

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**

**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**

**Tesis para la obtención del grado académico de:**

**Doctor en Química**

**“CATALIZADORES METÁLICOS SOPORTADOS  
PARA LA DESHIDROGENACIÓN SELECTIVA DE  
PARAFINAS LIVIANAS Y PESADAS”.**

**Tesista: Lic. en Química Adriana D. Ballarini.**

**Director: Ing. Osvaldo A. Scelza.**

**Co-Director: Ing. Alberto A. Castro.**

**Lugar de trabajo: INCAPE-FIQ-UNL**

**Jurados: Ing. Graciela Baronetti**

**Dra. Mónica L. Casella**

**Dr. Carlos L. Pieck**

**Año: 2009**

*A la memoria de Nelly*

# AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a INCAPE, a la Facultad de Ingeniería Química y a la Universidad Nacional del Litoral por haber facilitado mi perfeccionamiento.

A mis directores, los ingenieros Osvaldo A. Scelza y Alberto A. Castro por sus contribuciones en la orientación durante el desarrollo de la tesis y por todo el apoyo brindado, sin el cual no hubiera sido posible la concreción de la misma.

Al Dr. Sergio de Miguel por su apoyo durante el desarrollo del trabajo experimental.

Deseo expresar mi agradecimiento a todos los integrantes del INCAPE que de alguna manera me acompañaron en la concreción de este trabajo de tesis. A mis compañeros de laboratorio: Técnico Miguel Angel Torres, Dra Patricia Zgolicz, Dra Julieta Vilella, Mg. Sonia Bocanegra y a la Ing Silvia Maina por su ayuda durante el desarrollo de la tesis.

A la Ing. Delfina Luck del Centro de Tecnología Aplicada (CTA), YPF - Ensenada - Buenos Aires por su predisposición y colaboración en este estudio realizado.

A mis compañeros y amigos de los cursos: Albana, Silvana, Bárbara, Ariela, Martín y Zuny.

A mis amigas: Claudia, Gabi, Amanda, Lizi, Ariadna, Silvina, Rosana, Marisa, y Adriana.

Finalmente, mi agradecimiento a mi familia por su constante apoyo.

**Adriana Ballarini**

# INDICE

## RESUMEN

### CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS.

I.1. Introducción-----	I-2
I.2. Antecedentes Bibliográficos-----	I-10
I.3. Objetivos de la Tesis -----	I-18
I.4. Descripción de las etapas de la tesis -----	I-19
I.5. Bibliografía -----	I-22

### CAPÍTULO II: ANALISIS TERMODINÁMICO Y CINÉTICO DE LOS PROCESOS DE DESHIDROGENACIÓN DE PARAFINAS LIVINAS Y PESADAS. SELECCIÓN DE FUNCIONES CATALÍTICAS

II.1. Introducción-----	II-2
II.2. Análisis termodinámico de los procesos de deshidrogenación de parafinas -----	II-2
II.2.1. Análisis termodinámico del proceso de deshidrogenación de n-butano -----	II-2
II.2.1.1. Variables del proceso de deshidrogenación de n-butano-----	II-4
II.2.2. Análisis termodinámico del proceso de deshidrogenación de n-decano -----	II-7
II.2.2.1. Variables del proceso de deshidrogenación de n-decano -----	II-9
II.3. Selección de funciones catalíticas -----	II-13
II.3.1. Componentes de un catalizador -----	II-14
II.3.1.1. Componentes metálicos -----	II-14
II.3.1.2. Soporte del catalizador-----	II-15
II.4. Bibliografía -----	II-18

### CAPÍTULO III. FUNDAMENTOS Y CARACTERÍSTICAS DE EQUIPOS DE EVALUACIÓN CATALÍTICA Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADAS

III.1. Introducción -----	III-2
III.2. Técnicas de caracterización utilizada para los soportes -----	III-3
III.2.1. Difracción de rayos-X (DRX) -----	III-3
III.2.2. Determinación de las propiedades físicas: Fisorción, área BET-----	III-6
III.2.3. Análisis Termogravimétrico (ATG)-----	III-10
III.2.4. Espectroscopia Infrarroja (IR) con transformada de Fourier -----	III-11
III.2.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM) -----	III-13

III.2.6. Microanálisis de rayos X dispersivo en energía con sonda de electrones usando el EPXMA -----	III-14
III.2.7. Análisis con Espectroscopia de Absorción Atómica-----	III-15
III.2.8. Función ácida. Medida de la cantidad y distribución de la función ácida de los soportes -----	III-16
III.2.8.1. Deshidratación de isopropanol-----	III-16
III.2.8.2. Desorción a temperatura programada (DTP) de piridina -----	III-18
III.2.8.3. Medidas del pH de equilibrio -----	III-18
III.3. Técnicas de caracterización utilizada para la fase metálica. -----	III-19
III.3.1. Reducción a Temperatura Programada (RTP). -----	III-19
III.3.2. Análisis por quimisorción de hidrógeno -----	III-22
III.3.3.Reacciones sondas de la fase metálica-----	III-25
III.3.3.1. Deshidrogenación de ciclohexano -----	III-25
III.3.3.2. Hidrogenólisis de ciclopentano-----	III-27
III.3.4. Espectroscopia fotoelectrónica por Rayos-X -----	III-29
III.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)-----	III-32
III.3.6. Perfiles de Oxidación a temperatura programada (OTP). -----	III-34
III.4. Bibliografía -----	III-35

#### **CAPÍTULO IV. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.**

IV.1. Introducción-----	IV-2
IV.2. Objetivos-----	IV-4
IV.3. Preparación de los soportes-----	IV-5
IV.4. Caracterización de los soportes -----	IV-6
IV.4.1. Difracción de Rayos X (DRX) -----	IV-6
IV.4.2. Determinación de superficie específica y volumen de poros de los soportes--	IV-10
IV.4.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) -----	IV-11
IV.4.4. Caracterización de las propiedades ácidas del soporte -----	IV-12
IV.4.4.1. Reacción de deshidratación de isopropanol -----	IV-12
IV.4.4.2. Desorción a temperatura programada (DTP) de piridina-----	IV-13
IV.4.4.3. Medidas del pH de equilibrio de ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -----	IV-14
IV.4.5. Composición Química -----	IV-15
IV.4.6. Análisis térmico gravimétrico (ATG) -----	IV-15
IV.4.7. Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)-----	IV-18
IV.5. Conclusiones -----	IV-20
IV.6. Bibliografía -----	IV-22

**CAPÍTULO V. COMPORTAMIENTO EN DESHIDROGENACION DE n-BUTANO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Pt, PtSn Y PtGe SOPORTADOS SOBRE ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.**

V.1. Introducción-----	V-2
V.2. Objetivos -----	V-2
V.3. Deposición de los metales-----	V-3
V.4. Catalizadores monometálicos soportados sobre ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -----	V-4
V.4.1. Preparación de los catalizadores monometálicos soportados sobre ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .----	V-4
V.4.2. Tratamientos térmicos y activación de los catalizadores-----	V-5
V.4.3. Evaluación de catalizadores para la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo-----	V-5
V.4.3.1. Estudio el desempeño catalítico de los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> preparados por los métodos MC, SMH y COPR-----	V-7
V.4.4. Deshidrogenación de butano mediante la técnica de pulsos -----	V-9
V.4.5. Caracterización de la función metálica de los catalizadores de Pt soportados sobre ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> preparados por los métodos MC, SMH y COPR-----	V-12
V.4.5.1. Análisis de quimisorción de hidrógeno -----	V-12
V.4.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)-----	V-13
V.4.5.3. Reducción a Temperatura Programada-----	V-15
V.4.5.4. Reacciones sondas de la fase metálica. Deshidrogenación de ciclohexano e Hidrogenólisis de ciclopentano -----	V-17
V.4.5.6. Determinación del Contenido de Coque -----	V-18
V.4.6. Conclusiones -----	V-18
V.5. Catalizadores bimetálicos soportados sobre ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR y ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH -----	V-19
V.5.1. Preparación de los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn soportados sobre ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR y ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH -----	V-20
V.5.2. Preparación de los catalizadores bimetálicos de Pt-Ge soportados sobre ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR y ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH -----	V-20
V.5.3. Tratamientos térmicos de los catalizadores -----	V-20
V.5.4. Estudio del desempeño catalítico de los catalizadores bimetálicos soportados sobre ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> preparados por los métodos SMH y COPR en la reacción de deshidrogenación de n-butano-----	V-21
V.5.4.1. Análisis de las selectividades a diferentes butenos en la reacción de deshidrogenación a n-butano en flujo continuo-----	V-25
V.5.5. Deshidrogenación de n-butano mediante la técnica de pulsos -----	V-27
V.5.6. Conclusiones -----	V-31

V.5.7. Caracterización de la función metálica de los catalizadores bimetalicos soportados sobre $ZnAl_2O_4$ preparados por los métodos SMH y COPR-----	V-32
V.5.7.1. Reacciones sondas de la fase metálica-----	V-32
V.5.7.1.1. Deshidrogenación de ciclohexano e Hidrogenólisis de ciclopentano -----	V-33
V.5.7.2. Reducción a Temperatura Programada-----	V-35
V.5.7.3. Quimisorción de hidrógeno -----	V-38
V.5.7.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)-----	V-39
V.5.7.5. Espectroscopía fotoelectrónica por Rayos-X -----	V-40
V.5.8. Conclusiones de la caracterización de los catalizadores-----	V-43
V.6. Ensayos de estabilidad en ciclos operativos sucesivos-----	V-45
V.6.1. Ensayos de estabilidad de los catalizadores $PtSn(0,5)/ZnAl_2O_4$ SMH y $PtSn(0,5)/ZnAl_2O_4$ COPR-----	V-48
V.6.2. Conclusiones del comportamiento de los catalizadores en los ciclos de reacción-regeneración-----	V-57
V.7. Bibliografía-----	V-59

**CAPÍTULO VI. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE LOS CATALIZADORES Pt, PtSn Y PtGe SOPORTADOS SOBRE  $ZnAl_2O_4$  EN LA REACCIÓN DE DESHIDROGENACIÓN DE n-DECANO.**

VI.1. Introducción-----	VI-2
VI.2. Objetivos-----	VI-4
VI.3. Evaluación catalítica - Equipos de reacción-----	VI-5
VI.3.1. Ensayos para evaluación de la reacción de deshidrogenación de parafinas de alto peso molecular-----	VI-5
VI.4. Conclusión-----	VI-23
VI.5. Bibliografía-----	VI-24

**CAPÍTULO VII. SOPORTES PREPARADOS POR COATING.**

VII.1. Introducción-----	VII-1
VII.2. Desarrollo de los soportes preparados por coating-----	VII-7
VII.2.1. Soportes a utilizar: $\alpha-Al_2O_3$ comercial CERALOX y un núcleo cerámico comercial-----	VII-8
VII.2.1.1. Caracterización de los soportes elegidos -----	VII-8
VII.2.1.1.1. Determinación de propiedades físicas y texturales de los soportes $\alpha$ -alúmina y núcleo cerámico-----	VII-8
VII.2.1.1.2. Caracterización del soporte núcleo cerámico - Análisis por EDAX -----	VII-9
VII.2.1.1.3. Análisis por DRX del núcleo cerámico y $\alpha-Al_2O_3$ comercial-----	VII-9

VII.2.2. Acondicionamiento de los soportes -----	VII-10
VII.2.2.a. Tratamiento térmico-----	VII-10
VII.2.2.b. Tratamiento con diferentes ácidos -----	VII-11
VII.2.2.b.1. Metodología -----	VII-12
VII.2.2.b.2. Caracterización de los soportes luego del tratamiento con diferentes ácidos -----	VII-13
VII.2.2.b.2.1. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) -----	VII-13
VII.2.3. Preparación del gel de bohemita-----	VII-18
VII.2.3.1. Metodología para la preparación del gel de bohemita comercial -----	VII-20
VII.2.4. Deposición de la bohemita -----	VII-21
VII.2.4.1. Elección de las condiciones de deposición del “coating”-----	VII-22
VII.2.5. Tratamiento térmico de los soportes-----	VII-23
VII.2.5.1. Secado de los soportes-----	VII-23
VII.2.5.2. Tratamiento térmico final de los soportes -----	VII-25
VII.2.5.2.1. Determinaciones por Difracción de Rayos X (DRX) -----	VII-26
VII.2.7. Caracterización final de los soportes -----	VII-27
VII.2.7.1. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) -----	VII-28
VII.2.7.2. Determinación de superficie específica y volumen de poros de los soportes	VII-33
VII.2.7.3. Ensayo de la adherencia de la capa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -----	VII-35
VII.3. Soporte dopados con metales alcalinos-----	VII-36
VII.3.1. Preparación del soporte con agregado de metal alcalino: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-HCl-Li}$ -----	VII-37
VII.3.2. Determinación de las propiedades del soporte dopado por el metal alcalino	VII-38
VII.3.2.1. Determinación de superficie específica y volumen de poros de los soportes	VII-38
VII.3.2.2. Desorción a temperatura programada (DTP) de piridina-----	VII-38
VII.4. Conclusiones -----	VII-40
VII.5. Bibliografía -----	VII-42

**CAPÍTULO VIII. COMPORTAMIENTO EN DESHIDROGENACION DE n-BUTANO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Pt, PtSn, PtGe Y PtPb SOPORTADOS SOBRE SOPORTES PREPARADOS POR COATING.**

VIII. 1. Introducción -----	VIII-2
VIII. 2. Objetivos -----	VIII-2
VIII. 3. Catalizadores monometálicos. -----	VIII-3
VIII. 3.1. Preparación de los catalizadores monometálicos-----	VIII-3

VIII. 3.2. Evaluación catalítica en la deshidrogenación de n-butano de los catalizadores monometálicos -----	VIII-3
VIII. 3.3. Caracterización de los catalizadores monometálicos -----	VIII-5
VIII. 3.3.1. Reducción a Temperatura Programada -----	VIII-5
VIII. 3.3.2. Análisis de quimisorción de hidrógeno -----	VIII-6
VIII. 3.3.3. Reacciones sondas de la fase metálica -----	VIII-7
VIII.3.3.3.1. Deshidrogenación de ciclohexano e Hidrogenólisis de ciclopentano -----	VIII-7
VIII. 4. Catalizadores bimetálicos -----	VIII-8
VIII. 4.1. Preparación de los catalizadores bimetálicos -----	VIII-8
VIII. 4.1.a. Preparación de los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn soportados $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HF -----	VIII-8
VIII. 4.1.b. Preparación de los catalizadores bimetálicos de Pt-Ge soportados $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HF -----	VIII-9
VIII. 4.1.c. Preparación de los catalizadores bimetálicos de Pt-Pb soportados $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HF -----	VIII-9
VIII. 4.2. Evaluación catalítica en la deshidrogenación de n-butano de los catalizadores preparados -----	VIII-9
VIII.4.3. Conclusión -----	VIII-13
VIII. 4.4. Estudio del agregado de metales alcalinos a los catalizadores bimetálicos de PtSn y PtGe soportados sobre $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl -----	VIII-13
VIII. 4.4.1. Estudio del desempeño catalítico de los catalizadores bimetálicos: PtSn y PtGe soportados sobre $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li en la reacción de deshidrogenación de n-butano -----	VIII-14
VIII.4.1.1. Contenido de C de los catalizadores luego de la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo -----	VIII-16
VIII.4.1.2. Análisis de las selectividades internas a diferentes butenos en la reacción de deshidrogenación a n-butano en flujo continuo -----	VIII-19
VIII. 4.4.2. Deshidrogenación de butano mediante la técnica de pulsos -----	VIII-22
VIII.4.5. Conclusión de los resultados de deshidrogenación de n-butano -----	VIII-27
VIII. 4.6. Caracterización de la fase metálica de los catalizadores soportados sobre $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li -----	VIII-29
VIII. 4.6.1. Reacciones sondas de la fase metálica. Deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano -----	VIII-29
VIII. 4.6.2. Quimisorción de hidrógeno -----	VIII-31
VIII. 4.6.3. Reducción a Temperatura Programada -----	VIII-33
VIII. 4.6.4. Espectroscopía fotoelectrónica por Rayos-X -----	VIII-36

VIII. 4.7. Conclusiones .....	VIII-39
VIII. 4.8. Ensayos de estabilidad en ciclos operativos sucesivos .....	VIII-41
VIII. 4.8.1. Conclusiones del comportamiento de los catalizadores en ciclos .....	VIII-54
VIII. 4.9. Bibliografía .....	VIII-56

**CAPÍTULO IX. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE LOS CATALIZADORES Pt, PtSn Y PtGe SOPORTADOS SOBRE  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl EN LA REACCIÓN DE DESHIDROGENACIÓN DE n-DECANO.**

IX.1. Introducción .....	IX-2
IX.2. Objetivos .....	IX-6
IX.3. Ensayos para evaluación de la reacción de deshidrogenación de parafinas de alto peso molecular .....	IX-7
IX.4. Conclusión .....	IX-25
IX.5. Bibliografía .....	IX-27

**CAPÍTULO X. ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS MEJORES CATALIZADORES EN DESHIDROGENACION DE n-BUTANO Y n-DECANO.**

X.1. Introducción .....	X-2
X.2. Objetivos .....	X-2
X.3. Comparación de la fase metálica .....	X-2
X.4. Evaluación catalítica en la deshidrogenación de n-butano de los catalizadores PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y PtSn(0,5)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH .....	X-3
X.4.1. Comparación de los catalizadores en los ciclos de reacción-regeneración en la reacción de deshidrogenación de n-butano .....	X-5
X.5. Evaluación catalítica en la deshidrogenación de n-decano de los catalizadores PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y PtSn(0,5)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH .....	X-6

**CAPÍTULO XI. CONCLUSIONES FINALES**

XI.1. Conclusiones .....	XI-2
XI.2. Perspectivas futuras .....	XI-7

## RESUMEN

En la industria petroquímica y de refinado del petróleo resulta fundamental la producción de olefinas o alquenos. Las principales fuentes de producción de alquenos son el craqueo térmico del crudo de petróleo y más recientemente los procesos catalíticos. Debido a un crecimiento sostenido de la demanda, en la última década se ha mostrado especial interés por la deshidrogenación directa de parafinas livianas ( $C_2$ - $C_5$ ) a sus correspondientes monoolefinas (principalmente etileno, propileno y butilenos).

Por otro lado, se produce un cambio importante en la industria de los compuestos tensoactivos debido a que se encontró que el dedocilbencenosulfonato de sodio presentaba características superiores a los jabones. Es probablemente una de las sustancias sintéticas que más han sido objeto de estudio en los últimos años por los investigadores en diferentes aspectos: toxicidad, problemas ambientales, biodegradación, etc. Este proceso estuvo en auge hasta que se encontraron evidencias que los detergentes obtenidos por tecnologías anteriores estaban contribuyendo a la polución de las aguas. Por ello, a mediados de la década del sesenta se inicia la producción de alquilbencenosulfonato de sodio presentando una cadena alifática lineal de  $C_{10}$ - $C_{14}$  lo cual permite una rápida biodegradación. Dadas estas características, su desarrollo comercial fue exitoso desplazando a los anteriores y marcó una transformación sustancial en la industria de los detergentes y contribuyó al uso extendido de lineal alquilbenceno o lineal alquilbenceno sulfonato (LAB o LABS) en una forma rentable.

Los nuevos procesos comerciales para la deshidrogenación de parafinas normales livianas y pesadas están basados en el uso de catalizadores que contienen metales nobles (Pt) debido a su mayor estabilidad y selectividad. La finalidad específica de esta tesis fue desarrollar catalizadores específicos para la deshidrogenación selectiva de parafinas de bajo ( $n$ -butano a butenos) y alto peso molecular ( $n$ -decano a 1-deceno), con sus capacidades hidrogenolizantes e hidrocraqueantes pasivadas. Además resulta de gran importancia el estudio y la síntesis de nuevos catalizadores bimetalicos apropiados desde el punto de vista catalítico, fisicoquímico y mecánico. Para ello en el presente trabajo de tesis se contemplaron dos líneas de estudio:

- I) Estudio de catalizadores soportados sobre espinelas de Zn.

