24,2	29,4	30,1	25,6	37,6	35,8	37,3	22,3
0,3Pt0,074Ge/CNP	50,2	17,7	8,8	8,5	3,4	32,2	29,7	28,3	35,7	30,6	30,6	56,9	37,6
0,3Pt0,176In/CNP	45,1	21,5	11,8	6,4	3,0	27,0	34,1	25,8	30,0	40,4	32,5	58,0	40,2
0,3Pt/CV	50,3	17,5	8,7	10,5	5,6	24,5	28,8	16,1	30,0	48,7	34,9	42,9	25,1
0,3Pt0,1Sn/CV	46,2	27,5	14,8	8,9	4,3	25,2	39,2	15,6	25,2	50,1	30,0	69,3	58,0
0,3Pt0,176In/CV	48,5	23,1	11,9	7,6	4,1	28,9	36,3	16,1	28,5	47,4	31,1	66,8	43,2

8.4. Discusión de resultados

En comparación con los alcanos livianos, los alcanos de cadena larga serán más reactivos (debido a la presencia de más enlaces C-C) y su reactividad podría ser considerablemente diferente. Más importante aún, deben considerarse las reacciones secundarias como la isomerización esquelética de parafinas, la ciclización, y aromatización que no son problemas tan importantes para los alcanos livianos [9,11]. La temperatura requerida para la deshidrogenación de alcanos a alquenos disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena. Por lo tanto, es posible realizar la deshidrogenación de alcanos de cadena larga a una temperatura relativamente baja en comparación con los alcanos livianos, por esta razón la reacción se llevó a cabo a 460 °C a diferencia de la reacción de n-butano a 530 °C. Así como fue mencionado en los Capítulos I y II, el esquema reaccionante de parafinas livianas es bastante sencillo, pero aumenta considerablemente su complejidad al aumentar el número de átomos de C en la parafina de partida. La reacción objetivo (formación de monoolefina a partir de la deshidrogenación de parafinas) es catalizada por sitios metálicos, mientras que las reacciones secundarias ocurren tanto en los sitios metálicos como en el soporte. Además, la deshidrogenación de parafinas como fue mencionado anteriormente, es una reacción insensible a la estructura, mientras que las reacciones secundarias son sensibles a la estructura, requieren un conjunto particular de átomos de metal.

El 1-deceno es el producto deseado en la deshidrogenación del n-decano. El producto líquido de la reacción representa la fracción mayoritaria y el resto es gas. Se estima que la fracción de gas está conformada por hidrógeno al 99,8 % en peso y el resto son parafinas livianas de C₁-C₄. La cantidad de parafinas livianas (C₅₊) en el producto líquido es de alrededor del 2 % al 2,5 %, las cuales se forman por craqueo. Además, como se mencionó antes, todos los productos de la deshidrogenación del n-decano (olefinas) pueden craquearse para formar parafinas livianas [12].

En cuanto a los catalizadores monometálicos, estos presentan menor actividad que los catalizadores bimetálicos, pero a su vez mayores conversiones que las reportadas para catalizadores análogos soportados sobre materiales de óxidos metálicos. Los resultados de deshidrogenación de n-butano por pulsos (Sección 3.5, Capítulo III) mostraron que los catalizadores monometálicos soportados sobre carbones tenían una actividad similar o ligeramente mayor en los primeros instantes de la reacción en comparación a los resultados obtenidos en flujo continuo. Además, los catalizadores mostraron una selectividad a butenos inferior en los primeros pulsos de la reacción pero valores similares a aquellos obtenidos al inicio de las experiencias en flujo continuo luego de 4 o 5 pulsos. En contraposición, los catalizadores soportados sobre óxidos metálicos mostraron una muy alta actividad en los

primeros pulsos de la reacción, la cual era puramente debido a hidrogenólisis y deposición de carbón, puesto que, la selectividad a butenos fue prácticamente despreciable en los primeros instantes de la reacción. Estos resultados coinciden con aquellos reportados para catalizadores análogos soportados sobre óxidos metálicos [13]. Además, también fue reportado que la mayor cantidad de coque se deposita en los primeros 10 min de la reacción (aproximadamente el 70%) respecto del que se obtienen al final de la reacción [14]. Cabe mencionar, que a diferencia de los catalizadores soportados en óxidos metálicos, para los catalizadores sobre carbones estudiados en esta Tesis, se dedujo que a partir de los resultados obtenidos de las experiencias de pulsos, que el carbón se deposita gradualmente a lo largo del tiempo de reacción. Por otro lado, a partir de los resultados de TOF encontrados en las experiencias de reacciones test de la fase metálica para los catalizadores monometálicos (Sección 3.3.11, Capítulo 3) también fue señalado que a pesar de la similitud en el tamaño de partícula entre catalizadores monometálicos soportados sobre carbones y materiales de óxidos metálicos, habría diferencias o efectos estructurales diferentes entre estos catalizadores, apoyando esto la idea de que habría una mayor cantidad de sitios hidrogenolíticos activos en los catalizadores de óxidos metálicos.

También es importante señalar que el carbón se depositaría bloqueando sitios que favorecen las hidrogenólisis por lo cual se vería favorecida la selectividad deshidrogenante, pero también se produciría una fuerte caída en la actividad. Entonces, estos resultados explicarían por un lado la mayor actividad en la deshidrogenación de n-decano encontrada para catalizadores soportados sobre carbones respecto de aquellos reportados para catalizadores soportados sobre óxidos metálicos, puesto que estos últimos tendrían una mayor cantidad de sitios hidrogenolíticos, producirían mayor cantidad de coque en los inicios de la reacción, lo cual produciría a su vez una fuerte caída de la actividad. Sin embargo, las selectividades a 1-deceno para los catalizadores monometálicos soportados sobre carbones parecen estar en el mismo rango que aquellos reportados sobre óxidos metálicos [5]. Esto puede también explicarse por la gran deposición de carbón que bloquean sitios hidrogenolíticos en catalizadores soportados sobre óxidos metálicos, como se mencionó antes, mientras que en catalizadores soportados sobre carbones la mayor densidad electrónica en los átomos y ensambles de Pt (la cual desfavorece la actividad en los sitios hidrogenolíticos) hallada según reacciones test parecería ser el factor determinante. Además, debería ser mencionado que las parafinas livianas obtenidas por reacciones de ruptura de enlaces C-C pueden producirse por dos vías: ácida (craqueo de parafinas y olefinas, por los sitios ácidos del soporte) o metálica (hidrogenólisis de parafinas, por los sitios activos de la fase metálica). No obstante, a diferencia de los catalizadores soportados sobre óxidos metálicos, en especial sobre alúmina la cual es ácida, habría una baja o nula participación de los soportes de carbón en

reacciones de craqueo, puesto que según los datos de caracterización por TPD, la mínima cantidad de los pocos grupos ácidos fuertes que pudieran estar en la superficie del soporte luego de la impregnación serían desorbidos a la temperatura de reducción del catalizador.

Así como fue mencionado anteriormente los catalizadores soportados sobre CNP muestran sitios activos con mayor densidad electrónica en comparación con los catalizadores soportados en CV. Este efecto se ve reflejado en la mayor selectividad hacia α -olefinas reportado para el catalizador 0,3Pt/CNP en comparación con 0,3Pt/CV. Además, el catalizador monometálico soportado en CV presenta mayor selectividad a productos de hidrogenólisis y de isomerización y ciclización. En este sentido, los resultados de TOF de reacciones test para los catalizadores monometálicos indican que el catalizador 0,3Pt/CV sería ligeramente más hidrogenolítico que el catalizador 0,3Pt/CNP. También, se ha reportado que sitios de platino deficiente de electrones [49] se consideran sitios activos en la deshidrociclización de parafina; esto explicaría entonces porque el catalizador 0,3Pt/CV con átomos de Pt con menor densidad electrónica que el catalizador 0,3Pt/CNP sería más activo a la deshidrociclización. Esta es también posiblemente la razón por la que los productos de la conversión de n-decano en el catalizador de platino/alúmina contienen una concentración notablemente mayor de dienos [15].