Primeramente, se estudiaron los catalizadores soportados sobre  $ZnAl_2O_4$ , de características neutras desde el punto de vista ácido-base. Para ello se sintetizaron tres aluminatos de Zn, preparados por el método cerámico (MC): que consiste en la reacción directa en estado sólido de una mezcla de los materiales componentes a temperaturas elevadas durante tiempos prolongados. Luego se usó una variante del método cerámico la

“síntesis mecanoquímica en medio húmedo” (SMH) basada en la misma técnica anterior pero con activación de las reacciones químicas por energía mecánica y finalmente la coprecipitación (COPR) que requiere la precipitación de dos o más iones metálicos deseados en el seno de una disolución. La caracterización de los distintos soportes se efectuó mediante técnicas de propiedades texturales, análisis termogravimétricos (ATG), difracción de rayos X para analizar la fase formada en los diferentes materiales sintetizados, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja con FTIR, análisis de la composición química y estudio de la acidez (deshidratación de isopropanol, determinación de pH de equilibrio y DTP de piridina). Luego se estudió la influencia del Pt, elegido como fase activa y el agregado en diferentes proporciones de un segundo metal inactivo (Sn y Ge) en el desempeño de las reacciones de deshidrogenación de n-butano y n-decano. Los catalizadores mono y bimetalicos soportados se prepararon mediante técnicas de impregnación sucesiva con precursores aniónicos. Luego, se caracterizaron recurriendo a diferentes técnicas: RTP; OTP; DRX, XPS, quimisorción de H<sub>2</sub>, reacciones sondas (hidrogenólisis de ciclopentano y deshidrogenación de ciclohexano), TEM y SEM.

En la deshidrogenación de n-butano (parafinas cortas), los resultados obtenidos indican que los catalizadores bimetalicos de PtSn tuvieron mejor desempeño que los de PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH o ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. A su vez, los catalizadores PtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH mostraron selectividades ligeramente superiores y niveles de conversión ligeramente inferiores a los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR y su desactivación depende del contenido de Sn y Ge. El rendimiento a todos los butenos para los catalizadores de PtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH fue levemente superior que para los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

En cuanto a la deshidrogenación de n-decano (parafinas largas), los catalizadores bimetalicos de PtSn soportados sobre ambas espinelas fueron más activos y tuvieron una menor caída de actividad que los PtGe siendo este efecto más notable cuanto mayor es la cantidad de Sn. Además los catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fueron más activos que los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, pero en el caso de los catalizadores PtSn soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH se produjo un mayor efecto estabilizante. Los estudios de caracterización indican que el agregado de Sn al Pt modifica la fase metálica, las propiedades catalíticas, la desactivación y con ello la estabilidad.

## II) Estudio de catalizadores preparados por coating.

La preparación de catalizadores soportados preparados por “coating” incluyó el desarrollo de una técnica adecuada para lograr una capa de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porosa en la periferia de esferas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o un material cerámico de muy baja porosidad. En este estudio se usó para la deposición de la capa el método por inmersión o “dip-coating” y al mismo tiempo utiliza un gel como material de deposición de la capa. Todos los métodos persiguen el

mismo objetivo, obtener una capa uniforme con resistencia térmica y mecánica, libre de grietas, que no se desprenda ni se descascare. Para la caracterización de estos soportes se usaron técnicas de determinación de propiedades texturales, DRX para analizar la estructura de los diferentes materiales y microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar efectiva deposición de la capa. También, se estudió la influencia del Pt, elegido como fase activa y el agregado en diferentes cantidades de un segundo metal (Sn, Ge y Pb) en el desempeño de las reacciones de deshidrogenación de n-butano y n-decano. Los catalizadores mono y bimetálicos soportados se prepararon también mediante técnicas de impregnación sucesiva con precursores aniónicos. Además se estudio el efecto del agregado del metal alcalino (Li) a los catalizadores obtenidos. Luego, se caracterizaron los catalizadores con diferentes técnicas como: RTP; OTP; DRX, XPS, quimisorción de H<sub>2</sub>, reacciones sondas (hidrogenólisis de ciclopentano y deshidrogenación de ciclohexano), DTP de piridina y deshidratación de isopropanol.

El agregado de un segundo metal (Sn o Ge) a los catalizadores monometálicos mejora sus propiedades catalíticas en la reacción de deshidrogenación de n-butano. El agregado de Sn potenció en mayor medida el desempeño catalítico respecto a los catalizadores preparados con Ge. Los catalizadores PtSn soportados sobre la capa de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron ligeramente más activos que los dopados con Li. Su desactivación disminuyó con el agregado de Li y el rendimiento a todos los butenos difirió levemente al cambiar el método de preparación del soporte. En cuanto a la deshidrogenación de parafinas largas, los catalizadores bimetálicos tuvieron una mejor actividad y selectividad a 1-deceno que los monometálicos y con menor desactivación. Luego, los catalizadores PtSn soportados sobre ambos soportes mostraron mejor desempeño catalítico en la reacción respecto de los PtGe, aunque resultaron mejores los catalizadores soportados sobre la capa de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo este efecto más notable cuanto mayor es la cantidad de Sn, lo que se ve reflejado en sus mayores rendimientos iniciales y finales y menor caída de la actividad.

Finalmente se seleccionaron las mejores formulaciones catalíticas en base a los resultados obtenidos en la reacción de deshidrogenación de parafinas livianas y se realizaron estudios de estabilidad mediante ciclos de reacción-regeneración donde los catalizadores bimetálicos de PtSn soportados tanto sobre la capa de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, muestran a lo largo de los cinco ciclos operativos no sólo altas selectividades deshidrogenante y buenos rendimientos sino también una fase metálica fuertemente estabilizada como consecuencia del agregado del segundo metal (Sn) al Pt y de las características inertes del soporte.

***Capítulo I***

***INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS DE LA TESIS***

---

## I.1. Introducción

En la industria petroquímica y de refinado del petróleo resulta fundamental la producción de olefinas o alquenos. Las principales fuentes de producción de alquenos son el craqueo térmico del crudo de petróleo y más recientemente los procesos catalíticos. Debido a un crecimiento sostenido de la demanda, principalmente en lo relativo a ciertas olefinas específicas usadas en la fabricación de polímeros y de aditivos para combustibles, y al elevado costo de las unidades de craqueo, se han incrementado los estudios tendientes a desarrollar nuevas tecnologías que aseguren un mayor rendimiento en olefinas, por lo que los métodos de producción están teniendo una importancia creciente.

A continuación se describen brevemente los procesos industriales que se utilizan para la obtención de olefinas de bajo y alto peso molecular y sus aplicaciones.

Dentro de los procesos catalíticos, las parafinas lineales pueden ser selectivamente deshidrogenadas a sus correspondientes monoolefinas lineales usando catalizadores metálicos soportados de alta selectividad. Inicialmente los catalizadores de Fe soportados sobre alúmina fueron ampliamente usados en la deshidrogenación de etilbenceno a estireno y catalizadores de cromo cromia-alúmina en la deshidrogenación de parafinas normales livianas (por ejemplo, n-butano a n-buteno) y de olefinas a diolefinas (por ejemplo, n-buteno a 1,3-butadieno). Sin embargo, los nuevos procesos comerciales para la deshidrogenación de parafinas normales livianas y pesadas están basados en el uso de catalizadores que contienen metales nobles debido a su mayor estabilidad y selectividad.

Al final de la década del cuarenta y a través de los años cincuenta, el trabajo revolucionario hecho por Vladimir Haensel para UOP (Universal Oil Products) con catalizadores de platino para el reformado catalítico de naftas para la producción de naftas de alto-octanaje y de aromáticos de alta purzas mostró que esos catalizadores tenían funciones de deshidrogenación interesantes. Esta línea de la investigación de UOP fue seguida por Herman Bloch y otros,[1].

En la última década se ha mostrado especial interés por la deshidrogenación directa de parafinas livianas ( $C_2$ - $C_5$ ) a sus correspondientes monoolefinas debido a un importante aumento en la demanda de las olefinas de bajo peso molecular (principalmente etileno, propileno y butilenos). El aumento en la demanda de butilenos es principalmente debida a un incremento en el uso de 1-metil-tercbutiléter (MTBE) (producido a partir de isobuteno y metanol) motivado por la necesidad de producir gasolinas que no contaminen el medio ambiente. Las nuevas gasolinas, que según las normas ambientales no deben contener

compuestos de plomo, deben ser formuladas sobre la base de productos de elevado índice de octanos, que pueden ser aromáticos o compuestos oxigenados (MTBE, TAME, etc.). La concentración de compuestos aromáticos en las gasolinas ha sido limitada por las normas ambientales (20-25%). Esto condujo a la necesidad de disminuir el contenido de aromáticos apelando al uso de compuestos no contaminantes y de alto índice de octanos, entre los que se encuentran los llamados oxigenados, como el MTBE, que además de ser antidetonantes y no contaminantes, mejoran el proceso de combustión.

En el caso del etileno, su principal uso es como materia prima en la producción de polietileno. El crecimiento del consumo acumulativo por año del polietileno en Argentina ha sido de 11,2% en los últimos 30 años, aunque el mismo ha sido cambiante siguiendo las fluctuaciones económicas.

Las necesidades de propileno han aumentado en los últimos años. El propileno es materia prima para la producción de variados e importantes productos tales como polipropileno, isopropilbenceno, óxido de propileno, isopropanol y oxoalcoholes. También la demanda de polipropileno en Argentina ha aumentado de 38000 TM en 1989 a 97000 TM en 1993.

La vía de deshidrogenación catalítica de las parafinas para la obtención de las olefinas tiene la característica de ser reacciones endotérmicas, por lo que deben ser llevadas a cabo a elevadas temperaturas para lograr conversiones aceptables, lo que además de representar un costo energético elevado, favorece la aparición de residuos carbonosos y la formación de productos más ligeros.

El proceso más tradicional de deshidrogenación catalítica de parafinas de bajo peso molecular es el conocido como CATOFIN, que es una adaptación del proceso CATODIENE (tecnología perteneciente a UCI - ABB Lumus Crest. Inc. [2]) Este proceso utiliza un catalizador en forma de pellets cilíndricos conteniendo 18-20% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y 1-2% de metales alcalinos sobre una  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de  $120 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Este catalizador es poco activo, por lo que deben utilizarse condiciones de reacción muy severas: elevada temperatura y baja presión (por ejemplo:  $600^\circ\text{C}$  y 0,5 bar en la deshidrogenación de propano). La alta temperatura de reacción implica elevados requerimientos de energía. Además, al trabajar a presiones por debajo de la atmosférica se requiere aumentar los cuidados en los sellos, para impedir la introducción de aire al reactor. En estas condiciones, por otra parte, la formación de residuos carbonosos trae aparejado una importante desactivación del catalizador, por lo que este proceso consta de por lo menos 3 reactores (dependiendo de la capacidad de la planta). Así se tiene un reactor en operación, otro en regeneración y el otro en purga. El tiempo de

reacción normal es de 15 a 20 minutos. El esquema de la instalación se puede observar en la Figura I.1. Las principales características del proceso son las siguientes:

- Bajo consumo de reactivos.
- Calor de reacción suministrado no sólo por el quemado cíclico del coque, sino también durante la etapa de reducción del catalizador, y eventualmente por el quemado adicional del combustible.
- El alto rendimiento por paso debe ser comparado con la operación a presión atmosférica, porque de lo contrario es inconsistente con el primer punto.
- Alta estabilidad térmica del catalizador, buena resistencia mecánica y tolerancia a venenos como agua y metales pesados

Snamprogetti-Yarsintez desarrollaron un nuevo proceso llamado FBD-4 [3] que optimiza al anterior e incluye el desarrollo de un catalizador similar al de cromia-alúmina utilizado en el proceso CATOFIN, pero más activo y más estable. La reacción de este proceso es llevada a cabo en un reactor de lecho fluidizado acoplado a un regenerador similar a utilizado en el proceso de craqueo catalítico. El catalizador es así neumáticamente transportado del reactor al regenerador y viceversa. El calor generado en la combustión es utilizado para suplir los requerimientos térmicos de la reacción.

En virtud de cuáles son las dificultades que plantea el uso de los procesos basados en catalizadores clásicos de óxido de cromo-óxido de aluminio, apareció el interés de estudiar y desarrollar otros tipos de materiales catalíticos que muestren una elevada selectividad y que permitan asegurar ciclos operativos más prolongados, con baja velocidad de desactivación por formación de depósitos carbonosos y que además presenten buenas propiedades de regenerabilidad. La utilización de metales nobles soportados es una de las vías que ha merecido mayor atención en tal sentido. Es así que nuevos procesos utilizando este tipo de catalizadores se han desarrollado en la última década. Uno de ellos es el proceso conocido como UOP-OLEFLEX [4]. Este proceso es una combinación de los dos procesos, el de PACOL utilizado en la deshidrogenación de parafinas de alto peso molecular y el de regeneración continua utilizado en el reformado catalítico de naftas. Este proceso es utilizado en la deshidrogenación de parafinas de C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> y emplea un catalizador basado en Pt soportado sobre una alúmina modificada. El proceso requiere un lecho móvil, reactores adiabáticos con calentamiento entre las etapas, y un circuito de regeneración separado.

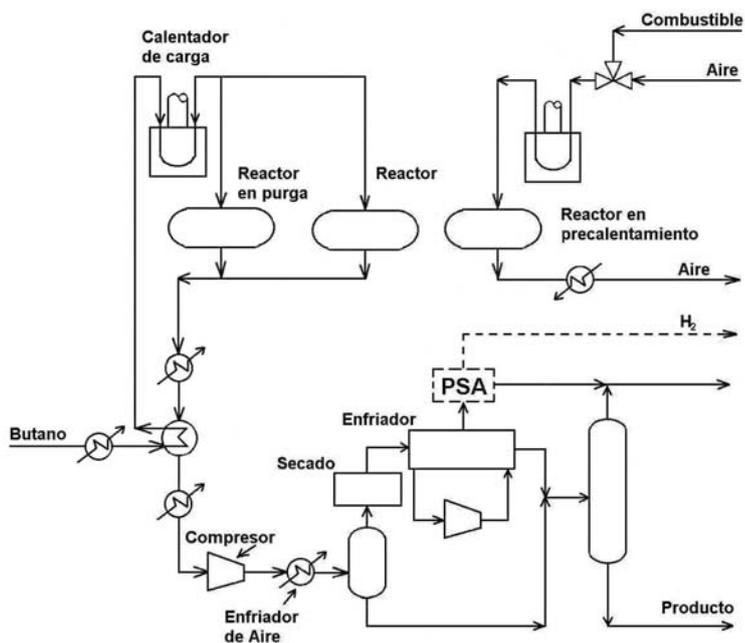


Figura I.2. Diagrama del proceso CATOFIN

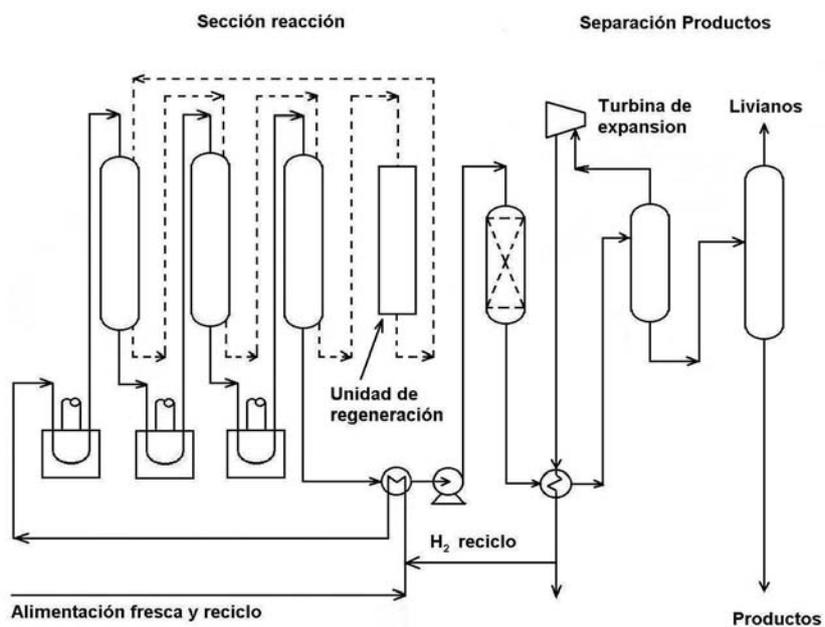


Figura I.2. Diagrama del proceso OLEFLEX

Las condiciones de operación son: temperatura 550-620°C; presión 200-500 kPa; velocidad de alimentación (LHSV) 4 h<sup>-1</sup>; relación H<sub>2</sub>/hidrocarburo 1-10 (comúnmente 3). La vida del catalizador es de 1 a 3 años. Un esquema de este proceso se observa en la Figura I.2.

Actualmente existen varias plantas de producción de propileno grado polímero e isobutileno utilizando este proceso. Las características principales de este proceso son:

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

Otro proceso desarrollado es el STAR (Steam Active Reforming, de tecnología perteneciente a la Phillips Petroleum Co.) [5]. El proceso es similar al empleado en el reformado de metano con vapor de agua y consta de un reactor multitubo ubicado dentro de un horno de llama donde los requerimientos de calor para la reacción son suministrados por los gases de combustión en co-corriente de manera de tener una temperatura prácticamente constante, lo que asegura mantener un buen nivel de selectividad. En este proceso se utiliza vapor de agua como diluyente en la alimentación y el catalizador consta de un metal noble soportado sobre aluminato de Zn, resistente al vapor de agua. El agregado de vapor de agua a la alimentación del reactor produce importantes beneficios

Las condiciones de operación son: temperatura 475-620°C; presión 300-800 kPa; velocidad de alimentación LHSV 0,5-10 h<sup>-1</sup>; relación vapor/hidrocarburos 4-5.

Un proceso alternativo que se encuentra actualmente en estudio, es la utilización de reactores de membrana. Este nuevo tipo de reactores está basado en el principio de que mediante la permeación selectiva de H<sub>2</sub> se podrían obtener conversiones superiores a la conversión de equilibrio, ya que el H<sub>2</sub>, producto de la reacción, sería removido de la zona de reacción desplazando el equilibrio. El principal problema que presentan estos reactores en comparación con los tradicionales es que la formación de carbón en ellos es superior, a pesar de que utilizan menores temperaturas. Esto puede ser debido a que la eliminación de

H<sub>2</sub> de la zona de reacción, impide que se eliminen los precursores de coque de la superficie del catalizador ( [6-8]).

Otra alternativa en estudio es la vía de deshidrogenación oxidativa utilizando como catalizadores LnVO<sub>4</sub> (Ln: Ce, Pr, Nd, Tb, Er) [9]. En este caso se intenta desplazar el equilibrio por oxidación del H<sub>2</sub> producido. Esta es una vía que está en pleno estudio aunque no se han alcanzado elevados rendimientos.

Por otro lado, se produce un cambio importante en la industria de los compuestos tensoactivos debido a que se encontró que el dodecilmecenosulfonato de sodio presentaba características superiores a los jabones. Es probablemente una de las sustancias sintéticas que más han sido objeto de estudio en los últimos años por los investigadores en diferentes aspectos: toxicidad, problemas ambientales, biodegradación, etc.

En efecto estos detergentes eran producidos por la alquilación de benceno con tetrámeros de propileno (principalmente una mezcla de olefinas de C<sub>12</sub> altamente ramificada) seguido de sulfonación y neutralización de con hidróxido de sodio. Este proceso estuvo en auge hasta que se encontraron evidencias que estos detergentes estaban contribuyendo a la contaminación de las aguas. Esto es debido a que la estructura altamente ramificada de la cadena alifática no es susceptible a una rápida biodegradación y por lo tanto las propiedades tensoactivas del detergente se mantiene por largos períodos de tiempo. Por ello, a mediados de la década del sesenta se inicia la producción de alquilbencenosulfonato de sodio presentando una cadena alifática lineal de C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> lo cual permite una rápida biodegradación. Estos detergentes son producidos por alquilación de bencenos con monoolefinas lineales de C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>. Dadas estas características, su desarrollo comercial fue exitoso desplazando a los anteriores.

En 1963-64, UOP comenzó a desarrollar catalizadores de platino soportados sobre alúmina, específicos para la deshidrogenación de n-parafinas pesadas. Este exitoso proceso conocido como Pacol (para la conversión de parafinas a olefinas en una reacción en fase vapor), fue primeramente comercializado en 1968 para la producción de detergentes biodegradables [1,10] y se desarrolló en respuesta al significativo aumento en la demanda de este producto. El lineal alquil benceno sulfonato sódico es el tensoactivo más utilizado a nivel mundial representa el 18% de la producción mundial de tensoactivos. El incremento de la producción de detergentes biodegradables fue en aumento, alcanzándose en 2006 una producción de alquilbenceno lineales (LAB) en Argentina de 50500 TM/año.