La adición de un segundo metal promotor, como era de esperarse, mejora significativamente la selectividad a α -monolefinas. De acuerdo a los resultados de caracterización de los catalizadores bimetálicos (Capítulo IV), la adición de un segundo metal provoca no solo una dilución de los átomos de Pt de la fase metálica superficial, sino también una fuerte interacción metal-soporte y formación de aleaciones, con la consiguiente modificación geométrica y electrónica de la misma. Por ende, es evidente que las diferentes fases químicas que formarían las aleaciones Pt-promotor jugarían un papel importante en la definición de la actividad y selectividad de los catalizadores. En este sentido, debería ser considerando tanto la densidad electrónica del Pt como el número de átomos coordinados al mismo [16–18]. En el Capítulo III a partir de los resultados de HR-TEM fue sugerido para cada promotor una fase química predominante para cada aleación Pt-promotor. En el caso del In, la fase química $PtIn_3$ se produce una mayor dilución de átomos de Pt que en las fases químicas Pt_3Ge y $PtSn$. En cuanto a la aleación formada con Ge (Pt_3Ge), a pesar de presentar una menor dilución, el catalizador 0,3Pt0,074Ge/CNP presenta la más baja conversión en relación a los otros catalizadores bimetálicos pero la más alta selectividad a 1-deceno. Esto podría estar relacionado con que la adición de Ge mejora la adsorción de hidrógeno, lo cual crea un impedimento en la activación simultánea de distintos enlaces C-H de la parafina y también en la readsorción de especies olefínicas. En consecuencia, se impiden las deshidrogenaciones sucesivas y también la formación de coque y se incrementa así la selectividad a monoolefinas

[19], aunque se disminuye también la actividad general del catalizador. La alta selectividad del catalizador de 0,3Pt0,06Sn/CV alcanzada al final de la reacción podría explicarse tanto por el hecho de que presenta una dilución de los átomos de Pt respecto del catalizador monometálico debido a la aleación formada, así como también por la deposición de coque durante el tiempo de reacción. Además, debería ser considerado un efecto por Sn que debilita la interacción di- σ_{CC} entre la fase metálica y los alquenos, sin embargo, no parece haber adsorción de hidrógeno por Sn [20,21].

Cabe destacar que la formación de gas se ve disminuida por la adición de promotores al Pt. En concordancia con este resultado, las selectividades a [$<C_{10}$] también disminuyeron para los catalizadores bimetalicos, siendo más significativa la disminución al final del periodo de reacción. Este efecto puede explicarse teniendo en cuenta que la adición de un segundo metal produce una inhibición de la capacidad hidrogenolítica de la fase metálica (según los resultados de la hidrogenólisis del ciclopentano). En lo concerniente a las selectividades a cadenas no lineales [i-c C_{10}], el cual incluye isoparafinas e isoolefinas productos de ciclización y aromáticos, se podría esperar cambios significativos si el soporte permitiría un mecanismo bifuncional, sin embargo como antes fue mencionado el soporte no tendría participación y mucho menos en los catalizadores bimetalicos, donde un porcentaje del promotor podría envenenar los sitios ácidos si los hubiere. En este sentido cabe mencionar que los productos de isomerización esquelética de parafinas, las cuales se llevan a cabo sobre los sitios ácidos del soporte y en menor medida sobre el metal, fueron despreciables. En lo concerniente a la aromatización (deshidrociclización) debe tenerse en cuenta que la misma puede llevarse a cabo a través de un mecanismo bifuncional en coexistencia con la aromatización sobre la función metálica exclusivamente. Entonces, es lógico pensar que la vía bifuncional donde las parafinas y olefinas producidas sobre el metal migran a la función ácida para su ciclización, será fuertemente inhibida por el agregado de promotores y por el escasa o nula participación del soporte de carbón. Entonces, los efectos del agregado de promotores sobre la aromatización deben ser analizados sobre el contexto de las modificaciones que pueda sufrir la fase metálica por la adición del promotor. La aromatización es una reacción más fácil que la hidrogenólisis llevada a cabo sobre los sitios metálicos. Entonces con la disminución de la hidrogenólisis en los catalizadores bimetalicos, podría esperarse un desplazamiento hacia la formación de productos secundarios como son los aromáticos. En este sentido, debe tenerse en cuenta que el agregado de un segundo metal al Pt podría conducir a un efecto promotor en la aromatización como fue reportado para el Sn en catalizadores de Pt soportados sobre alúmina [22]. Otros autores también encontraron que existe un contenido de Sn que maximiza la formación de aromáticos [23]. No obstante, para los catalizadores estudiados preparados sobre carbones, con respecto a la aromatización, se observa una disminución de la

selectividad al final del periodo de reacción al adicionar algún promotor. Entonces, estos resultados podrían ser explicados teniendo en cuenta que en los catalizadores preparados sobre carbones, los depósitos de carbón o coque se depositan gradualmente a lo largo del tiempo de reacción, a diferencia de los catalizadores tradicionales reportados sobre óxidos metálicos. Esto coincide con la disminución de hidrogenólisis, siendo esta disminución más significativa también al final de la reacción, donde más sitios hidrogenolíticos (ensambles de átomos de Pt) son bloqueados por depósitos de carbón o coque. Esto también contribuiría a la disminución de deshidrogenaciones sucesivas.

En conclusión, el rendimiento a α -monolefinas (definido como el producto entre la conversión y la selectividad a olefinas) se ve favorecido por la adición de promotores al Pt. La acción promotora en la deshidrogenación se debe a las modificaciones geométricas y electrónicas del Pt, las cuales producen la inhibición de otras reacciones competitivas (formación de gases y aromáticos). La modificación geométrica produciría la inhibición de reacciones colaterales de craqueo y/o hidrogenólisis. A causa de la modificación electrónica del Pt se alteraría la fuerza de interacción entre las olefinas y el sitio metálico, debilitándolo y, por lo tanto, reduciendo en general la formación de otras olefinas y precursores de coque.

8.5. Conclusiones

La evaluación de catalizadores de Pt soportados en CNP y CV para la deshidrogenación de n-decano permitió establecer diferencias significativas en el comportamiento catalítico según el tipo de soporte y la incorporación de promotores metálicos. Los catalizadores monometálicos soportados en CNP mostraron una mejor selectividad hacia α -olefinas, en particular hacia 1-deceno, en comparación con los soportados en CV. La adición de metales promotores como Ge, In y Sn mejoró tanto la conversión como la selectividad a 1-deceno, al tiempo que redujo la formación de productos no deseados. Entre los catalizadores evaluados, el catalizador 0,3Pt0,074Ge/CNP presentó la mayor selectividad a 1-deceno, sin embargo, 0,3Pt0,176In/CNP y 0,3Pt0,1Sn/CV presentaron los mejores desempeños, destacándose por su mayor conversión y rendimiento a α -olefinas, así como por su menor grado de desactivación. Este efecto se atribuye a la formación de aleaciones Pt-promotor que modifican favorablemente las propiedades electrónicas y estructurales del Pt, disminuyendo la adsorción fuerte de alquenos y la formación de coque. En este sentido, es de destacar el papel del soporte, ya que los carbones contribuirían a generar mayor densidad electrónica sobre la fase metálica como así también a la formación de aleaciones.