La tecnología de alquilbencenos lineales reemplazó casi completamente a la vieja tecnología de alquilbencenos ramificados para la producción de surfactantes debido a las

mejoras en la biodegradabilidad y el balance costo-beneficio. La tecnología elegida actualmente es la deshidrogenación de n-parafinas a n-olefinas seguida de una alquilación de estas con benceno para producir alquilbencenos lineales. Para la etapa de alquilación los sistemas basados en catalizadores sólidos ácidos surgieron para reemplazar y viejas unidades de fluorinación y así garantizar un medioambiente más seguro y mejoras económicas. Numerosos materiales se han estudiado como catalizadores sólidos ácidos para el proceso de alquilación incluyendo zeolitas, cerámicos y varios óxidos metálicos y cloruros de aluminio soportados. Al mismo tiempo, solo la tecnología UOP ha sido comercializada. Debido a los recientes estudios sobre la etapa de alquilación, se están haciendo muchos progresos para mejorar la selectividad, estabilidad catalítica como así también la regenerabilidad de esos sólidos ácidos bajo condiciones de operación comerciales [11].

El advenimiento de este proceso marcó una transformación sustancial en la industria de los detergentes y contribuyó al uso extendido de lineal alquilbenceno o lineal alquilbenceno sulfonato (LAB o LABS) en una forma rentable. La producción de detergentes biodegradables requiere dos unidades importantes: la deshidrogenación de parafinas lineales y la alquilación de benceno con las olefinas formadas. En el proceso Pacol, n-parafinas en el rango de  $C_{10}$  a  $C_{14}$  son deshidrogenadas para producir monoolefinas. Estas son combinadas con benceno en la unidad de alquilación para producir LAB. La corriente de parafina se mezcla con hidrógeno reciclado desde el separador y es alimentada a un reactor catalítico de lecho fijo, tal como se observa en la Figura I.3

En el reactor de Pacol, mas de un 90% en peso de la parafina lineal que ha reaccionado, se convierte a n-monoolefinas lineales con el mismo rango de átomos de carbono de la cadena larga de las n-parafinas alimentadas. En el proceso Pacol, la conversión de n-parafinas a monoolefinas es cercano al equilibrio y el doble enlace de la n-monoolefina lineal se distribuye a lo largo de la cadena según el equilibrio químico. El 10% de los productos secundarios consisten principalmente de  $H_2$  de la deshidrogenación, compuestos aromáticos e hidrocarburos livianos [11,12].

En el proceso de alquilación, las diolefinas consumen 2 moles de benceno para dar difenilalquenos pesados o formar polímeros. Además, la formación de diolefinas representa una pérdida neta del rendimiento de los compuestos alquilados.

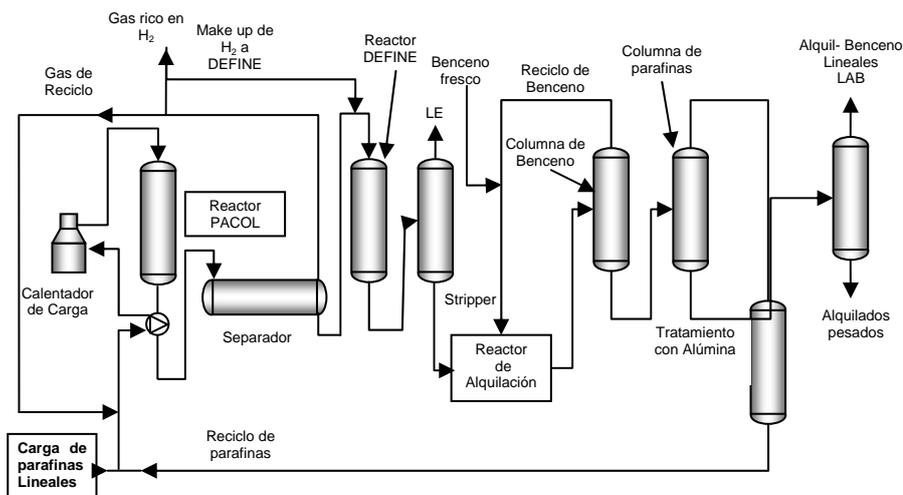
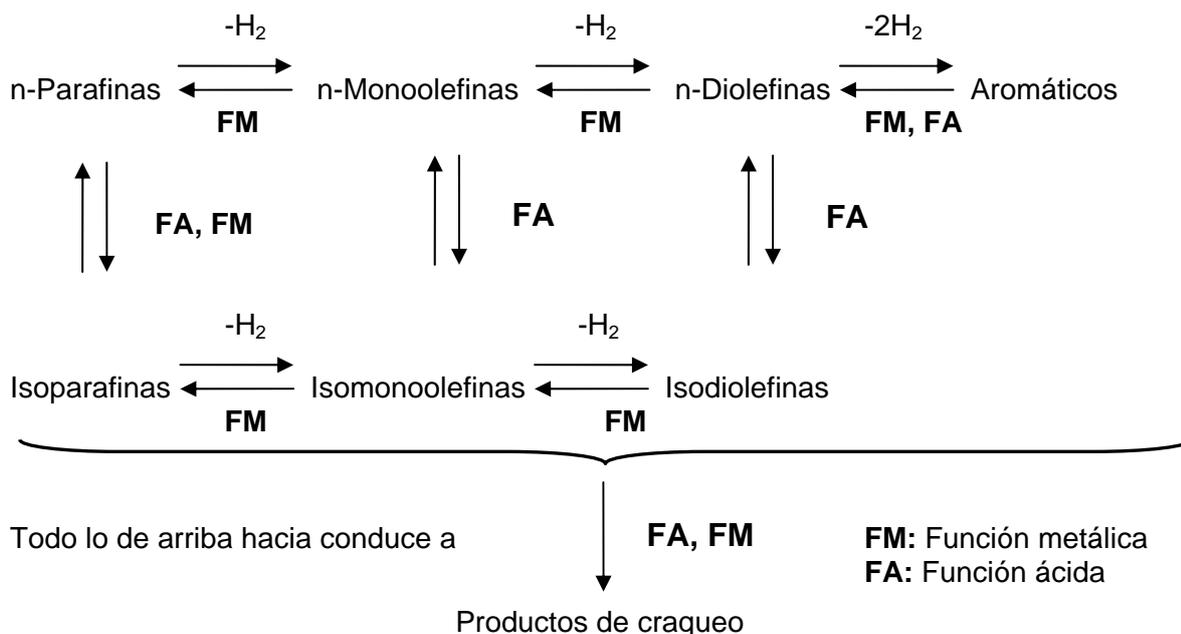


Figura I.1. Complejo LAB integrado.

En 1984, UOP, además desarrolló el proceso Define para la hidrogenación catalítica, muy selectivo para convertir diolefinas a monoolefinas. Los procesos Pacol y Define también se usan en un proceso desarrollado y comercializado por CEPESA y UOP denominado proceso Detal, para la producción de LAB que utiliza un catalizador sólido heterogéneo en lugar del tradicional el catalizador ácido.

A continuación se describe el sistema de reacción de deshidrogenación que tiene lugar en el proceso Pacol:



**Esquema I.1.** Etapas de Reacción de Deshidrogenación.

Los primeros catalizadores comerciales de deshidrogenación de Pacol, fueron los DeH-3 y DeH-4 en la mitad de lo sesenta. Ellos fueron reemplazados rápidamente por un nuevo catalizador, DeH-5 que se comercializó en 1971 y dominó el mercado durante varios años. En 1983, el catalizador DeH-7 ( $\text{PtSn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) fue introducido y presentó aproximadamente 1,5 veces la estabilidad de su predecesor DeH-5 por lo que pronto fue reemplazado. El desarrollo de nuevos catalizadores continuó y en 1998 se comercializó el DeH-11. Este catalizador es la primera "esfera laminada" que ofreció UOP en el que una delgada capa reactiva cubre una esfera inerte. El resultado es una ventaja en la selectividad a monoolefinas, ya que se reduce la formación de aromáticos y por ende mejora el rendimiento. Además este catalizador mostró tener buena estabilidad y larga vida útil.

En 2001, se lanzó el catalizador DeH-201 que también es una esfera laminada pero permite una mayor conversión que los catalizadores de Pacol anteriores. Todas estas generaciones de catalizadores de deshidrogenación de parafinas mejoraron los rendimientos con mayores conversiones y condiciones de operación de alta severidad que permiten unidades más pequeñas y más económicas para una dada capacidad de producción [1,11].

**I.2. Antecedentes Bibliográficos**

Con respecto a la deshidrogenación de parafinas lineales existen numerosas patentes que mencionan catalizadores útiles para esta reacción aunque se ha encontrado muy escasa información sobre catalizadores metálicos preparados por coating. Algunas de ellas citan catalizadores conteniendo un soporte y además al menos un metal de los grupos 8, 9 o 10 de los elementos de la tabla periódica tales como Pt, Pd, Ru, Rh, Ni, Os o In, un metal de los grupos 4, 5, 7, 9, 12, 13, 14 o 15 y al menos un elemento del grupo de los alcalinos o alcalinos térreos [13-16]. Algunos de ellos específicamente se han desarrollado y usado para las reacciones de deshidrogenación de parafinas de  $\text{C}_3$  al  $\text{C}_{20}$  [14, 15]. Uzio et al. [17], además agregaron cloro a este tipo de catalizadores y Dyroff [18] empleó nuevos catalizadores que poseen distribución única de tamaño de poros, la cual provee un balance favorable entre selectividad, actividad y estabilidad térmica.

El efecto de la adición de un segundo metal a los catalizadores de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre el comportamiento de los mismos en la reacción de deshidrogenación de parafinas livianas como propano, ha sido estudiado por varios autores en los últimos años. Loc et al. [19,20] estudiaron la adición de Sc, Pb, Cu, Ge In o Sn a un catalizador de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  encontrando

que el segundo metal favorece la adsorción disociativa del enlace C-H del isobutano. Asimismo observaron que la estructura del coque formado se modifica por acción del segundo metal. Por otra parte ha sido reportado en la literatura que la introducción de In y Sn en un catalizador de Pt soportado sobre alúmina modificada con K incrementan la velocidad del proceso y mejoran la selectividad de la reacción de deshidrogenación de propano [21]. El mayor efecto promotor se ha encontrado añadiendo In. El efecto de agregar cantidades crecientes de Sn a un catalizador de Pt(0,35%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido estudiado por Loc et al. [22]. La máxima actividad para la reacción de deshidrogenación de isobutano se encontró para un catalizador conteniendo el 2% de Sn. Estos autores atribuyen este efecto a que el Sn promueve la eliminación de coque, haciendo además que el mismo sea más rico en hidrógeno que el depósito formado sobre el correspondiente monometálico. Otros autores [23] encuentran que un catalizador de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una actividad similar a la del correspondiente monometálico, pero con una mayor selectividad. También se ha indicado [24] una disminución en el calor de adsorción de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> por efecto de la adición de Sn a un Pt/SiO<sub>2</sub>. El agregado de Sn conduciría a una disminución en la energía de enlace Pt-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> suprimiendo además la acidez de la alúmina, lo que conduce a una disminución en la formación de carbón. Lin et al. [25] encontraron también una disminución en la fuerza de adsorción de las olefinas en los catalizadores de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparada a la encontrada en el monometálico, de manera que los precursores de coque pueden migrar más fácilmente al soporte. Asimismo encuentran que la fracción del carbón formado sobre el soporte es mayor en los catalizadores conteniendo Sn. Concordantemente con estos resultados, Barias et al. [26,27] encuentran que el Sn cambia la naturaleza o localización del coque haciéndolo menos tóxico desde el punto de vista de la estabilidad del catalizador.

Para contrarrestar los efectos de la deposición de coque, es vital conocer la naturaleza y composición del carbón depositado sobre catalizadores agotados. Por eso Sahoo et al. [28] estudiaron y caracterizaron catalizadores convencionales de Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usados en reactores industriales para la deshidrogenación selectiva de parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> a monoolefinas. Los depósitos de coque (aproximadamente entre 7-9%) se caracterizaron por combinación de técnicas analíticas incluyendo: Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC), Polarización cruzada de <sup>13</sup>C en estado sólido y giro del ángulo mágico (CP/MAS) y análisis termogravimétrico (ATG). Los resultados indicaron que existían dos fracciones de coque separadas por extracción soxhlet: una esta referido al coque soluble en diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), el cual era rico en monoalquilados y diaromáticos con bajo porcentaje de poliaromáticos mientras que la otra fracción (no soluble en dicho solvente) era altamente poliaromática (aromaticidad,  $f_a > 0,95$ ). Además, estudios de oxidación realizados a

temperatura programada por ATG revelaron que el coque se deposita tanto sobre el metal disperso como sobre el soporte.

También se analizó la cinética de la reacción de deshidrogenación de n-dodecano sobre un catalizador de Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 733 y 763 K [29]. El esquema de la reacción incluyó tres reacciones de deshidrogenación consecutivas y también el craqueo de olefinas a parafinas livianas. Varios modelos de velocidad basados en los mecanismos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen- Watson (LHHW) y Eley Rideal se derivaron para las tres reacciones de deshidrogenación estudiadas. Las constantes de velocidad estimadas del mejor modelo son consistentes con la termodinámica y la estadística.

Wei et al. [30] realizaron un estudio experimental con fluidos supercríticos (SCFs), que son fluidos por encima de sus temperaturas y presiones críticas, que no solo aumentan la velocidad de reacción y alcanzan más rápido el equilibrio químico sino que también mejoran significativamente la performance en catalizadores heterogéneos. Además observaron que la conversión y selectividad en la deshidrogenación catalítica de la mezcla de parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> (n-alcanos) a monoolefinas lineales C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> (alquenos) sobre catalizadores de Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial es dos o tres veces mayor en las fases supercríticas de los reactivos que en la fase gas, lo cual indicó que el equilibrio termodinámico se desplazó rápidamente bajo las condiciones supercríticas.

En cuanto a la bibliografía que se dispone acerca del efecto de la adición de metales alcalinos a catalizadores bimetálicos. Loc et al. [21] encuentran que el agregado de K en catalizadores de Pt, PtIn y PtSn soportados sobre alúmina disminuye la velocidad de adsorción de los productos, y las reacciones laterales son inhibidas mientras que la capacidad de deshidrogenar propano y butano aumenta. Otros autores [24] reportan que la adición de K a un catalizador de Pt o de PtSn, soportados sobre SiO<sub>2</sub>, no modifica el calor de adsorción de las olefinas, a pesar de que disminuye la formación de coque. Estos autores explican que el K aumentaría la velocidad de deshidrogenación del isobutano debido a un incremento en el número de sitios disponibles para extraer hidrógeno del isobutano adsorbido. Siri et al. [31] estudiaron el efecto modificador de los metales alcalinos Li, Na y K sobre las propiedades ácidas del soporte y sobre el comportamiento catalítico del sistema PtSn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (preparado por el procedimiento SOMC/M) en la deshidrogenación de isobutano. El agregado de Na y K sobre el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no modifica las propiedades texturales, mientras que Li modifica los valores de área Sg debido a un probable efecto de fusión incompleta del compuesto de metal alcalino agregado durante la calcinación generando "patches" en la superficie del soporte. Se produjo una importante inhibición de la

actividad de los sitios ácidos del soporte: a mayor radio iónico, mayor efecto de bloqueo ( $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$ ). La adición de K mejoro la estabilidad de los catalizadores en la reacción de deshidrogenación.

Otro aspecto estudiado es la adición de Sn a catalizadores de Pt soportado sobre alúmina [32] y sobre alúmina dopada con Li [33]. El Sn promueve la dispersión del Pt, aumentando la estabilidad, mientras que el Li disminuye la formación de depósitos carbonosos aumentando la vida útil del catalizador.

Además, la literatura muestra que el agregado de un segundo metal a los catalizadores de  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  también produce modificaciones en el comportamiento del mismo en la reacción de deshidrogenación de parafinas largas. Castro [34] estudió la deshidrogenación selectiva de parafinas lineales de alto peso molecular para la producción de detergentes biodegradables. Para ello, diferentes catalizadores de Pt, PtSn, PtGe y PtPb soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dopada con metales alcalinos fueron caracterizados y ensayados en la reacción de deshidrogenación de n-decano [34,35]. El agregado de metales alcalinos al  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  produjo un efecto del promotor sobre la selectividad a olefinas en la deshidrogenación de n-decano. Con respecto a los catalizadores  $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dopados, su performance dependía del metal alcalino usado como dopante, del contenido de estaño y del método de preparación (impregnación sucesiva o coimpregnación). Además, esos catalizadores mostraron un mejor rendimiento a olefinas y menor selectividad a gases y aromáticos que los catalizadores de platino monometálicos. Los catalizadores de PtGe y PtPb tuvieron un comportamiento análogo a los de PtSn pero su selectividad a olefinas fue menor [34,35]. Por otro lado Coletto et al. [36] estudiaron la transformación de  $\alpha$ -olefinas (1-penteno y 1-hexeno) sobre Pt-M (M= Re, Sn, Ge) soportado sobre alúmina clorada. Los catalizadores  $\text{PtSn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mostraron mejor actividad de hidrogenación mientras que  $\text{PtGe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fue el menos activo de acuerdo a su habilidad de adsorción de  $\text{H}_2$ .

Otros autores encontraron que la estructura y cantidad de coque formado se modifica por acción del segundo elemento. Gaidai et al. [37] analizaron los resultados del estudio de desactivación de catalizadores de alúmina promovidos con K, Li, In, Sn y W en la deshidrogenación de parafinas cortas (propano, isobutano, *n*-butano e isopentano) y largas (*n*-decano, *n*-dodecano y mezclas de  $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ ). La principal razón de desactivación fue la formación de coque obteniéndose correlaciones de velocidad de formación de coque y deshidrogenación de parafinas trabajando en estado no estacionario de reacción. Los catalizadores que contenían azufre aumentaron su estabilidad aunque disminuyeron la

actividad. También se investigaron los efectos de la presencia de vapor de agua y oxígeno sobre las reacciones y formación de coque.

Timofeeva et al. [38] estudiaron la influencia de la concentración de platino en los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li sobre la reacción de deshidrogenación de hidrocarburos parafínicos lineales superiores y concluyeron que frente a iguales conversiones, la selectividad a n-monolefinas no depende de la concentración de platino, sino que depende el agregado de litio. En efecto, los catalizadores entre 0,25 y 1% de platino presentaron la misma actividad específica en la deshidrogenación de n-decano. Asimismo, independientemente del método de preparación y del agregado de litio, los catalizadores que contenían 0,05% de platino presentaron la misma actividad específica superior que en los catalizadores con mayor contenido de platino. Por otro lado, Tyupaev et al. [39] analizaron la influencia del agregado de diferentes concentraciones de litio (0,2 a 0,4%) en catalizadores de Pt(0,5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la deshidrogenación de dodecano. En este trabajo se reporta que el litio reduce la actividad general del catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fundamentalmente debido a la inhibición de las reacciones craqueo e isomerización que se producen sobre los sitios ácidos del soporte, pero por otro lado eleva considerablemente la selectividad a olefinas. Asimismo, el agregado de litio a este catalizador provoca la disminución de la superficie específica del Pt, con lo cual la actividad específica por área metálica expuesta, permanece prácticamente constante.

Gokak et al. [40] usaron cuatro precursores metálicos de Litio (LiNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOLi, LiOH, LiCl) como promotores de catalizadores Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad en un modelo de reacción de deshidrogenación de n-decano. Las medidas de actividad, Reducción a Temperatura programada (RTP) y Oxidación de Carbón a Temperatura Programada (OTP) muestra que el uso de distintos precursores afectaron la distribución de sitios ácidos en el soporte y modificaron la reducibilidad y dispersión de especies activas Pt-Sn. Asimismo hay una incidencia sobre la deposición de coque, estabilidad y también sobre la selectividad para la formación de monolefinas en la deshidrogenación de n-decano.

De lo visto anteriormente en los trabajos de Timofeeva et al. [38], Tyupaev et al. [41] y Ysagulyants et al. [42], muestran que el agregado de un metal alcalino a la alúmina mejora las selectividad a n-olefinas, mientras que en trabajo de Podkletnova et al. [43] y de Kogan et al. [44] el efecto del agregado de promotores metálicos (Cu, Zn, Cd, Ge, Sn, Pb, Se) además de mejorar la selectividad a monoolefinas, disminuye la formación de coque en la superficie de dichos catalizadores.

En cuanto a la utilización de otros materiales para soportar los metales nobles, se ha encontrado que catalizadores bimetalicos soportados sobre  $MgAl_2O_4$  y  $ZnAl_2O_4$  son activos y selectivos para la deshidrogenación directa de parafinas livianas. La literatura relacionada con el uso de de aluminato de Mg y Zn (con estructura tipo espinela) como soporte de catalizadores para la deshidrogenación de parafinas livianas es limitada [45-53]. Con respecto al uso de estos soportes de catalizadores utilizados en la reacción de deshidrogenación de parafinas largas no se ha encontrado prácticamente información alguna. También, se han reportado en la literatura que el  $MgAl_2O_4$  es un buen soporte que permite mantener una buena dispersión del Pt después de ser sometido a 6 ciclos de reacción-oxidación-reacción. Las reacciones utilizadas fueron deshidrogenación de propano y de isopentano [54].

Con respecto a la estabilidad luego de varios ciclos de reacción-regeneración, Padró et al. [46] encontraron que el catalizador bimetalico de PtSn soportado sobre una espinela de Zn presentó la mayor estabilidad en la reacción de deshidrogenación de propano, comparado con otros catalizadores bimetalicos soportados sobre alúmina y alúmina dopada con K [45-47]. [45, 46, 47]

Aguilar et al. [49] han estudiado el efecto del contenido de Pt (0,1-1,17%) soportado sobre una espinela de  $ZnAl_2O_4$ , encontrando que a bajos contenidos, el Pt difunde en la red de la espinela mostrando una fuerte interacción con los iones oxígeno del soporte. Los catalizadores hasta el 0,5% de Pt mostraron una selectividad y una actividad específica (TON ó "turnover number") elevados. Además, el catalizador de PtSn/ $ZnAl_2O_4$  es más estable térmicamente que el correspondiente monometalico [55], pero a mayores contenidos de Sn (>1%) forman aleaciones PtSn enriquecidas en Sn que inhiben la performance catalítica en la reacción de deshidrogenación de isobutano.

Pakhomov et al. [56] han estudiado el sistema de PtSn/ $ZnAl_2O_4$  en la reacción de deshidrogenación de butano, encontrando que el estado de la fase metálica depende del medio e identificaron la formación de diferentes aleaciones intermetálicas. Si se somete a oxidación, no existe interacción entre el Sn y el Pt o el soporte, detectándose incluso alguna pérdida de Sn del catalizador. En cambio cuando el catalizador es puesto en contacto con la mezcla de reacción se forman aleaciones, que por posterior oxidación se destruyen para dar Pt metálico y  $SnO_2$ . La acción promotora del Sn en los sistemas de PtSn/ $ZnAl_2O_4$  en la deshidrogenación de n-butano fue observada a bajos contenidos de Sn con formación de una solución sólida de Sn en Pt o aleación  $Pt_3Sn$  sobre la base de la estructura cúbica del Pt. Aleaciones con mayores contenidos de Sn ( $PtSn$ ,  $Pt_2Sn_3$ ,  $PtSn_2$ ) inactivan al catalizador.

Asimismo la reducción con  $H_2$ , sin una calcinación previa del catalizador, facilitaría la formación de aleaciones [57].

Bocanegra et al. [52, 53] observaron que formulaciones bimetálicas soportadas sobre  $MgAl_2O_4$  mostraron muy alta estabilidad en los ciclos de reacción-regeneración en la deshidrogenación de n-butano. Este comportamiento se relaciona con la alta estabilidad de la fase metálica del catalizador  $PtSn/MgAl_2O_4$  después de los ciclos.

Diversos autores han investigado distintos métodos de síntesis de los materiales  $MgAl_2O_4$  y  $ZnAl_2O_4$  a escala laboratorio [45, 49, 58-68]. Pero resulta importante destacar que no se han reportado prácticamente estudios acerca de la influencia que tiene el método de preparación de las espinelas sobre el comportamiento catalítico en la deshidrogenación de parafinas cortas y largas y tampoco características de los catalizadores metálicos soportados.

Para el caso de la preparación de los catalizadores por coating, de acuerdo a la literatura consultada se han encontrado diferentes métodos para la producción de coatings de alúminas, los cuales se aplicaron originalmente a soportes cerámicos de convertidores catalíticos en automóviles (honeycombs) [3,69-75].

La catálisis de alta temperatura presenta numerosas aplicaciones industriales, tales como aumentar la velocidad de reacción, incrementar la eficiencia energética o mejorar la recuperación de calor. Estos catalizadores están compuestos por un soporte estructural fabricado generalmente con cerámicos de bajo coeficiente de dilatación [74]. Además se aplicaron los coatings de  $\gamma$ -alúmina en paneles de cordierita para caños de escape de automóviles que aseguren la integridad y durabilidad del sistema sustrato/washcoat bajo condiciones de operación severas [72,76].

La industria de coating de cerámicos utiliza varias técnicas de deposición que incluyen coating, dip coating, sol - gel, spray, plasma, granulación, deposición sin electrodos, spinnig, entre otros, con ventajas y desventajas de acuerdo al sustrato al cual se aplica [69-100].

Diferentes autores estudiaron la deposición de alúminas sobre diversos sustratos cerámicos de varias geometrías como discos, cilindros, tubos huecos y paneles.

Valentini et al. [71, 79] describieron la deposición de  $\gamma-Al_2O_3$  sobre soportes de aleaciones Fe-Cr, aluminio o  $\alpha-Al_2O_3$ , encontrando una correlación de la viscosidad aparente de la suspensión con el espesor de la capa. Ellos propusieron el "coating" en dos pasos: un "primer" (sol de bohemita) que se aplicó como una fina capa que garantizó una adhesión

sobre la superficie de una segunda y delgada capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . También Zhao et al. [84] realizaron la deposición de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en dos etapas sobre soportes metálicos de FeCrAl y mostraron la importancia del pretratamiento térmico de oxidación del soporte metálico sobre la adhesión de la capa de alúmina.

Igualmente, objetos estructurados de diferentes tamaños se han cubierto con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pero a través de un método llevado a cabo en una etapa [90]. Las láminas de los óxidos se caracterizaron en términos del espesor, área superficial, fase cristalina, adherencia sobre el soporte, etc.. Se han ensayado diferentes materiales como acero inoxidable, pastillas de siliconas, fibras de aleaciones de FeCr. Los contenidos de alúmina, ácido y solvente como así también el tamaño de partícula se optimizaron a fin de proveer adecuadas propiedades reológicas para formar un espesor de la capa de alúmina requerida. Giani et al. [97] también desarrollaron un método para cubrir espumas metálicas de celdas abiertas con una delgada capa de Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , haciendo uso del sol gel de pseudoboheimita como un precursor de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para llenar la estructura de los poros por percolación del exceso de material que se seca con inyección de aire. La activación de las espumas se llevo a cabo por impregnación de paladio sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  usando la técnica de impregnación húmeda.

En cuanto al estudio de geometrías esféricas, UOP comercializó el catalizador DeH-11 como la primera "esfera con capas" en el que una delgada capa reactiva cubre una esfera inerte. Por otro lado, Rende et al. [91,92] patentaron un proceso de deshidrogenación utilizando catalizador "layered" con capas, que consta de un núcleo interno como la alfa-alúmina y una capa exterior unida al núcleo interno compuesta de óxidos inorgánicos refractarios como la  $\gamma$ -alúmina y tiene dispersado uniformemente un metal noble del grupo VIII y un promotor como el estaño. Esta capa también contiene un modificador de metales tal como es el litio. Esta composición del catalizador muestra mejoras en la durabilidad y en la selectividad para la deshidrogenación de hidrocarburos, especialmente en condiciones de deshidrogenación con una baja concentración de agua.

Se debe mencionar que existen varias patentes concernientes a la deposición de gamma alúmina sobre materiales porosos utilizando diversas técnicas de coating. [76-78, 89, 98, 99].

De las metodologías halladas en la bibliografía, el método de sol-gel aparece como una de las técnicas simple más importante para preparar láminas cerámicas ya que se puede realizar a baja temperatura, provee alta pureza y especialmente un control preciso de la composición y permite el coating de geometrías complejas [69, 72]. Actualmente el método de sol-gel se usa ampliamente en coatings funcionales. Además, no se han

encontrado trabajos publicados acerca del estudio y caracterización de catalizadores bimetálicos preparados por coating, por lo que resulta de interés el conocimiento de los mismos.

### I.3. Objetivos de la Tesis

El proceso de deshidrogenación catalítica de parafinas está acompañado por varios factores vinculados al catalizador tales como deposición de carbono, longitud del ciclo operativo, regenerabilidad y aspectos aún no dilucidados totalmente en la literatura y que dependen también del tipo de catalizador.

Uno de los aspectos de interés en estudios sobre catálisis heterogénea consiste en correlacionar las condiciones de preparación de los catalizadores con sus propiedades fisicoquímicas y su comportamiento en reacción. Resulta importante contar con bases científicas para el desarrollo de nuevos catalizadores industriales más eficientes a los ya existentes que conduzcan a un excelente comportamiento del proceso. Teniendo en cuenta lo anterior, la finalidad específica de esta tesis es:

**a)** Desarrollar catalizadores específicos para la deshidrogenación selectiva de parafinas de bajo y alto peso molecular, con sus capacidades hidrogenolizantes e hidrocraqueantes pasivadas. Para ello se propone la preparación de catalizadores mono y bimetálicos (basados en Pt) soportados sobre estructuras del tipo espinelas de zinc y sobre soportes cerámicos inertes, no porosos y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poco porosa para la deshidrogenación de parafinas livianas y pesadas.

**b)** Desarrollar y poner a punto diferentes técnicas de síntesis de materiales apropiados desde el punto de vista catalítico, fisicoquímico y mecánico para su uso como soportes tal como son la espinela de Zn y los soportes con "coating". En el segundo caso, se propone la preparación de los catalizadores por "coating" que generalmente consiste en cubrir el soporte estructurado con un material poroso de alta área superficial seguido de una impregnación con los precursores de la fase catalítica cuya descomposición bajo condiciones controladas conduce a la fase activa. [69, 78].

En los estudios de "coating" de soportes inertes se utilizarán varias técnicas de deposición, pero todos los métodos persiguen el mismo objetivo, obtener una capa uniforme con resistencia térmica y mecánica, libre de grietas, que no se desprenda ni se descascare [69-100]. Aunque algunos nuevos métodos de deposición se han desarrollado para mejorar la performance del coating, se presentan problemas tales como el alto costo de los equipos, la complejidad del proceso y la dificultad en el control. Como resultado de esto, el costo del

producto es mayor que el de aquellos soportes no cubiertos, por lo que resulta interesante encontrar nuevas metodologías a fin de minimizar estos aspectos.

c) En la actualidad resulta importante desarrollar catalizadores más eficientes para los procesos de deshidrogenación, lo que implica optimizar no sólo el rendimiento a olefinas sino también lograr ciclos operativos de mayor duración, para lo cual se busca minimizar la desactivación y mejorar las propiedades de regenerabilidad de dichos materiales. No hay estudios comparativos acerca de la estabilidad de las distintas formulaciones catalíticas presentadas en la literatura. De aquí la importancia de estos aspectos.

#### I.4. Descripción de las etapas de la tesis

El trabajo experimental que se propuso en esta tesis contempla dos líneas de estudio:

- I) Estudio de catalizadores soportados sobre espinelas de Zn.
- II) Estudio de catalizadores preparados por coating.

Se desarrollaron los siguientes puntos:

1. Análisis termodinámico y de las variables del proceso de deshidrogenación de parafinas livianas (n-butano a butenos) y pesadas (n-decano a 1-deceno).
2. Preparación y caracterización de catalizadores soportados sobre espinelas de Zn.

**2a.** Síntesis de espinelas del tipo de aluminatos de Zn, utilizando diversos métodos de obtención propuestos por la literatura para su uso como soportes de catalizadores [45-69]. Las metodologías empleadas en este trabajo fueron:

➤ **Método cerámico:** El procedimiento consiste en la reacción directa en estado sólido de una mezcla de materiales componentes a temperaturas elevadas durante tiempos prolongados. Se empleará la técnica de Stroheimer y Hércules [45] para obtener  $ZnAl_2O_4$ , la que también se aplica para la obtención de  $MgAl_2O_4$ . [45, 65].

Se puede mencionar como variantes del método cerámico la “**síntesis mecanoquímica**” basada en la misma técnica anterior pero con activación de las reacciones químicas por energía mecánica [68-69].

➤ **Coprecipitación:** Requiere la precipitación de dos o más iones metálicos deseados en el seno de una disolución. En nuestro caso se utilizó nitrato de Zn y Al, entre otros compuestos.

La caracterización de los distintos soportes se efectuó mediante el uso de técnicas de determinación de propiedades texturales (superficie específica y tamaños de poros), análisis termogravimétricos (ATG), difracción de rayos X para analizar la fase formada en los diferentes materiales sintetizados, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja con FTIR, análisis de la composición química y estudio de la acidez (Deshidratación de isopropanol, determinación de pH de equilibrio y DTP de piridina).

**2.b.** Preparación de los catalizadores mono y bimetálicos soportados mediante técnicas de impregnación de precursores metálicos. Análisis del efecto del agregado de Sn y Ge al Pt. Estudio de la relación atómica (Sn o Ge)/Pt. Caracterización y propiedades catalíticas. Elección de la formulación catalítica más conveniente.

Para la caracterización de las distintas formulaciones catalíticas desarrolladas sobre las espinelas de Zn, se recurrió a diferentes técnicas, tales como: RTP; OTP; DRX, XPS, quimisorción de H<sub>2</sub>, reacciones test de hidrogenólisis de ciclopentano y deshidrogenación de ciclohexano y microscopía electrónica de transmisión y de barrido (TEM y SEM).

**3.** Preparación de catalizadores soportados preparados por coating, que incluyó:

**3.a.** Desarrollo de una técnica adecuada para lograr el coating de  $\gamma$ -alúmina porosa en la periferia de esferas cuyo núcleo sea  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o un material cerámico de muy baja porosidad. La caracterización de los distintos soportes se efectuó mediante el uso de técnica de determinación de propiedades texturales (superficie específica y tamaños de poros), difracción de rayos X para analizar la estructura de los diferentes materiales y microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la superficie.

**3.b.** Preparación de los catalizadores mono y bimetálicos soportados mediante técnicas de impregnación. Análisis del efecto del agregado de Sn, Ge y Pb al Pt. Estudio de la relación atómica (Sn, Ge o Pb)/Pt. Caracterización y propiedades catalíticas. Elección de la formulación catalítica más conveniente.

**3.c.** Estudio del efecto del agregado de metales alcalinos (Li) a los catalizadores obtenido por coating.

Para la caracterización de las distintas formulaciones catalíticas desarrolladas anteriormente también se acudió a diferentes técnicas, tales como: RTP; OTP; DRX, XPS, quimisorción de H<sub>2</sub>, reacciones test de hidrogenólisis de ciclopentano y deshidrogenación de ciclohexano y microscopía electrónica de transmisión y de barrido (TEM y SEM).

**4.** Selección de los mejores catalizadores bimetalicos en base a los resultados obtenidos en la reacción de deshidrogenación de parafinas livianas (deshidrogenación de n-butano en flujo continuo y de pulso) y pesadas (deshidrogenación de n-decano).

**5.** Realización de ensayos de estabilidad de los mejores catalizadores bimetalicos en base a los resultados obtenidos en la reacción de deshidrogenación de parafinas livianas a fin de seguir la evolución de la actividad y selectividad a lo largo de sucesivos ciclos operativos en la deshidrogenación de n-butano en equipo de flujo continuo, intercalando entre los ciclos operativo de reacción, etapas de regeneración



## I.5. Bibliografía

- [1] UOP PACOL DEHYDROGENATION PROCESS, Peter R. Pujadó, UOP LLC Des Plaines, Illinois. Copyright © 2004, 1997, 1986 by The McGraw-Hill Companies, Inc., McGraw-Hill
- [2] Hydrocarbon Processing, November 1987, p.67, November 1989, p.111. A. K. Kocal, B. V. Vora & T. Imai. Appl. Catal. A: General 221 (2001) 295-301.
- [3] D. Sanfilippo. Chem. Tech., August 1993, p.37.
- [4] P.R. Pujado and B.V.Vora. Hydrocarbon Processing, March 1990, p.65.
- [5] R.O. Dunn, F.M. Brinkmeyer and G.F. Shuette. "The Phillips Steam Active Reforming Process", presentado a De Witt 1990 Petrochemical Review, Houston, Texas, March 27-29, 1990.
- [6] M. Sheintuch and R.M.Dessau. Chem. Eng. Sci. 51 (4), (1996) 535.
- [7] Y. Zhu, R.G. Minet and T.T. Tsotsis. Catal. Lett. 18(1993) 49.
- [8] J. Matsuda, I.Koike, N. Kubo and E.Kikuchi. Appl. Catal. A. 3 (1993) 96.
- [9] J. Castiglioni, P.Poix and R. Kieffer. Proc. 10th International Congress on Catalysis, Budapest, Hungría, Vol. 3,1992, p.2311.
- [10] K. Kocal, B. V. Vora & T. Imai. Appl. Catal. A: General 221 (2001) 295-301.
- [11] <http://www.uop.com/higherolefins>
- [12] M.N. Gattuso; B.V. Vora and I. Imai. Chem. Age of India. (6) (1996) 37.
- [13] Rende, D. E. , Broerman; A. W., Bozzano; A.G. , Lawson; R. J. UOP LLC (Des Plaines, IL). United States Patent 096486370 (2002).
- [14] Rende, D. E., Broerman; A. W., Bozzano; A.G., Lawson; R. J. UOP LLC (Des Plaines, IL). United States Patent 096756515 (2004).
- [15] Dongara, R., Gokak; D.T., Rao K. Indian Petrochemicals Corporation Limited United States Patent 095677260 (1997).
- [16] Y. A. Timofeyeva; V.E. Ivankovskii & G. B. Isagulyants. Petrol. Chem. U.R. S.S. 17 (1) (1977)1-6.
- [17] D. Uzio; B. Didillon and E. Pellier. Institut Francais du Petrole (FR): Patente 6498280 (2000).
- [18] D. R. Dyrorff. Huntsman Pretroch. Corp. United States Patent: 6700028 (2004).
- [19] L.C. Loc, N.A. Gaidai and S.L. Kiperman Proc. 9th International Congress on Catalysis, Calgary, Canadá, 1988, p.1261.
- [20] L.C. Loc, N.A. Gaidai, B.S. Gudkov, M.N. Kostyukovskii, S.L. Kiperman, N.M. Podletnova, S.B. Kogan and N.R. Bursian. Kinet. y Katal. 27(6) (1986)1371.

- [21] L.C. Loc, N.A. Gaidai, S.L. Kiperman, H.S. Thoang, N.M. Podletnova and S.B. Kogan. *Kinet. Katal.* 32(1) (1991) 72.C.
- [22] L.C. Loc, N.A. Gaidai, B.S. Gudkov, S.L. Kiperman and S.B. Kogan. *Kinet. Katal.* 27, 6 (1986) 1365.
- [23] I.B. Yarusov, E.V. Zatlokina, N.V. Shitova, A.S. Belyi and N.M. Ostrovskii. *Catalysis Today*, (1992)13.
- [24] R.D. Cortright and J. Dumesic. *J. Catal.* 157 (1995) 576.
- [25] L.Lin, T. Zhang, Y. Zang and Z. Xu. *Appl. Catal.* 617 (1990) 11.
- [26] O.A. Barias, A. Holmen and E.A. Blekkan. *J. of Catal.*, 1(1996)158.
- [27] Larsson, B. Anderson, O.A. Barias and A. Holmen. *Catalysis Deactivation 1994*, B. Delmon and G. Froment (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, 88 (1994) 233, Elsevier Science B.V.
- [28] S. K. Sahoo; P.V.C. Rao, D. Rajeshwer; K.R Krishnamurthy and I. Singh. *Appl. Catal. A: General* 244, (2003). 311-321.
- [29] G. Padmavathi; K.K. Chaudhuri; D. Rajeshwer, G. Sreenivasa Rao; K.R. Krishnamurthy; P.C Trivedi.; K.K. Hathi & N. Subramanyam. *Chem. Eng. Science* 60, (2005) 4119-4129.
- [30] W. Wei; S. Yuhan and B. Zhong. *Chem. Comun.* 24 (1999) 2499-2500.
- [31] G.J. Siri et al. *Mat. Let.* 59 (2005) 2319-2324.
- [32] Y. Fan, L.Lin, J. Zang and Z. Xu, *Proc. 10th International Congress on Catalysis*, Budapest, Elsevier Science Publishers, Vol. C p.2507.
- [33] L. Wang, L. Lin T. Zang and H. Cai. *React. Kinet. Catal. Lett.* 52 (1) (1994) 107.
- [34] A. Castro. *Catalysis Letters* 22, (1993)123-133.
- [35] G. García Cortez, S.R. de Miguel, O.A. Scelza & A. A. Castro. (1992) *Actas de XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia. Vol 1.* 379-382.
- [36] I.Coletto, C. Jiménez, J. Gómez and F.J. Romero Salguero. *Fuel* 86 (2007) 1000-1007.
- [37] N. A. Gaidai and S. L. Kiperman. *Kinet. and Catal.* 42, (1999) 527-532.
- [38] E.A. Timofeyeva; A.P. Tyupaev, G.V. Isagulyants. *Izv. Akad. Naúk SSRR, Ser. Khim.*, (9), (1981), 2067.
- [39] A.P. Tyupaev, E.A. Timofeyeva; G.V. Isagulyants. *Neftekhimiya*, 21, (2), (1981),186.
- [40] D.T. Gokak.; A.G. Basrur; D. Rajeswar; G.S. Rao & K.R. Krishnamurthy. *React. Kinet. Catal. Lett.* 59 (2), (1996) 315-323.
- [41] A.P. Tyupaev, E.A. Timofeyeva and G.V. Isagulyants. *Russ. Chem. Bull., U.R.S.S.*, (29), 11, (1980) 1727-1730.