8.6. Bibliografía

- [1] P.N. Borutskii, E.G. Kozlova, N.M. Podkletnova, N.D. Gil'chenok, B.G. Sokolov, V.A. Zuev, A.A. Shatovkin, *Pet. Chem.* 47 (2007) 250–261.
- [2] N.R. Bursian, S.B. Kogan, *Russ. Chem. Rev.* 58 (1989) 272–285.
- [3] M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujadó, *Dehydrogenation and Oxydehydrogenation of Paraffins to Olefins*, 2001.
- [4] O.B. Belskaya, L.N. Stepanova, T.I. Gulyaeva, D.V. Golinskii, A.S. Belyi, V.A. Likholobov, *Kinet Catal* 56 (2015) 655–662.
- [5] A.D. Ballarini, S.R. De Miguel, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 467 (2013) 235–245.
- [6] Y.K. Hwang, D.-K. Kim, A.S. Mamman, S.-E. Park, J.-S. Chang, *Chemistry Letters* 36 (2007) 186–187.
- [7] D.T. Gokak, A.G. Basrur, D. Rajeswar, G.S. Rao, K.R. Krishnamurthy, *React Kinet Catal Lett* 59 (1996) 315–323.
- [8] J.A. Kocal, B.V. Vora, T. Imai, *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 295–301.
- [9] S. He, W. Bi, Y. Lai, X. Rong, X. Yang, C. Sun, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 38 (2010) 452–457.
- [10] W. Wei, Y. Sun, B. Zhong, *Chem. Commun.* (1999) 2499–2500.
- [11] H. Wan, N. Gong, L. Liu, *Sci. China Chem.* 65 (2022) 2163–2176.
- [12] G. Padmavathi, K.K. Chaudhuri, D. Rajeshwer, G. Sreenivasa Rao, K.R. Krishnamurthy, P.C. Trivedi, K.K. Hathi, N. Subramanyam, *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 4119–4129.
- [13] S.R. de Miguel, S.A. Bocanegra, I.M.J. Vilella, A. Guerrero-Ruiz, O.A. Scelza, *Catal Lett* 119 (2007) 5–15.
- [14] A.D. Ballarini, P. Zgolicz, I.M.J. Vilella, S.R. de Miguel, A.A. Castro, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 83–91.
- [15] O.B. Belskaya, T.I. Gulyaeva, V.P. Talsi, M.O. Kazakov, A.I. Nizovskii, A.V. Kalinkin, V.I. Bukhtiyarov, V.A. Likholobov, *Kinet Catal* 55 (2014) 786–792.
- [16] J.P. Stassi, P.D. Zgolicz, S.R. De Miguel, O.A. Scelza, *Journal of Catalysis* 306 (2013) 11–29.
- [17] J.P. Stassi, P.D. Zgolicz, V.I. Rodríguez, S.R. De Miguel, O.A. Scelza, *Applied Catalysis A: General* 497 (2015) 58–71.
- [18] A. Vázquez-Zavala, A. Ostoa-Montes, D. Acosta, A. Gómez-Cortés, *Applied Surface Science* 136 (1998) 62–72.
- [19] S. Rimaz, M. Kosari, L. Chen, S. Xi, A. Monzón, S. Kawi, A. Borgna, *Applied Catalysis A: General* 643 (2022) 118751.

- [20]E. Janin, M. Björkqvist, T.M. Grehk, M. Göthelid, C.-M. Pradier, U.O. Karlsson, A. Rosengren, *Applied Surface Science* 99 (1996) 371–378.
- [21]E. Janin, H. von Schenck, S. Ringler, J. Weissenrieder, T. Åkermark, M. Göthelid, *Journal of Catalysis* 215 (2003) 245–253.
- [22]H.D. Lanh, G. Lietz, H.S. Thoang, J. Völter, *React Kinet Catal Lett* 21 (1982) 429–432.
- [23]J. Margitfalvi, S. Szabó, F. Nagy, in: *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1986, pp. 373–409.



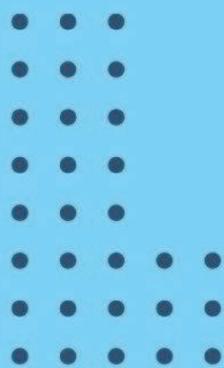
Mandala
Filigrana
50x50 cm
2023

Gustavo Ramos



CAPÍTULO IX

Conclusiones



Capítulo IX: Conclusiones.