- [42] G.V. Isagulyants, G.B. Bursian, N.R. Greish. *Izv. Akad. Naúk SSSR, Ser. Khim., U.R.S.S.* 11, (1980), 2455.
- [43] D N.M. Podkletnova, S.B. Kogan, G.B. Bursian. *Neftekhimiya*, 60, (9), (1987), 2028
- [44] S.B. Kogan , N.M. Podletnova, O. M. Oranskaya, I.V. Semenskaya and N.R. Bursian *Kinet. and Katal.* 22 (3) (1981) 663-667.
- [45] B. R. Strohmeier and D. M. Hercules. *J. Catal.* 8, (1984) 266.
- [46] C.L. Padró, S.R. de Miguel, A.A. Castro y O.A. Scelza. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 111, (1997),191.
- [47] L.C. Loc, H.S. Thoang,. NA. Gaidai and S.L. Kiperman, *Proceeding of the 10 th. International Congress on Catalysis, "New Frontiers in Catalysis"*, L. Guzzi, F. Solymosi and P. Tetenyi (Eds), *Akademiai Kiadó, Budapest C 905* (1993).
- [48] F.B. Passos, M. Schmal and M.A. Vannice, *J. Catal.* 160 (1996)106.
- [49] G. Aguilar Ríos, M.A. Valenzuela, D.R. Acosta and Y. Schieffer, *Proc. 10th International Congress on Catalysis, Budapest (Hungria), 1992* p.1851.
- [50] N.A. Pakhomov, R.A. Buyanov, E.N. Yurchenko, A.P. Chernyshey, G.R. Kotelnikov, E.M. Moroz, A.A. Zaitseva and A. Patanov, *Kinet. y Katal.* 2 (1984) 22.
- [51] N.A. Pakhomov, R.A. Buyanov, E.M. Moroz, E.N. Yurchenko, A.P.Chernyshey, A.A. Zaitseva and G.R.Kotelnikov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 14, (3), (1980) 329.
- [52] S. A. Bocanegra; S. R. de Miguel; A.A. Castro and O.A. Scelza. *Appl. Catal. A. General.* 277, (2004)11-22.
- [53] S. A. Bocanegra; A. Guerrero Ruiz; S. R. de Miguel and O.A. Scelza. *Catal. Lett.* 96, (3-4), (2004)129-140.
- [54] R.J.Rennard and J. Freel. *J. Catal.*, 98 (1986) 235.
- [55] P. Bosch, M.A. Valenzuela, B. Zapata, D. Acosta, G. Aguilar Ríos, C. Maldonado and I Schifter, *J. Molec. Catal.* 93(1994) 67.
- [56] N.A. Pakhomov, R.A. Buyanov, E.N. Yurchenko, A.P.Chernyshey, G.R. Kotelnikov, E.M. Moroz, A.A. Zaitseva and A. Patanov. *Kinet. Katal.* 22 (1984) 2.
- [57] N.A. Pakhomov, R.A. Buyanov, E.M. Moroz, E.N. Yurchenko, A.P.Chernyshey, A. A. Zaitseva and G.R.Kotelnikov. *React. Kinet. Catal. Lett.* 14, 3, (1980) 329.
- [58] J. P. Brunelle, "Preparation of Catalyst II", *Studies in surface Science and Catalysis*, vol. 3, 1978, p. 211.
- [59] G. Aguilar- Rios and M.A. Valenzuela. *Appl. Cat. A General.* 90, (1992) 25-34.
- [60] L. Chen, X. Sun. *J. Alloy. and Comp.* 376, (2004) 257-261.
- [61] Z. Chen, E. Shi. *Mater. Lett.* 56, (2002) 601-605.
- [62] F. M. Marcus, G. M. Zwinkels. *Appl. Cat A General.* 148, (1997) 325-341.

- [63] T. Mimani. *J. Alloy. and Comp.* 315, (2001)123-128.
- [64] G. Monrós, J. Carda, M.A., Tena, P., Escribano, J., Badenes and E., Cordoncillo. *J. Mater. Chem.*, 5 (53) (1995) 85-90.
- [65] M.A. Valenzuela, G. Aguilar- Rios. *Appl. Cat. A General*. 148, (1997) 315-324.
- [66] N. J. Van der Lang., M. D. Snel, P.C. Magusin, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 24, (2004) 2417-2424.
- [67] J. Wrzyszczyk, M. Zawadzki. *Appl. Cat. A General*. 210, (2001)263-269.
- [68] M. V. Zdujic, O. B. Milosevic. *Mater. Lett.* 13, (1992)125-129.
- [69] Montanaro, G. Saracco, *Ceram. Internat.* 21, (1995) 43-49.
- [70] X. Wu, D. Weng, L. Xu, H. Li. *Surf. and Coat. Tech.* 145, (2001) 226-232.
- [71] M. Valentini M.; G. Groppi; C. Cristiani, M. Levi; E. Tronconi; P. Forzatti. *Catal. Today*. 69 (2001)307-314.
- [72] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou. *J. of the Europ. Ceram. Soc.* 20, (2000) 815-824.
- [73] C. Cristiani, M. Valentini, M. Merazzi, S. Neglia and P. Forzatti. *Catal. Today* 105, (2005)492-498
- [74] N. van der Puij, F. Dautzenberg, H. van Bekkum, J. Jansen. *Microp. and Mesop. Mat.* 27, (1999) 95-106.
- [75] A. Souto Serante and F. Guitián Rivera. *ES 2 194 566 A1*. (2003).
- [76] Y. Shigeru; Y. Yasutaka; I. Kazunori. *United States Patent: 5208206*. (1991)
- [77] C. Perego; P. Villa. *Catal. Today*. 34, 281-305. (1997).
- [78] W. Addiego and Ch. Glosea. *United States Patent: 6916943*. (2005)
- [79] Valentini; N. Nichio;.G. Groppi; C. Cristiani; E. Tronconi; P. Forzatti. *Actas del XIII JAC 2003 y 2do MercoCat 2003*. (versión en CD)
- [80] M. Vural, S. Zeytin, A. Ucisik. *Surf. and Coat. Tech.*, 97, (1997) 347-354.
- [81] Z. Ismagilov, R. Shkrabina, N. Koryabkina. *Catal. Today* 47, (1999) 51-71.
- [82] C. Yuanchun, A. Xing, H. Chuanzhen. *Chin. Science Bull.* 45, (2000)1291-1296.
- [83] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou. *J. of Mat. Sc.* 35, (2000)951-960.
- [84] S. Zhao, J. Zhang, D. Weng, X. Wu. *Surf. and Coat. Tech.* 167, (2003) 97-105.
- [85] J. Lee, H. Sohn. *J. of Mat. Research* 8, (1996) 3151.
- [86] Y. Tang, L. Zhi-da. *Mat. Lett.* 56, (2002) 446-449.
- [87] J. Bursik, R. Kuzel, P. Vanek. *Internat. J. of Inorg. Mat.* 3, (2001) 485-492.
- [88] J. Burton and R.L. Garten. *Ad. Mat. in Catal.*, Academic Press, New York, NY (1977) Cap. 6.
- [89] "Applied heterogeneous catalysis", Le Page, J.F., Cosyns, J., Courty P. Edition Technip (1987).

- [90] V. Meille, S. Palleir, G. Santa Cruz Bustamante, M. Roumanie and J. P. Reymond. Appl. Cat. A General. 286, (2005) 232-238.
- [91] Rende, D. E., Broerman; A. W., Bozzano; A.G. , Lawson; R. J. UOP LLC (Des Plaines, IL). United States Patent 096486370 (2002).
- [92] Rende, D. E., Broerman; A. W., Bozzano; A.G. , Lawson; R. J. UOP LLC (Des Plaines, IL). United States Patent 096756515 (2004).
- [93] Dongara, R., Gokak; D.T., Rao K. Indian Petrochemicals Corporation Limited United States Patent 095677260 (1997).
- [94] Y. A. Timofeyeva; V.E. Ivankovskii & G. B. Isagulyants. Petr. Chem. U.R. S.S. 17 (1) (1977) 1-6.
- [95] G.J. Antos. UOP Inc. (des Plaines, IL) United States Patent: 4268707 (1980).
- [96] F. Blejean; F. Le Pettier and B. Didillion. J. of Molec. Catal A: Chemical. 115, (2), (1997) 367.
- [97] L. Giani, C. Cristiani, G. Grppi and E. Tronconi. Appl. Cat. B: Environmental. 62, (2005)121-131.
- [98] S. Kawagoshi and K. Funabiki, United States Patent: 3947340 (1976).
- [99] K. Brundage; S. Swaroop; H. Srinivas. United States Patent: 6365259 (2002).
- [100] C. Pereira; J. Kubsh and L. Hegedus. United States Patent: 4771029 (1988).

***Capítulo II***

***ANÁLISIS TERMODINÁMICO Y CINÉTICO DE LOS  
PROCESOS DE DESHIDROGENACIÓN DE PARAFINAS  
LIVIANAS Y PESADAS.  
SELECCIÓN DE FUNCIONES CATALÍTICAS***

---

## II.1. Introducción.

A fin de estudiar el proceso de deshidrogenación de parafinas livianas se eligió el hidrocarburo n-butano mientras que para el estudio de las parafinas pesadas se optó por n-decano.

## II.2. Análisis termodinámico de los procesos de deshidrogenación de parafinas.

Las reacciones de deshidrogenación de parafinas presentan dos características básicas que influyen fuertemente en aspectos conceptuales del diseño tecnológico:

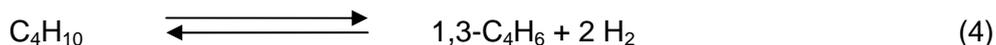
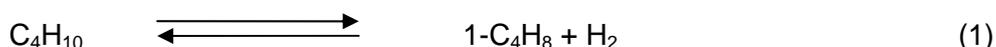
- a) la reacción es muy endotérmica y reversible.
- b) la conversión por paso está limitado por el equilibrio termodinámico.

### II.2.1. Análisis termodinámico del proceso de deshidrogenación de n-butano.

Para el análisis termodinámico se tendrá en cuenta la deshidrogenación de n-butano y las reacciones colaterales. En otras palabras se considerará un esquema de reacción consistente 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 carbón.

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.

### Reacciones de deshidrogenación.



### Reacciones de hidrogenólisis y craqueo.

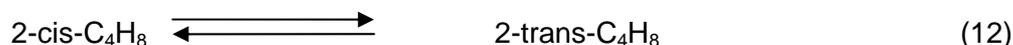
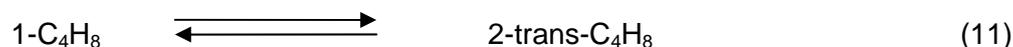
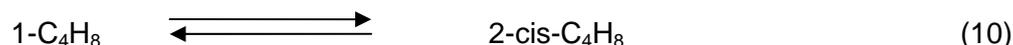




### Reacciones de formación de carbón.



### Reacciones de isomerización.



Para estudiar el comportamiento del equilibrio con la temperatura se extrajeron valores de  $\Delta G$  y  $\Delta H$  de datos informados en la literatura [1]. En la Tabla II.1 se presentan los datos de  $\Delta H^0$  de las reacciones de deshidrogenación 1 a 9, de las cuales las reacciones 1 a 4 son endotérmicas, lo que implica la necesidad de trabajar a elevadas temperaturas para lograr conversiones apreciables desde el punto de vista termodinámico.

**Tabla II.1.** Valores de calor de reacción ( $\Delta H^0$ ) para las distintas reacciones en el proceso de deshidrogenación de n-butano

Reacción		$\Delta H^0$ (T= 25°C) (Kcal/mol)
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\rightleftharpoons$ 1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (1)	30,12
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\rightleftharpoons$ 2-cis-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (2)	28,48
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\rightleftharpoons$ 2-trans-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (3)	27,48
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\rightleftharpoons$ 1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (4)	56,48
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\rightleftharpoons$ C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + CH <sub>4</sub> (5)	17,14
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\rightleftharpoons$ C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (6)	22,41
$\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$	$\rightleftharpoons$ C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + CH <sub>4</sub> (7)	-12,56
$\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$	$\rightleftharpoons$ 2 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (8)	-10,33
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\rightleftharpoons$ 4 C + 5 H <sub>2</sub> (9)	30,15

### II.2.1.1. Variables del proceso de deshidrogenación de n-butano.

A continuación se describen los parámetros que resultan importantes estudiar ya que inciden directamente sobre la conversión y selectividad de la reacción.

#### Temperatura.

La temperatura es una variable que es usada para controlar la velocidad de conversión en el reactor. La temperatura puede ser aumentada en el curso de la reacción y así aumentar la conversión pero al mismo tiempo disminuyen la vida útil del catalizador y la selectividad hacia el producto deseado. Para parafinas desde  $C_2$  hasta  $C_6$ , se necesitan temperaturas en el rango de  $530^{\circ}C$ - $730^{\circ}C$  para alcanzar niveles económicamente aceptables de conversión de parafina. Por otro lado la constante de equilibrio comienza a tener valores apreciables a partir de temperaturas superiores a  $427^{\circ}C$ . La Figura II.1 muestra la conversión de equilibrio en función de la temperatura, tal como se aprecia, las parafinas livianas necesitan mayores temperaturas para obtener el mismo grado de conversión. Además requieren mas calor por unidad de producto, tal como se observa en la Figura II.2 que muestra la conversión de equilibrio en función de la relación molar  $He/C_4H_{10}$  para diferentes relaciones molares  $H_2/C_4H_{10}$ .

#### Presión.

La estequiometría de la reacción de deshidrogenación de n-butano sugiere que la conversión se favorece a menores presiones. Algunas observaciones se pueden realizar en base a estos datos. Las reacciones deseadas (1, 2 y 3) tienen un  $\Delta v > 0$  ( $\Delta v = \sum v_i$ ;  $v_i$  = coeficiente estequiométrico), lo que indica que la reacción se verá favorecida termodinámicamente a bajas presiones o con dilución de inerte (Figura II.2) y a elevadas temperaturas debido a su endotermicidad (Figura II.1).

#### Relación $H_2/n$ -butano.

El  $H_2$  es producto de la reacción por lo que su presencia desfavorece las reacciones deseadas. Por otra parte el  $H_2$  favorece las reacciones de hidrogenólisis (reacciones 7 y 8), pero presenta una influencia negativa sobre la reacción de formación de carbón (reacción 9).

Es conocido el hecho de que, si se realiza un estudio termodinámico de todas las reacciones que se llevan a cabo simultáneamente a altas temperaturas de reacción, las reacciones de hidrogenólisis y principalmente la reacción de formación de carbón se ven

sumamente favorecidas frente a la reacción de deshidrogenación. En consecuencia, para poder estudiar la influencia de algunas variables sobre la conversión de equilibrio, se consideraron solamente las reacciones de deshidrogenación para el presente estudio.

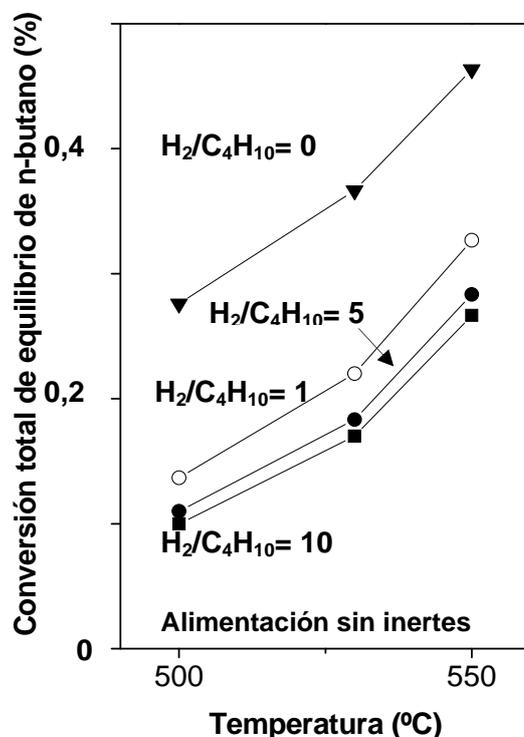
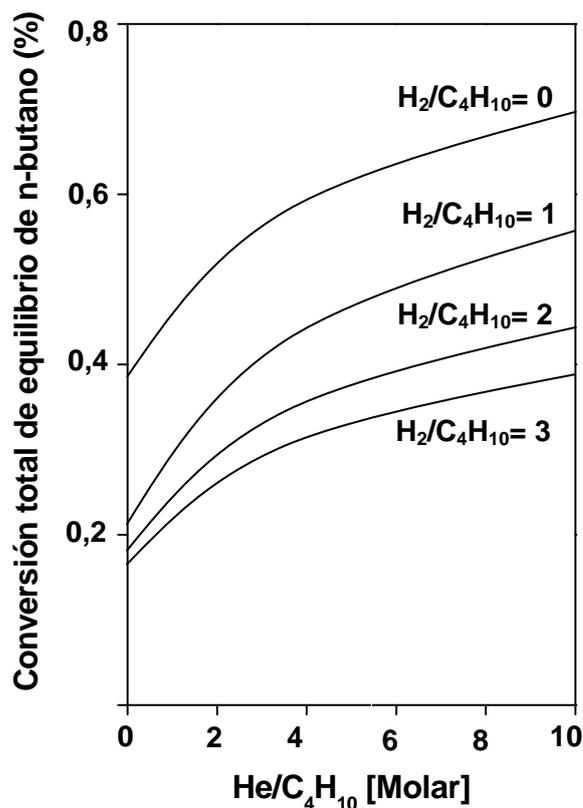


Figura II.1. Conversión de equilibrio en función de la temperatura.

En la Figura II.1 se grafica la conversión de equilibrio de la reacción de deshidrogenación de n-butano en función de la temperatura para distintas relaciones molares H<sub>2</sub>/n-butano en la alimentación. Se observa que la reacción tiene importancia a temperaturas elevadas, pero debe tenerse presente que las reacciones de formación de coque adquieren importancia a dichas temperaturas. Además se observa claramente el efecto desfavorable sobre la conversión de equilibrio que tiene el hidrógeno.



**Figura II.2.** Conversión de equilibrio en función de la relación molar  $\text{He}/\text{C}_4\text{H}_{10}$  para diferentes relaciones molares  $\text{H}_2/\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

En la Figura II.2 se muestra la relación existente entre la conversión de equilibrio y la relación entre inertes y n-butano y entre hidrógeno y butano. Se observa que:

- 1) La incorporación de un inerte en la alimentación favorece la deshidrogenación.
- 2) Las presiones elevadas de  $\text{H}_2$  desfavorecen sustancialmente la reacción.

El aumento de la presión de hidrógeno tiene efectos contrapuestos, por un lado desfavorece termodinámicamente la reacción deseada, pero paralelamente disminuye la formación de coque, por lo que desde el punto de vista tecnológico podría existir un valor óptimo.

En la Tabla II.2 se resumen las condiciones elegidas para estudiar la reacción de deshidrogenación de n-butano un equipo de flujo continuo derivadas de ensayos previos como de literatura.

**Tabla II.2.** Resumen de las condiciones de la reacción deshidrogenación de n-butano.

<b>Condiciones de operación</b>
<b>Temperatura</b> , T = 530 °C
<b>Presión</b> , P = 1 atm
<b>Caudal de Butano</b> , Q <sub>b</sub> = 8 ml/min
<b>Caudal de Hidrógeno</b> , Q <sub>H</sub> = 10 ml/min
<b>Relación molar H<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b> = 1,25
<b>Masa de catalizador</b> : 0,2 g

### II.2.2. Análisis termodinámico del proceso de deshidrogenación de n-decano.

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

#### Reacciones de deshidrogenación.

##### a) Formación de olefinas



##### b) Formación de diolefinas o dienos



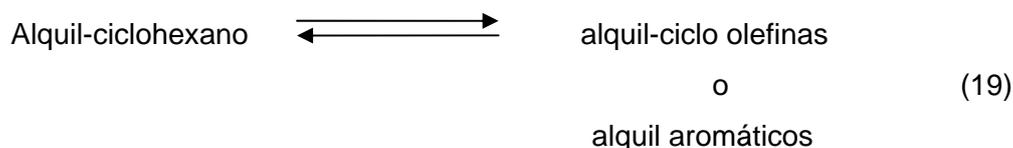
##### c) Formación de aromáticos



#### Reacciones de hidrogenólisis y craqueo



#### Reacciones de isomerización y ciclización



### Reacción de formación de carbón



La reacción principal es la deshidrogenación de n-decano para dar 1-deceno ( $\alpha$ -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 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).

En el sistema de reacción descrito anteriormente la conversión de n-parafinas a n-olefinas está cerca del equilibrio, mientras que las otras reacciones no están en equilibrio. Por lo tanto, desde el punto de vista práctico, el único proceso termodinámico a ser considerado es la deshidrogenación primaria de n-parafinas a n-olefinas.

Un modelo reaccionante para el cálculo termodinámico de la deshidrogenación de parafinas lineales de alto peso molecular fue propuesto por Eliseev et al. [2]. En este sentido, ellos han desarrollado un estudio sistemático del cálculo del equilibrio de la deshidrogenación de los n-alcanos de  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{14}$  hasta n-alquenos en un rango de temperaturas de 427 a 527 °C, presión total de 1 atm y diferentes relaciones  $\text{H}_2/\text{n-parafinas}$ , efectuando además una comprobación experimental de los resultados obtenidos.

Dicho modelo supone que la reacción de deshidrogenación de n-parafinas (P) hasta n-monoolefinas (O) se puede representar a través de un conjunto de reacciones independientes de tipo:



Donde  $\text{O}_n$  representa una n-monoolefina con posición del doble enlace entre el átomo de  $\text{C}_n$  y el siguiente. En el caso del 1-deceno son posibles 5 posiciones (n) del doble enlace.

Las relaciones fundamentales para los cálculos se deducen partiendo de la hipótesis de que la mezcla inicial se compone de 1 mol de n-alcano, M moles de  $\text{H}_2$  y N moles de gas

inerte. Si se designa mediante  $X_1, X_2, X_3$ , etc. los moles en el equilibrio del alqueno-1, alqueno-2, etc. respectivamente, entonces las cantidades de moles en el equilibrio serán:

$M + (\sum X_n)$  moles de  $H_2$ ,  $(1 - \sum X_n)$  moles de alcano y  $(\sum X_n)$  moles alqueno, donde:  $\sum X_n = X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n$ , siendo  $n =$  número de la reacción acorde al esquema (21). Se puede demostrar que, entre las concentraciones de equilibrio y la constante de equilibrio de la reacción  $n$ -ésima, existe la siguiente relación:

$$K(n) = \frac{X_n(M + \sum X_n)P}{(1 + M + N + \sum X_n)(1 - \sum X_n)} \quad \text{Ecuación II.2}$$

Donde:  $P =$  presión total

$M =$  Moles de Hidrógeno

$N =$  Moles de gas Inerte

$X_n =$  Moles de  $n$ -ésimo alqueno

### II.2.2.1. Variables del proceso de deshidrogenación de $n$ -decano.

A continuación se describen los parámetros que resultan importantes estudiar ya que inciden directamente sobre la conversión y selectividad de la reacción.

#### Temperatura.

Ya que 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.

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 y por ende menor es la cantidad de parafinas a reciclar por TM de LAB (Toneladas métricas de Lineal Alquibenceno). Pero esto trae desventajas: menor vida útil del catalizador, formación de coque y pobre selectividad. La conversión de equilibrio es favorecida tanto a altas temperatura como a bajas presiones.

El rango habitual de temperaturas de trabajo para deshidrogenación está entre  $425^\circ\text{C}$  y  $525^\circ\text{C}$ . En este estudio se adoptó una temperatura de trabajo de  $465^\circ\text{C}$ .

Para estudiar el desplazamiento del equilibrio con la temperatura se extrajeron valores de  $\Delta G$  y  $\Delta H$  en función de la temperatura de datos bibliográficos [2]. Con la ecuación 21 y los correspondientes valores de  $K(n)$ , se calcularon las concentraciones de equilibrio para la deshidrogenación de  $n$ -decano [3], bajo diferentes condiciones. En la Tabla II.2. se

presentan los valores de calor de reacción ( $\Delta H^0$ ) para las distintas reacciones en el proceso de deshidrogenación de n-decano.

**Tabla II.2.** Valores de calor de reacción ( $\Delta H^0$ ) para las distintas reacciones en el proceso de deshidrogenación de n-decano.

Reacción		$\Delta H^0$ (T= 25°C) (Kcal/mol)
$C_{10}H_{22}$	$\rightleftharpoons C_{10}H_{20} + H_2$ (n=1)	29,83
$C_{10}H_{22}$	$\rightleftharpoons C_{10}H_{20} + H_2$ (n=2)	28,18
$C_{10}H_{22}$	$\rightleftharpoons C_{10}H_{20} + H_2$ (n=3=4)	28,14
$C_{10}H_{22}$	$\rightleftharpoons C_{10}H_{20} + H_2$ (n=5)	27,96

Partiendo de la base de que se trata de una reacción endotérmica (Tabla II.2) el efecto de un aumento de temperatura es termodinámicamente favorable para lograr conversiones apreciables de todo el rango de olefinas.

En la Figura II.3 se indica la conversión total de equilibrio de n-decano a 427, 460 y 527 °C y a distintas relaciones molares de  $H_2/n-C_{10}$ .

### Presión.

La conversión de equilibrio a monoolefinas se ve favorecida por bajas presiones en el sistema de reacción. En efecto, las reacciones de deshidrogenación se desarrollan con aumento del número de moles gaseosos ( $\Delta v > 0$ ), por lo cual se ven favorecidas termodinámicamente a bajas presiones totales o con agregado de inerte como se mencionó anteriormente. La presión es elegida en base al sistema catalítico empleado es un compromiso entre la estabilidad del catalizador y un alto rendimiento a monoolefinas. Se eligió trabajar a presión atmosférica.

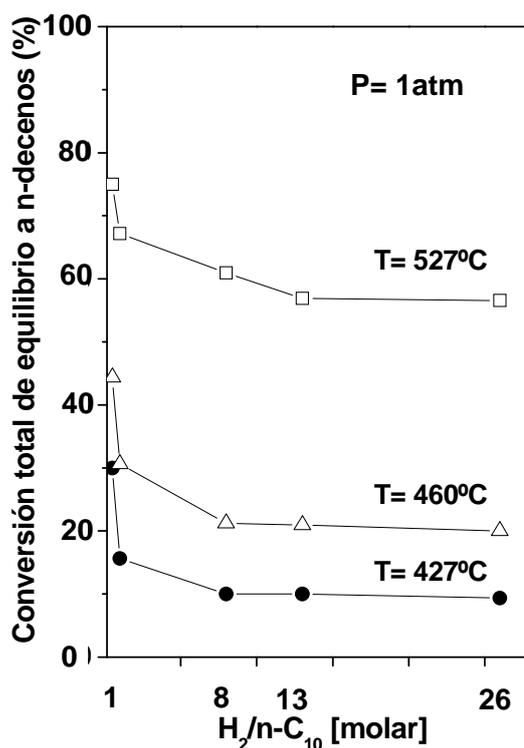


Figura II.3. Conversión total de equilibrio a n-decenos vs  $H_2/n-C_{10}$ .

#### Relación $H_2/n$ -decano.

La relación molar entre hidrógeno e hidrocarburo se define como la relación entre los moles de hidrógeno en el gas de reciclo y los moles de hidrocarburo en la alimentación. 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.

La desventaja de trabajar con baja relación  $H_2/n$ -decano (menor presión parcial de hidrógeno) es que la velocidad de formación de coque incrementa y acorta la vida útil del catalizador. Generalmente la optimización de la relación  $H_2/n$ -decano se hace a través del balance entre la pérdida de vida útil del catalizador y el costo de utilidad del compresor. Se utilizó  $R H_2/C_{10}H_{22} = 4$  (molar) para el presente estudio.

#### Velocidad espacial (LHSV).

La velocidad espacial líquido hora indica el volumen de carga alimentada al reactor (parafinas de alto peso molecular) por volumen de catalizador en el reactor en una hora. La

conversión se podría controlar variando la LHSV y mejores selectividades se pueden obtener variando la temperatura del reactor a LSHV constante.

La Figura II.4. 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 mas rápidamente resultando en una baja selectividad a olefinas [4]. La Velocidad espacial (LHSV) elegida para trabajar fue de  $LSVH (h^{-1}) = 40$ .

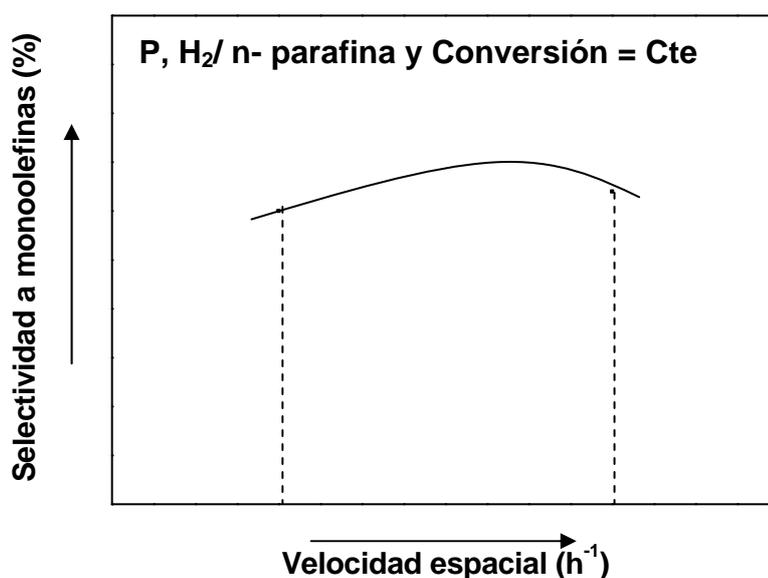


Figura II.4. Selectividad vs velocidad espacial.

En la Tabla II.3 se presentan las condiciones elegidas para la reacción en estudio tanto derivadas de ensayos previos como de literatura sobre las condiciones de reacción en escala industrial.

**Tabla II.3.** Resumen de las condiciones elegidas para estudiar la reacción de deshidrogenación de n-decano.

---

Condiciones de operación
Temperatura, $T = 465\text{ }^{\circ}\text{C}$
Presión, $P = 1\text{ atm}$
Caudal de n-decano, $Q_d = 0,24\text{ ml/min}$
Caudal de Hidrógeno, $Q_H = 100\text{ ml/min}$
$R_{H_2/C_{10}H_{22}} = 4$ (molar)
$LSVH\text{ (h}^{-1}\text{)} = 40$
Masa de catalizador: $0,35\text{ g}$

---

### II.3. Selección de funciones catalíticas.

Los catalizadores metálicos se usan ampliamente en la industria química y petroquímica [5]. Su eficacia se atribuye a que incrementan la rapidez de transformación de las moléculas reactantes por átomo superficial de la fase activa y por segundo. En el desarrollo de un catalizador destinado a un determinado proceso industrial deben considerarse varias etapas, que se describen brevemente a continuación:

**1)** Determinar las funciones catalíticas necesarias de acuerdo al tipo de reacción química y los requerimientos generales del proceso que se deseen realizar. En algunos casos es posible elegir a priori la o las funciones catalíticas que podrían considerarse más aptas para obtener una adecuada eficiencia catalítica. Es de resaltar las necesidades del conocimiento previo de las posibles reacciones y de los mecanismos involucrados con el mayor detalle posible para realizar una primera selección de las funciones catalíticas.

**2)** Definir las posibles formulaciones a utilizar en base al conocimiento del tipo de funciones catalíticas necesarias. El análisis de todos los antecedentes científicos y tecnológicos existentes relacionados con el proceso a llevar a cabo pueden contribuir a limitar el número de formulaciones a ensayar o a sugerir nuevos puntos de partida.

**3)** Elegir los métodos de preparación que serían adecuados de acuerdo a los distintos tipos de catalizadores, sus elementos constituyentes y los efectos estructurales que se deseen lograr, como así también evaluar su aplicación a nivel industrial.

**4)** Correlacionar el comportamiento catalítico con las propiedades fisicoquímicas que permitan la optimización de las técnicas de preparación más adecuadas. Para ello es necesario realizar experiencias para evaluar la actividad, selectividad y estabilidad y también

caracterizar las muestras tanto en sus propiedades texturales y químicas como en sus características superficiales los cuales son en muchos casos decisivas.

5) En la selección de un catalizador industrial, además deben ser consideradas otras características que pueden ser definitivas, tales como: propiedades mecánicas (resistencia a la rotura, abrasión, etc), reproducibilidad, estabilidad térmica, regenerabilidad, características morfológicas (relacionadas con el tipo de reactor que se va a utilizar), además de los aspectos económicos, los cuales son también en muchos casos decisivos.

### **II.3.1. Componentes de un catalizador.**

Específicamente en esta tesis lo que interesa es la producción de olefinas lineales a partir de la deshidrogenación de parafinas y específicamente monoolefinas lineales a partir de parafinas de bajo y alto peso molecular. Para ello el catalizador debe contar con una función deshidrogenante, que puede ser aportada por un metal del grupo 10. Los metales de este grupo, además presentan propiedades hidrogenolíticas que resultan indeseables en reacciones con hidrocarburos. En este caso deberá haber una solución de compromiso tratando de inhibir la hidrogenólisis de los metales nobles por aporte de algún otro elemento metálico del grupo 14 (Sn, Ge, Pb, etc) o del 13 (In, Ga) [6].

Además es necesario determinar sobre que material o materiales se los va a soportar. Los soportes deben reunir determinados requisitos tales estabilidad textural y superficial, como así también estabilizar la fase metálica soportada. Existen diversos materiales tales como alúmina, sílica alúmina, zeolitas, etc., pero debido a su carácter ácido pueden dar lugar a reacciones indeseables de craqueo e isomerización.

Debido a las características termodinámicas de estos procesos, estudiados previamente, a altas temperaturas adquieren gran importancia las transformaciones irreversibles de reacciones indeseables y paralelamente la formación de coque puede ser elevada y juega un rol importante a la hora de elegir los componentes del catalizador. El catalizador por un lado debería tener una baja velocidad de formación de carbón, para aumentar los tiempo de reacción (tiempos de reacción entre regeneraciones) y por otra parte debería ser capaz de sufrir sucesivas regeneraciones (quemado de coque) sin que se altere sustancialmente.

#### **II.3.1.1. Componentes metálicos.**

Los metales del grupo 10 tienen en general una elevada actividad en la deshidrogenación de alcanos [7-13], pero en contrapartida tienen propiedades de

isomerización e hidrocrqueo que son indeseables, dando como reacción secundaria la hidrogenólisis de los mismos.

El Ni, Rh, Ir y Ru son muy activos en la hidrogenólisis, el Co y Os muestran una actividad intermedia, mientras que el Pt y el Pd son menos activos en dicha reacción; también hay que destacar que el Ru, Co, Ni y Os tienen tendencia a dar múltiples productos de fragmentación, en tanto que el Pt, Pd, Rh e Ir dan productos de fragmentación simple. Por lo expuesto anteriormente se concluye que el Pt presenta alta actividad deshidrogenante y cierta capacidad isomerizante, baja actividad hidrogenolítica, produciendo en este último caso fragmentación simple, por lo cuál se eligió al Pt como fase activa de los catalizadores [14-16].

El agregado al Pt de un metal inactivo del grupo 14, como el Sn, Ge, Pb, etc. produce, entre otros, un efecto geométrico de dilución del Pt rompiendo los ensambles atómicos necesarios para ciertas reacciones que requieren ensambles grandes como las de hidrogenólisis y formación de carbón; también se ha observado que en estos sistemas que existe un posible efecto electrónico que modifica la fuerza de adsorción metal-intermediario. Esto hace que en la deshidrogenación puedan disminuir algunas reacciones indeseables como la formación de carbón, que tiene como intermediarias las moléculas alquénicas.

Además es importante evitar la presencia en el catalizador de compuestos halogenados (cloruros y fluoruros) que aumentan la función ácida y promueven las reacciones indeseables (craqueo, isomerización de n-parafinas y producción de productos livianos).

### **II.3.1.2. Soporte del catalizador.**

El soporte, como su nombre lo indica, sirve para dispersar los diferentes componentes catalíticos depositados en él. Puede así mismo actuar como soporte diluyente y estabilizador de los componentes activos como así también puede, en muchos casos, contribuir a la actividad catalítica. En esos casos puede presentar sus propios centros activos para la transformación de productos intermedios, como es el caso de catalizadores multifuncionales. También pueden modificar la estructura de los metales u óxidos activos depositados en su superficie, o puede reaccionar químicamente con dichos componentes activos [17,18].

Las características del soporte son el resultado de su propia génesis [19] y de los tratamientos que sufre hasta llegar al catalizador terminado. Las características más importantes que debe tener un soporte son su estabilidad térmica y estructural, resistencia mecánica, buena capacidad dispersante de la fase metálica y su inercia química, ya que por

las altas temperaturas necesarias para la deshidrogenación se producen reacciones laterales, por ejemplo, la presencia de sitios ácidos favorece reacciones laterales de craqueo de alcanos, polimerización e isomerización de alquenos.

La textura porosa (volumen de poros, distribución de tamaños de poros y superficie específica) tiene influencia tanto en las etapas de preparación de los catalizadores como durante su uso en la reacción al estar íntimamente vinculada a las características de difusividad de reactivos y productos en los poros.

En catálisis heterogénea, las reacciones tienen lugar en la superficie de sólidos. Sin embargo, es de notar que un aumento de la velocidad de la etapa de reacción química puede producir una limitación debida a la difusión a través de los poros muy estrechos dando lugar a menores factores de efectividad. Es de notar que para un dado volumen de poros la superficie específica se incrementa con menores radios medios de poros, y que a su vez mayores valores de superficie específica favorecen la dispersabilidad de la fase metálica. Pero al disminuir el radio medio de poros se puede estar en régimen de difusividad Knudsen, donde la difusividad disminuye con menores radios medios de poros y con ello aumenta el módulo de Thiele, lo que produce una consecuente disminución del factor de efectividad. Por lo tanto el radio medio de poros óptimo es una solución de compromiso entre estos factores.

Algunos de los soportes utilizados en catalizadores metálicos soportados son la sílica ( $\text{SiO}_2$ ) [20], la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [21-24], sílica-alúminas, el carbón activado bajo diferentes formas (gránulos, fibras, fieltros) [25], las zeolitas [14], el MgO [26], etc.. Dentro de estos soportes se han elegido materiales a utilizar en función de los requisitos mencionados:

➤  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : es el más utilizado en deshidrogenación [21-24], tiene como ventajas entre otras su excelente capacidad dispersante del metal y su buena resistencia mecánica y térmica, pero presenta sitios ácidos Lewis que, como se mencionó, catalizan las reacciones laterales indeseables de craqueo, isomerización y polimerización. En los catalizadores soportados preparados por coating se aplica una capa de  $\gamma$ -alúmina porosa en la periferia de esferas cuyo núcleo es de muy baja porosidad o no poroso e inerte.

Por ello también se han utilizado alúminas a las que han adicionado metales alcalinos (Na, Li, K) para envenenar dichos sitios ácidos y mejorar su capacidad deshidrogenante [24, 27, 28], pero que pueden traer aparejado otros problemas, como disminución de la actividad. En nuestro caso se selecciono al Li como dopante de la alúmina.