9.1. Conclusiones generales

Este trabajo se centró en el diseño, caracterización y evaluación catalítica de formulaciones monometálicas, bimetálicas y trimetálica basados en platino y soportadas en materiales carbonosos, con el objetivo de optimizar la deshidrogenación directa no-oxidativa de hidrocarburos livianos y pesados. A lo largo de los distintos capítulos, se abordó la influencia del tipo de soporte, la incorporación de promotores metálicos y las modificaciones químicas de la superficie de los materiales de carbono sobre el desempeño catalítico en términos de conversión, selectividad, estabilidad y resistencia a la desactivación.

En primer lugar, se demostró que los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre materiales carbonosos (CNP y CV) presentan una mayor selectividad hacia olefinas que sus contrapartes análogas soportadas en materiales de óxidos metálicos. Este comportamiento fue atribuido a una mayor densidad electrónica en los sitios activos de Pt, lo que favorece la desorción de monolefinas y reduce la ocurrencia de reacciones consecutivas no deseadas. La mayor densidad de los sitios activos de Pt fue atribuida al típico efecto de donación de densidad electrónica por parte de los soportes de carbono nanoestructurado. Asimismo, se evidenció que la estructura y agrupación de los átomos de Pt en las nanopartículas del catalizador dependen no solo del tamaño de partícula generada, sino también de la carga metálica y del tipo de soporte utilizado. A pesar de que se encontró similares tamaños de partícula con cada carga de Pt utilizada para preparar las formulaciones catalíticas, habría diferente disponibilidad de sitios de Pt coordinativamente insaturados en las nanopartículas obtenidas para cada carga de Pt, ya que se obtendrían diferente número de capas de átomos en la estructura cristalina de acuerdo a la dispersión del metal y la carga de Pt. A su vez, los soportes juegan un rol clave en el aporte de sitios de anclaje para las partículas. Sobre el soporte CV las partículas quedarían más expuestas en la superficie y bordes de capas de grafeno, mientras que sobre el soporte CNP, las nanopartículas parecen estar embebidas en huecos de la superficie de los nanotubos, esto también influyendo en la morfología y disponibilidad de sitios de Pt coordinativamente insaturados.

La incorporación de promotores metálicos como Sn, In, Ga y Ge en sistemas bimetálicos y trimetálicos permitió mejorar notablemente la selectividad, estabilidad y rendimiento a olefinas. Estos efectos positivos se relacionaron con modificaciones electrónicas y geométricas en la fase metálica, que conducen a la formación de aleaciones Pt-promotor con diferentes fases químicas características y mayor densidad electrónica sobre los átomos de Pt y menor densidad de sitios reactivos hidrogenolíticos, todo lo cual conduce a una mejor

desorción de los productos deseados y una mayor selectividad a la reacción de deshidrogenación. En particular, se observó que el orden de impregnación y la naturaleza del promotor afectan la formación de fases específicas (como Pt-In), influyendo directamente sobre la eficiencia del proceso catalítico.

Por otro lado, se puso de manifiesto el papel que juega la funcionalización química de los soportes carbonosos y su interacción con el/los metales soportados. Los tratamientos con ácido nítrico y ácido cítrico generaron cambios en la interacción metal-soporte y en la accesibilidad a los sitios activos, afectando tanto la conversión como la selectividad de los catalizadores. En general, los grupos oxigenados introducidos al soporte por oxidación con ácido nítrico favorecieron la deshidrogenación selectiva a monolefinas, mientras que tratamientos con ácido cítrico comprometieron la actividad catalítica. Es de destacar que con ácido nítrico y sonicación se logra una distribución más homogénea de grupos funcionales oxigenados y con ello también una mejor distribución de nanopartículas bimetálicas selectivas a la deshidrogenación.

En cuanto a la estabilidad operativa de los catalizadores en tiempos prolongados de reacción, se logró desarrollar un procedimiento de regeneración catalítica que permita la eliminación del coque depositado en la fase metálica sin generar la descomposición del soporte carbonoso. Esto se pudo lograr porque el coque depositado en la fase metálica de los catalizadores preparados sobre carbón sería menos estructurado, menos grafitico y menos tóxico en relación al coque depositado sobre catalizadores análogos preparados sobre materiales de óxidos metálicos, pudiéndose así quemar a bajas temperaturas. Los catalizadores trimetálicos soportados en CNP mostraron menor desactivación, debido a la presencia de promotores como Ge e In. Esta mayor estabilidad se relaciona con la menor cantidad de coque menos estructurado generada durante la deshidrogenación en relación al catalizador monometálico.