➤ Óxidos con estructuras tipo espinelas: estos soportes tienen, en general, una muy buena estabilidad térmica y baja capacidad de sinterización metálica. En efecto, se ha

encontrado que estos óxidos con estructuras tipo espinela tales como  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  tienden a prevenir la sinterización del Pt debido a una fuerte interacción metal soporte [29-31]. Todas estas propiedades son de mucho interés para reacciones de deshidrogenación de parafinas. Además, es de remarcar que estos soportes presentan un carácter neutro desde el punto de vista ácido-base.



#### II.4. Bibliografía.

- [1] N. A. Eliseev, A.G. Pogorelov, O.D. Sterligov, T.V. Yanchevskaya, A.P. Barcova and G.V. Isagulyants. *Nefteknimiya* 29 (1) (1989) 39-47
- [2] D. Stull, E. Westram, G. Sinke. "The Chemical thermodynamics of Organic Compounds" J.Wiley (1969).
- [3] G. García Cortéz. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, INCAPE-FIQ-UNL, Argentina (1992)
- [4] G M.N. Gattuso; B.V. Vora and I. Imai. *Chem. Age of India*. 6 (1996) 37.
- [5] J.N. Armor. *Appl. Catal.* 78 (1991)141.
- [6] A. Bolivar, H Charcosset, M. Primet, B. Arenas and R. Torrellas. *Actas del VIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Huelva, España, 1982, pág 162.)
- [7] G.C. Bond, "Catálisis by Metals", Academic Press (1862).
- [8] A.A. Balandin. *Adv. Catal.* 19, (1968) 1.
- [9] O. Beeck, *Disc. Faraday Soc.* 8, (1950) 118.
- [10] D. Sinfelt, W Taylor and J. Yates, *J. Phys. Chem.* 69, (1965) 1877.
- [11] M. Boudart. *Adv. Catal.*, 20, (1969) 153.
- [12] A.A. Balandin. *Adv. Catal.* 19, (1968) 1.
- [13] F. Ciapetta. *Petrol. Chem. Eng.* May C19, (1961)
- [14] R.D. Cortright, J.M. Hill and J.A. Dumesic. *Catal. Today*, 55 (2000) 213.
- [15] O. A. Barias, A. Holmen and E.A. Blekkan. *J. Catal.* 158 (1996) 1.
- [16] J. M. Parera, N. S. Fígoli, G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera (Ed.). *Catalytic Naptha Reforming: Science and Tecnology*. New York: Marcel Dekker Inc (1995).
- [17] S. Bocanegra, A. Castro, O. Scelza and S. de Miguel, *Appl. Catal. (A)* 333 (2007) 49-56.
- [18] S. de Miguel, E. Jablonski, A. Castro and O. Scelza. *J. Chem.Technol. Biotechnol.*, 75 (2000) 596.
- [19] T.S. Vinnikova, V.A. Dzis'ko, L.M. Kefeli, L.M. Pyasova. *Kinetika i Kataliz.*, 9 (6) (1968)1331.

- [20] R. D. Cortright and J.A. Dumesic. *J. Catal.*, 148 (1994) 771.
- [21] S. Bocanegra, V. Rodríguez, A. Guerrero-Ruíz, O.A. Scelza y S.R. de Miguel. *Actas XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Venezuela, Setiembre 2002, Trabajo CJ 063.*
- [22] S. Bocanegra, A. Castro, A. Guerrero-Ruíz, S.R. de Miguel, and O.A. Scelza. *Chem. Eng. J.*, 118 (2006) 161-166.
- [23] A. Ballarini, C. Ricci, S. de Miguel, O. Scelza. *Catal. Today.* 107–108 (2005) 481-486.
- [24] S. de Miguel, S. Bocanegra, J.Vilella, A. Guerrero-Ruiz and O. Scelza. *Catal. Lett.* 119, (1-2) (2007) 5-15.
- [25] I. Irene M.J. Vilella, Sergio R. de Miguel, Osvaldo A. Scelza. *Chem. Eng. J.*, 114, 1-3, (2005), 33-38.
- [26] E.L. Jablonski, I.M.J. Vilella, S.C. Maina, S.R. de Miguel and O.A. Scelza. *Catal. Commun.*, 7 (2006) 18-23.
- [27] S.R. de Miguel, A.A. Castro, O.A. Scelza and J. Soria. *Catal. Letters*, 36 (1996) 201.
- [28] H. Pines and W. D. Haag. *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2471.
- [29] M.E. Olbrich and J.H. Kolts, presented at the AIChE Spring National Meeting, New Orleans, Louisiana, April 16-10 (1980)
- [30] R.J. Renard and J. Freel. *J. Catal.*, 98 (1986) 235.
- [31] G. Aguilar Rios, M.A. Valenzuela, H. Armendariz, J.M. Dominguez, D. R. Acosta and I. Schifter. *Appl. Catal. A: General*, 90 (1992) 94.

***Capítulo III***

***TÉCNICAS, FUNDAMENTOS Y EQUIPOS DE  
CARACTERIZACIÓN UTILIZADOS PARA EL DESARROLLO  
DE LA TESIS***

---

### III.1. Introducción.

Es importante obtener información sobre actividad y selectividad de los catalizadores, efectuar un seguimiento de la performance del catalizador y ajustar condiciones de trabajo para lograr la mayor vida útil posible del mismo.

Al mismo tiempo, las técnicas de caracterización utilizadas permiten conocer la estructura superficial de los catalizadores preparados, así como las modificaciones que sufre durante los procesos de preparación y reacción. Por otra parte a partir de la información obtenida se pueden determinar cuales son las fases catalíticamente activas. Es de destacar que en base a los resultados de caracterización se pueden seleccionar o proponer los métodos de preparación de catalizadores para obtener catalizadores más estables, activos y selectivos.

En este capítulo se desarrollan los fundamentos y características de las técnicas de caracterización y de los equipos utilizados.

La caracterización de catalizadores de deshidrogenación de parafinas principalmente involucró distintas técnicas de análisis y reacciones sondas de la fase metálica, tales como reducción a temperatura programada (RTP), quimisorción de gases ( $H_2$ ), reacción de deshidrogenación de ciclohexano (CH), reacción de hidrogenólisis de ciclopentano (CP), espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), microscopia electrónica de transmisión (TEM) para analizar la distribución de tamaños de partículas metálicas, entre otras.

Con el fin de caracterizar, el volumen y la superficie de los soportes obtenidos se utilizó una combinación de técnicas como: difracción de rayos X (DRX), fisisorción de  $N_2$  (área BET y tamaños de poros), la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) aplicada para analizar los grupos superficiales presentes, el análisis térmico gravimétrico (ATG) para determinar las modificaciones que sufre el soporte en las diferentes etapas de la preparación. La reacción de deshidratación de isopropanol y desorción a temperatura programada (DTP) de piridina se utilizaron para determinar el carácter ácido de los soportes y la microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar la morfología superficial de los soportes.

Además en los capítulos V y VI se describen los equipamientos necesarios para llevar a cabo la reacción de deshidrogenación de n-butano (sistema continuo y de pulsos) y n-decano (sistema continuo). Al mismo tiempo se realizaron experiencias de ciclos de reacción-oxidación-reducción-reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo para estudiar la estabilidad de los distintos sistemas catalíticos.

## III.2. Técnicas de caracterización utilizada para los soportes.

### III.2.1. Difracción de rayos-X (DRX).

Los rayos X se producen por medio del bombardeo o choque de un haz de electrones contra un ánodo o anticátodo de un metal duro. Los tubos de rayos X actuales tienen un vacío permanente ( $10^{-6}$  mm Hg); los electrones son suministrados por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo de Cu mediante una diferencia de potencial de unos 20-100kV entre cátodo y ánodo [1].

Se demostró que los rayos difractados por los cristales podían ser tratados como reflexiones de planos atómicos en la estructura cristalina, dependiendo la distancia interplanar del ángulo de difracción para una longitud de onda dada. La condición para que una familia de planos paralelos, regularmente separados en un cristal, difracte un haz de rayos X incidente se conoce con el nombre de ecuación de Bragg y se escribe del siguiente modo:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n \lambda$$

Donde:

n: tiene el valor de 0,1,2,3,4,...

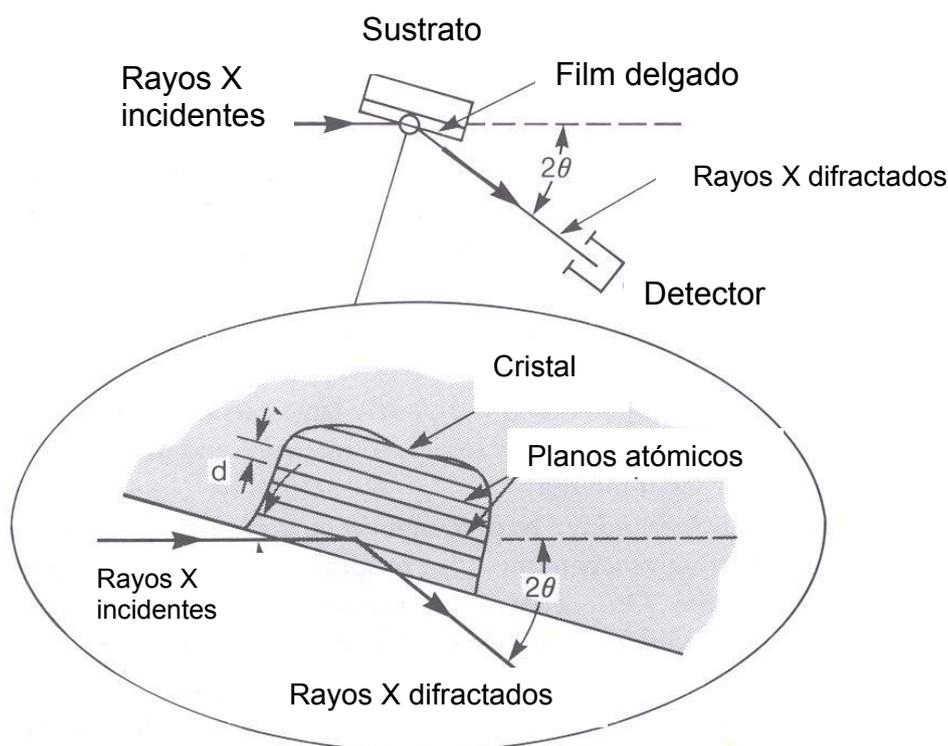
d: es el espacio interplanar

$\theta$ : es el ángulo de incidencia del haz de rayos X

$\lambda$ : es la longitud de onda de la radiación utilizada

Aunque la mayoría de las sustancias sólidas son cristalinas, sólo en casos muy aislados una muestra sólida es monocristalina. Normalmente la muestra será policristalina, es decir, se compone de multitud de diminutos cristales y estos cristales pueden tener orientaciones completamente al azar.

Uno de los dispositivos experimentales más utilizados en el método del polvo cristalino es el difractómetro de polvo. En este instrumento, un contador electrónico puede formar un ángulo variable con el haz incidente de rayos X ( $2\theta$ , 0-180°). La muestra es normalmente plana y es iluminada por un haz de rayos X divergente, que permite que la reflexión del haz se lleve a cabo por una cantidad de materia más importante, lo cual produce haces reflejados más intensos y más fáciles de detectar. Para que el haz reflejado sea focalizado de nuevo a la ventana de entrada del contador, es necesario que el portamuestra bisecte el ángulo que forma el haz incidente con el eje del contador. Mecánicamente el aparato funciona de forma tal que cuando la muestra gira un ángulo  $\theta$  el contador gira un ángulo  $2\theta$ . (Figura III.1)



**Figura III.1** Esquema del proceso de difracción de rayos x.

Entre las informaciones básicas que se pueden obtener de los datos de difracción se destacan los siguientes:

- El espaciado interplanar.
- Los índices de Miller de las reflexiones.
- Las dimensiones de la celda unidad y el tipo de red.
- La intensidad de las reflexiones.
- La identificación cualitativa de los componentes químicos.
- El análisis cuantitativo de mezclas cristalinas.
- La determinación del tamaño del cristal a partir de la anchura de la línea de difracción.

Cada sustancia cristalina tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están recogidos en las fichas y los libros de "*Joint Committee Powder Diffraction Standards*" (JCPDS), y están agrupados en índices de sustancias orgánicas, inorgánicas y minerales. La difracción de los rayos X se usa como método analítico para el estudio cualitativo de mezclas. Este estudio es más fácil si los diagramas de los constituyentes de las mezclas son conocidos.

En el diagrama de polvo de una mezcla de diversos compuestos cristalinos, las intensidades relativas de los diagramas superpuestos son proporcionales a las concentraciones de estos compuestos en la mezcla. Esto que en principio parece simple, es, a la práctica, un poco más complicado, ya que influyen en la intensidad de las reflexiones otros efectos como los de adsorción, el tamaño de grano de la muestra, la homogeneidad de la misma, etc. De todas maneras, la difracción de rayos X es la única técnica de análisis cuantitativo de fases cristalinas.

Si se considera que el cristal no presenta imperfecciones en su red cristalina, se puede suponer que la amplitud de las líneas de difracción se deben exclusivamente a la medida del cristal, juntamente a la amplitud debida al instrumento. El diámetro de la partícula cristalina,  $dp$ , se puede determinar por la ecuación de Scherrer [2]:

$$dp = k \lambda / B \cos \theta$$

donde:

- $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X
- $k$  es la constante de Scherrer que adopta valores dentro del rango 0,84 y 0,89, dependiendo de la forma del cristal
- $B$  es la amplitud angular de la línea en radianes (medida a la altura media del pico), debida al tamaño de partícula y definida como:  $B^2 = \beta^2 - b^2$ , donde:
- $\beta$  es la amplitud experimental
- $b$  es la amplitud debida al instrumento, determinada por calibración.

### III.2.1.1. Aplicaciones a la tesis- Experimental.

Esta técnica se usó para verificar la obtención de la espinela y la formación de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  en la capa depositada en los soportes preparados por "coating". 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  $2\theta$  dentro del rango de 10 y 80°. Las líneas de difracción se compararon con los patrones JCPDS para identificar los compuestos analizados. Para los soportes  $ZnAl_2O_4$  se han hecho cálculos de tamaños de partículas utilizando la mencionada ecuación de Scherrer.

### III.2.2. Determinación de las propiedades físicas: Fisorción, área BET.

La técnica de fisorción se usa ampliamente para la determinación de áreas superficiales y distribución de tamaño de poros de soportes y catalizadores.

Para conocer la extensión y las limitaciones de las medidas de fisorción, es necesario identificar los diferentes mecanismos de fisorción y determinar su dependencia con la porosidad y otros factores. El proceso de fisorción (o adsorción física) se produce cuando un gas (el adsorbato) se pone en contacto con un sólido desgasificado (el adsorbente). La fisorción de un gas sobre la superficie de un sólido es casi siempre exotérmica y puede cubrir más de una monocapa. El fenómeno de fisorción se debe a fuerzas atractivas del tipo Van der Waals. Estas se pueden dividir en

- Fuerzas de dispersión, o fuerzas de London, que provienen de fluctuaciones instantáneas de la distribución electrónica interior de un átomo o de una molécula.
- Fuerzas de tipo dipolo, debida a atracciones de tipo dipolo-dipolo o bien dipolo-dipolo inducido. Tanto uno como el otro tipo de fuerzas producen energías de atracción del orden de 1-5 kJ/mol.

Cuando la superficie de un sólido se pone en contacto con un gas, se puede producir un equilibrio entre las moléculas que quedan adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, esto depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre la cantidad de moléculas adsorbidas y la presión a una temperatura constante, se puede describir mediante una isoterma de adsorción. El estudio de la forma de estas isotermas, así como de la cantidad de moléculas adsorbidas a una determinada presión dará información sobre el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

La I.U.P.A.C. ha proporcionado una clasificación de los tipos de poros según su diámetro: microporos, los que no excedan de 2 nm de diámetro, mesoporos, (poros hasta 50 nm) y macroporos (poros con un diámetro mayor de 50 nm).

Antes de proceder a realizar la adsorción, es necesario someter las muestras a un procedimiento experimental previo con el fin de limpiar la superficie desgasificándola (eliminación de los gases que puedan tener adsorbidos). Esto se realiza mediante la combinación de vacío y un aumento de la temperatura del sólido a desgasificar.

Es imprescindible realizar un vacío mínimo de  $10^{-4}$  Torr para la determinación del área superficial y la distribución de tamaños poros. La velocidad de desorción depende mucho de la temperatura, a mayor temperatura, más rápidamente se desgasificará la muestra. Debe tenerse en cuenta que no se produzca un cambio en la estructura del sólido por el efecto del aumento de la temperatura. Por esta razón el intervalo de temperaturas de desgasado es muy variable y puede oscilar entre los 100°C y los 400°C.

Las isothermas de adsorción de  $N_2$  se determinan a temperaturas de 77 K y se utilizan generalmente métodos volumétricos. El procedimiento para determinar las isothermas de adsorción comienza por, previamente desgasificada la muestra, introducir una cierta cantidad conocida de gas en el recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se determina punto a punto introduciendo sucesivas cargas de gas a diferentes presiones, dejando el tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio correspondiente a cada punto. Normalmente, para determinar el volumen muerto se usa el helio.

La mayoría de las isothermas de adsorción se pueden agrupar en uno de los seis tipos, que según el caso pueden presentar histéresis (las curvas de adsorción y desorción siguen caminos diferentes). En algunos casos este fenómeno se extiende hasta presiones muy bajas.

➤ La isoterma del tipo I es reversible y cóncava respecto al eje de presiones relativas; la cantidad adsorbida  $n$  se aproxima a la máxima a  $p/p_0$  próximas a 1. Pero algunos sistemas el valor de  $n$  aumenta mucho para  $p/p_0 < 1$  y presenta un ciclo de histéresis. Actualmente, se acepta el punto de vista que la isoterma del tipo I es un resultado de la adsorción en poros muy estrechos (llenado de microporos). El tipo de isoterma I acostumbra a encontrarse en muchos tipos de carbonos porosos y de zeolitas.

➤ La isoterma reversible del tipo II, es típica de un sólido macroporoso o no poroso. Si la curvatura es pronunciada, entonces el punto B da la idea de la capacidad de la monocapa. La isoterma refleja la formación de monocapa y multicapas.

➤ La isoterma tipo III es convexa, presenta convexidad respecto al eje de presiones relativas en todo su intervalo, por lo cual no exhibe un punto del tipo B (punto de inflexión). Isothermas de este tipo, no son muy comunes y se dan cuando la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil.

➤ La isoterma del tipo IV, se da en los sólidos mesoporosos. El ciclo de histéresis se produce debido al proceso secundario de condensación capilar, resultando un llenado completo de los mesoporos a  $p/p_0 < 1$ . Las isothermas de este tipo se presentan en la mayor parte de los catalizadores industriales.

➤ La isoterma del tipo V no es muy común, siendo difícil su interpretación. Está relacionada con la isoterma tipo II, la cual la interacción adsorbente-adsorbato es muy débil, pero hay un llenado limitado de poros a un valor elevado de la presión relativa.

➤ La isoterma del tipo VI se produce por formación de multicapas. La adsorción de cada capa se produce dentro de un intervalo determinado de presiones relativas.

Las Figuras III.2 y III.3 muestran los tipos de isothermas de adsorción y los ciclos de histéresis presentes en las isothermas de adsorción y desorción

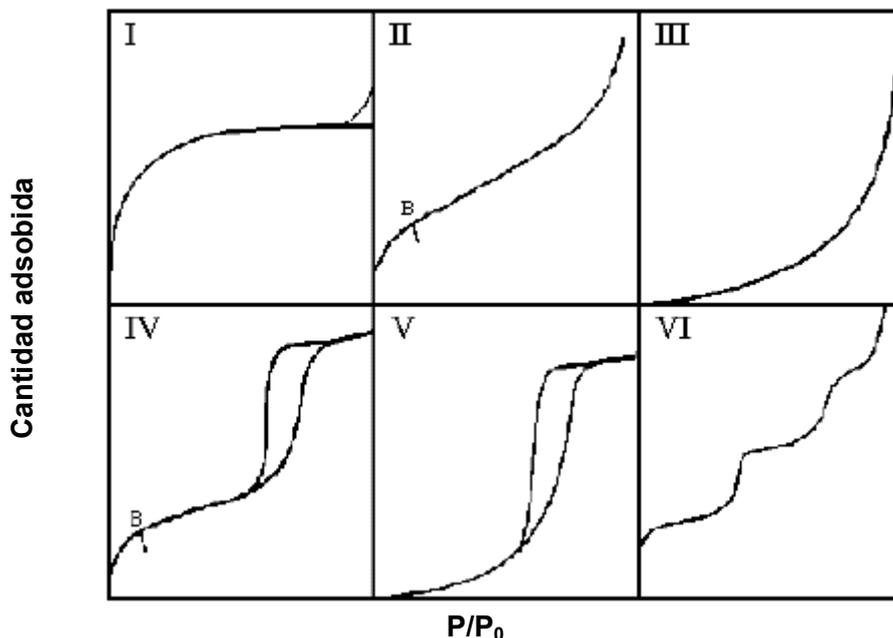


Figura III.2. Tipos de isothermas de adsorción.