Finalmente, en la deshidrogenación de parafinas pesadas, como el n-decano, se logró alcanzar una alta selectividad hacia α -olefinas, es decir hacia 1-deceno, mediante la incorporación de promotores adecuados. La selectividad alcanzada es comparable (pero aun mayor) a la selectividad alcanzada con típicos catalizadores industriales de óxidos metálicos. Los sistemas bimetálicos 0,3Pt0,176In/CNP y 0,3Pt0,1Sn/CV destacaron por su excelente rendimiento y menor desactivación, evidenciando que la elección racional de la composición metálica y el soporte es esencial para el diseño de catalizadores eficientes para este tipo de procesos.

En conjunto, este trabajo contribuye al entendimiento fundamental de las interacciones entre metal, promotor y soporte en catalizadores preparados sobre materiales nanoestructurados

de carbono, y ofrece lineamientos para el desarrollo de sistemas más selectivos, estables y regenerables para la deshidrogenación de hidrocarburos en condiciones industriales. Desde el punto de vista económico, la implementación de los procesos en una unidad industrial generaría un menor gasto energético al prolongar los el tiempo de reacción, reducir los ciclos de regeneración y aplicar el proceso de regeneración a baja temperatura.

9.2. Actividades futuras

A partir de los resultados obtenidos en esta investigación, se identifican varias líneas de estudio que pueden contribuir al desarrollo de catalizadores más eficientes y duraderos para la deshidrogenación de parafinas:

- a) Optimización de los ciclos de reacción-regeneración de los catalizadores: Se recomienda realizar estudios con periodos de reacción más prolongados con regeneraciones intermedias. Además, estudiar más a fondo posibles cambios estructurales causados por las condiciones de regeneración en la estabilidad del soporte y la estructura del metal, con el fin de minimizar la pérdida de actividad a lo largo de múltiples ciclos.
- b) Exploración de soportes carbonosos macroestructurados: estos soportes pueden presentar geometrías jerárquicas como esferas, panales o espumas, ofrecen ventajas significativas frente a los soportes tradicionales en polvo, como una mejor transferencia de masa y calor, menor caída de presión y mayor facilidad de manejo en reactores de lecho fijo. Se propone el uso de los materiales estudiados en esta Tesis como base para la generación de catalizadores macroestructurados.
- c) Estudios operacionales en condiciones industriales: Se recomienda ampliar los estudios a condiciones de operación más cercanas a las industriales, incluyendo pruebas a largo plazo y el uso de reactores de mayor escala para evaluar la viabilidad de los catalizadores en procesos comerciales partiendo de las condiciones estudiadas en esta investigación.
- d) Análisis de impacto ambiental y sostenibilidad: Es importante evaluar el impacto ambiental de los catalizadores desarrollados y su posible contribución a procesos más sostenibles, considerando aspectos como la eficiencia energética y la reducción de residuos en la producción de olefinas. Una ventaja destacada de los materiales carbonosos como soporte es la posibilidad de su combustión controlada para recuperar los metales nobles, lo cual facilita el reciclado de los catalizadores al final de su vida útil. Se propone, además, integrar este proceso con tecnologías de captura

y conversión de CO₂, orientadas a la generación de productos de valor agregado, lo que contribuiría a una estrategia más circular y sustentable.

Puesto que los catalizadores desarrollados en esta Tesis resultan novedosos y altamente promisorios para su uso industrial en la deshidrogenación directa no-oxidativa de parafinas, estas actividades futuras permitirán profundizar aún más en el conocimiento de los catalizadores soportados en materiales de carbono para la deshidrogenación directa no-oxidativa de parafinas y contribuir al desarrollo de sistemas catalíticos más eficientes, sostenibles y aplicables a nivel industrial.