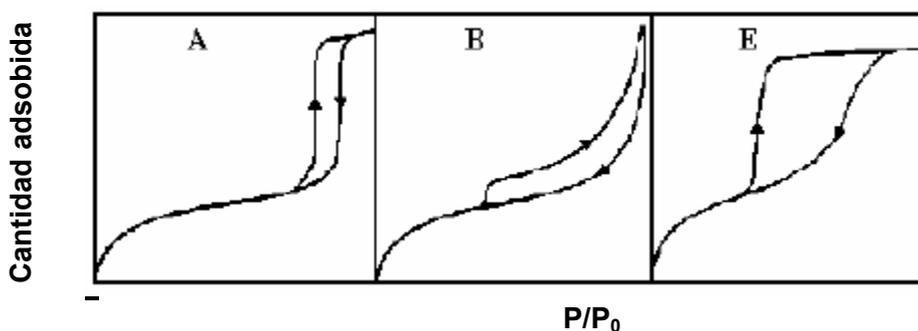


Figura III.3. Ciclos de Histéresis presentes en las isothermas de adsorción y desorción.

Para la determinación de áreas superficiales, se usa el método B.E.T como referencia patrón, se basa en la teoría de Langmuir; esta última hace las siguientes hipótesis:

1. La superficie es intrínsecamente homogénea.
2. La superficie tiene una serie de centros activos, los cuales pueden adsorber moléculas, donde cada molécula ocupa una posición; cuando están todos los centros ocupados no se produce la adsorción de nuevas moléculas.
3. Todos estos centros son equivalentes y la energía de adsorción de una molécula no depende de la presencia de otras moléculas.

La teoría B.E.T. asume estas teorías pero las extiende a la formación de multicapas, y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es diferente al de las otras capas, pero todas las siguientes capas subsiguientes presentan el mismo calor de adsorción, siendo igual al calor latente de evaporación.

Si se suman todas las cantidades adsorbidas en todas las capas, se obtiene la ecuación B.E.T., que tiene la siguiente expresión:

$$\frac{p}{n \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{c-1}{n_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

donde:

$n$  es la cantidad o volumen adsorbido en el equilibrio.

$n_m$  es la capacidad de la monocapa.

$c$  es una constante que viene dada por la expresión:

$$c = \frac{\exp(H_1 - H_2)}{R \cdot T}$$

donde:

\*  $H_1$  es el calor de adsorción de la monocapa.

\*  $H_2$  es el calor latente de vaporización del adsorbato.

La ecuación BET presenta una relación lineal entre los factores

$$\frac{p}{n \cdot (p_0 - p)} \text{ y } \frac{p}{p_0}$$

Normalmente el intervalo de linealidad de la isoterma de B.E.T. se cumple para valores entre 0,05 y 0,30 de  $p/p_0$ . Si previamente se conoce el área de cada molécula de adsorbato ( $a_m$ ), el área se puede calcular a partir de  $n_m$ , según la expresión siguiente:

$$A_{BET} = n_m N_A a_m$$

donde  $N_A$  es la constante de Avogadro. Emmett y Brunauer, asumieron dos premisas: el valor de  $a_m$  para el nitrógeno es de  $0,162 \text{ nm}^2$ , y que el empaquetamiento en la monocapa es el mismo que en la fase líquida [3].

### III.2.2.1. Aplicación a la Tesis-Experimental.

Para la determinación de superficie específica y volumen de poros se utilizó el equipo Accusorb, Modelo 2100E de Micromeritics. Para el desgasado de la muestra se hizo un tratamiento a  $200^\circ\text{C}$  con manta calefactora, 2 h, y presión final  $10^{-4}$  mmHg con sistema de bomba mecánica y difusora. El volumen muerto se determinó con He 5,0 (AGA 99,999%) a

la temperatura del N<sub>2</sub> líquido (77K). Se usó la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> (AGA 99,995%) a la temperatura del N<sub>2</sub> líquido (77K). La pesada de la muestra se hizo en atmósfera de He (AGA 99,999%) a temperatura ambiente.

### III.2.3. Análisis Termogravimétrico (ATG).

El análisis termogravimétrico (denominado comúnmente con la sigla en inglés: TGA) es una técnica muy utilizada para el estudio de sistemas sólido-gas. La mayor parte de los cambios físicos, químicos o fisicoquímicos que puede sufrir un sólido van asociados a variaciones de masa de la muestra, así pues cuantificando estas variaciones de masa se pueden analizar los cambios producidos en el sólido.

El equipo utilizado para la realización de los experimentos es una termobalanza, que se compone básicamente de una balanza con una sensibilidad de un microgramo y de un horno programable en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta a 1000 °C.

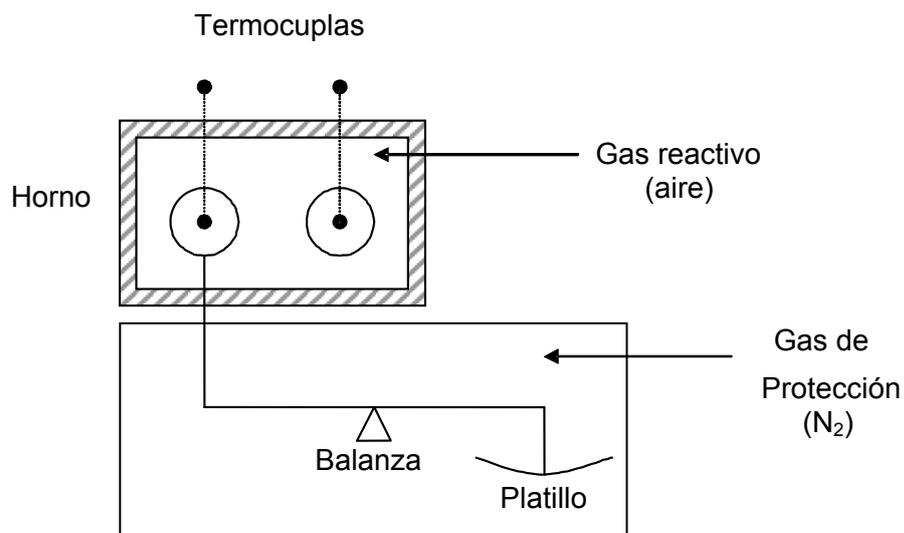
La muestra (aproximadamente 25 mg) es colocada en un platillo que se encuentra suspendida de la balanza (ver Figura III.4.). Seguidamente se realiza la programación lineal de temperatura para el calentamiento de la muestra (normalmente entre 5 y 25 K/min) y se conecta un flujo continuo de gas (He, N<sub>2</sub>, Ar, aire, etc.), que irá reaccionando con la muestra y/o arrastrando todos los compuestos que se desprendan de la misma. Así pues la balanza irá registrando las variaciones de masa de la muestra en función de la temperatura, obteniéndose finalmente un termograma característico de la muestra.

Las pérdidas de masa observadas pueden ser debidas básicamente a dos procesos, el primero es el de desorción de compuestos que se encontraban adsorbidos en el catalizador, y el segundo causado por un proceso de descomposición de la muestra o por reacción del sólido con el gas (caso del quemado de depósitos carbonosos).

Para estudiar los procesos de descomposición de las muestras, es posible utilizar conjuntamente al ATG, el análisis mediante un espectrómetro de masas de los gases de salida del horno. Así se pueden identificar y cuantificar los gases que se desprenden de la muestra durante el proceso de calentamiento del sólido. [4]

#### III.2.3.1. Aplicaciones a la tesis-Experimental.

Las experiencias de análisis térmico gravimétrico (ATG) de los soportes ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por diferentes metodologías, se llevaron a cabo en un equipo SDTA Mettler STARe. Las muestras se colocaban en el platillo de la balanza y fueron calentadas desde



**Figura III.4.** Esquema de los componentes del equipo TGA / DTA.

temperatura ambiente hasta 900°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un flujo de aire de 30mL/ min. Se utilizó N<sub>2</sub> como gas de protección del equipo. También se utilizó el ATG para la determinación de coque de los catalizadores soportados sobre espinelas y de los preparados por coating luego de ser usados en la reacción de deshidrogenación como se describirá en el punto VII.3.6

#### III.2.4. Espectroscopia Infrarroja (IR) con transformada de Fourier.

La Espectroscopia infrarroja (Espectroscopia IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra. Esta se puede dividir según el tipo de la radiación que se analiza, en:

- Espectroscopia del Infrarrojo cercano (14000-4000 cm<sup>-1</sup>, puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas)
- Espectroscopia del infrarrojo medio (aproximadamente 4000-400cm<sup>-1</sup>, vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional)
- Espectroscopia del infrarrojo lejano (aproximadamente 400-10 cm<sup>-1</sup> espectroscopia rotacional).

La espectroscopia infrarroja funciona porque los enlaces químicos tienen frecuencias específicas a las cuales vibran. Las frecuencias resonantes o frecuencias vibracionales son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y, eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. En particular, en las aproximaciones de Born-Oppenheimer y armónicas, i.e. cuando el Hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico basal puede ser aproximado por un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado basal electrónico de la molécula. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, las frecuencias de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace.

Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos.

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes.

Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes y como tal es de gran utilidad en química orgánica. Espectros nítidos se obtienen de muestras con pocos enlaces activos al IR y altos niveles de pureza. Estructuras moleculares más complejas llevan a más bandas de absorción y a un espectro más complejo. Sin embargo esta técnica se ha podido utilizar para la caracterización de mezclas muy complejas. Es importante destacar que el espectro obtenido a partir de preparaciones distintas de la muestra se verán ligeramente distintas entre sí debido a los diferentes estados físicos en los que se encuentra la muestra [4].

#### **III.2.4.1. Aplicaciones a la Tesis- Experimental.**

Esta técnica fue aplicada para caracterizar las espinelas  $ZnAl_2O_4$  preparadas por diversas metodologías. Las experiencias de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) con las espinelas fueron realizadas en un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum One en un rango de 4000 a 400  $cm^{-1}$  con una resolución de 4  $cm^{-1}$ . Previamente, cada muestra (cerca de 0,05 g) fue pastillada a una presión de 8 torr por 5 minutos y se obtuvo un disco autosoportado. Se utilizó KBr como diluyente.

#### **III.2.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM).**

La Microscopia de Barrido Electrónico (SEM) permite el estudio de la morfología y composición de materiales físicos y biológicos. Cuando el haz de electrones (10-50 KeV) es barrido sobre la superficie, los electrones de un amplio intervalo de energía serán emitidos desde la región donde incide el haz. Los electrones emitidos son: electrones primarios redispersados, electrones Auger y los electrones secundarios (la mayoría). Estos electrones emitidos pueden producir una imagen que es una buena representación de un espécimen tridimensional. Deben cubrirse las muestras con una capa de metal pesado conductor (oro o paladio). Mediante esta técnica puede lograrse una amplificación de 100.000 veces respecto a la de los especímenes [5]. En la Figura III-5 se muestra un esquema del SEM.

##### **III.2.5.1. Aplicaciones a la Tesis-Experimental.**

Las muestras, de espinela de Zn, se dispersaron en acetona, y la suspensión se extendió en la superficie de un portaobjetos y luego fueron recubiertas con un film de oro depositado por "sputtering" empleando un evaporador marca VEECO, modelo VE-300 operado en atmósfera de Argón. Los soportes preparados por la metodología de "coating" también se examinaron con esta técnica, para lo cual se colocaron directamente, sin tratamiento previo alguno excepto el recubrimiento de oro, en el portamuestras.

Los especímenes se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido, marca JEOL, modelo JSM-35C, operado en 2kV, 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.

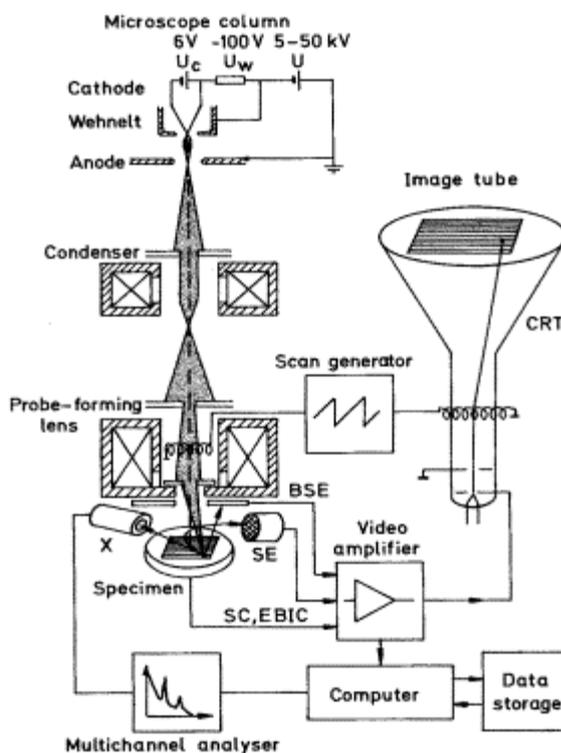


Figura III.5 Esquema el equipo de SEM

### III.2.6. Microanálisis de rayos X dispersivo en energía con sonda de electrones usando el EPXMA (electron probe X-ray microanalysis). [6]

Esta técnica es útil en la identificación de materiales y contaminantes, así como la estimación de sus concentraciones relativas en la superficie de la muestra. Esta metodología se aplicó sobre algunos soportes preparados por "coating" para verificar la efectiva deposición de la capa.

El microanálisis de rayos X se basa en la generación de rayos X por medio de la ionización de los átomos de la muestra. Esta ionización se produce por el haz de electrones primarios, cuya energía sea suficiente para arrancar un electrón de las órbitas internas del átomo. Esta energía se conoce como potencial crítico de excitación y tiene un valor discreto para cada nivel de energía. Los electrones K requieren una mayor excitación que los electrones L y los niveles de energía difieren entre los mismos elementos, generalmente aumentando su número atómico.

El análisis de rayos X característicos se lleva a cabo con un Espectrómetro de rayos X dispersivo en energía (EDS) el cual mide directamente la energía de los rayos X característicos que se analizan en un detector de estado sólido que consta de una lámina

de silicio monocristalino tratado con litio donde cada fotón x que ingresa pierde su energía creando pares electrón-agujero por ionización de los átomos de Si.

El sistema disperso en energía con detector de Si (Li) tiene una serie de ventajas que hacen que esta técnica sea muy utilizada:

- Es ideal para un análisis cuantitativo rápido.
- Registra simultáneamente todos los elementos presentes en la muestra.
- Es posible trabajar con un haz de electrones incidentes del orden de 1  $\mu\text{A}$  de intensidad permitiendo analizar una mayor variedad de muestras.
- Puede detectar las radiaciones características de los elementos de la tabla periódica desde  $Z=11$  a 92 inclusive.

Sin embargo, la sensibilidad del sistema no es tan buena siendo difícil la detección de concentraciones menores al 1%.

#### **III.2.6.1. Aplicación a la Tesis- Experimental.**

Los soportes preparados por la metodología de “coating” utilizando núcleos cerámicos se examinaron también con esta técnica, para lo cual se colocaron directamente en el portamuestra y se le realizó un recubrimiento con grafito la que no sólo permite detectar variaciones en la composición del espécimen cuando se trabaja en el SEM de modo reflexivo, sino que posibilita que el microanálisis de rayos X con sonda de electrones se realice sin la interferencia debida a las señales características de un elemento pesado como el oro.

#### **III.2.7. Análisis con Espectroscopia de Absorción Atómica.**

A fin de verificar la relación estequiométrica Zn/Al en las espinelas preparadas por diferentes métodos, se realizó un análisis químico de la composición de los sólidos. En términos generales la espectroscopia de absorción atómica comprende métodos que se basan en la absorción de la energía electromagnética por los átomos neutros, aislados y al estado gaseoso.

Consiste básicamente en la elección de un medio apropiado para obtener los átomos libres del elemento a determinar y hacer pasar a través de ellos, un haz de radiación electromagnética de resonancia, de la misma longitud de onda que la que dichos átomos emiten al pasar al estado basal.

La cantidad de energía absorbida por estos átomos es directamente proporcional a la concentración del elemento en la muestra. Esta es la base del análisis cuantitativo.

El término más conveniente para caracterizar la absorción de luz con esta técnica es la "Absorbancia", pues esta guarda una relación lineal con la concentración.

Consideraciones especiales se requieren en lo que se refiera a la celda de muestreo de absorción atómica. Se hace necesario generar un vapor atómico en el paso del rayo de luz de la fuente, lo cual se obtiene generalmente al introducir la muestra en un quemador o alternativamente en un horno eléctricamente calentado, como en este caso, que se encuentre alineado en el paso óptico del espectrofotómetro.

Esta técnica se debe abordar con un espectrómetro de absorción atómica dotado de:

- Un tiempo de respuesta suficientemente rápido en el sistema electrónico de procesamiento de la señal de absorción que permita captar el pico de absorbancia.
- Un corrector de fondo (background) efectivo, ya que la absorción de fondo constituye un problema.
- Un sistema de registro de constante de tiempo pequeña que proporcione un trazo continuo de absorbancia vs. tiempo permitiendo una indicación visual de alguna desviación de la línea de base u otra anomalía que pueda ocurrir durante la atomización de la muestra. Esto permite visualizar errores potenciales en las lecturas de los picos y se obtiene la información necesaria para la optimización de los picos.

#### **III.2.7.1. Aplicación a la Tesis- Experimental.**

Las espinelas preparadas por diferentes metodologías fueron previamente digeridas en ácido perclórico en caliente por 3 h. Ese digerido y un blanco se analizaron en un espectrofotómetro de Absorción Atómica con microprocesador controlado PREKIN-ELMER Modelo 5000, capaz de analizar 6 diferentes elementos.

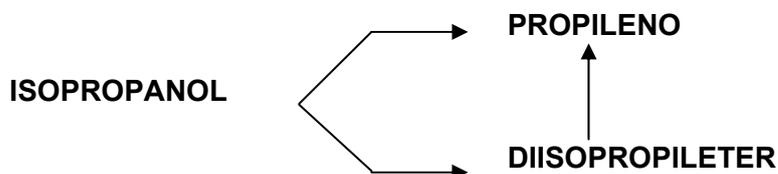
#### **III.2.8. Función ácida. Medida de la cantidad y distribución de la función ácida de los soportes.**

##### **III.2.8.1. Deshidratación de isopropanol.**

La deshidratación de alcoholes es una buena medida para caracterizar la acidez de los catalizadores y soportes, tanto de Lewis o Brønsted, como así también obtener información de la fuerza ácida. Se llevó a cabo sobre los soportes espinelas  $ZnAl_2O_4$  y sobre los soportes de núcleos esféricos inertes con depósito de coating de  $\gamma-Al_2O_3$  y de  $\gamma-Al_2O_3$  dopada con metal alcalino (Li) para envenenar los sitios ácidos de la superficie de la alúmina.

En este sentido se eligió isopropanol como reactivo para este estudio de acidez. La

deshidratación de isopropanol puede dar di-isopropileter, propileno y agua como productos de la reacción [7], de acuerdo al siguiente sistema reaccionante:



### III.2.8.1.1. Aplicación a la Tesis- Experimental

Para llevar a cabo la reacción de deshidratación de isopropanol las muestras se ensayaron en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica. El alcohol se vaporizó en una corriente de H<sub>2</sub> (relación molar H<sub>2</sub>/isopropanol= 19) y se alimentó con una velocidad espacial de 0,52 mol alcohol h<sup>-1</sup>.g cat<sup>-1</sup>. Los catalizadores se redujeron “in situ” utilizando H<sub>2</sub> durante 3 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<sup>-1</sup>. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa que posee una columna Carbowax 20 (20% sobre Chromosorb WAW) de 2mx 1/8”.

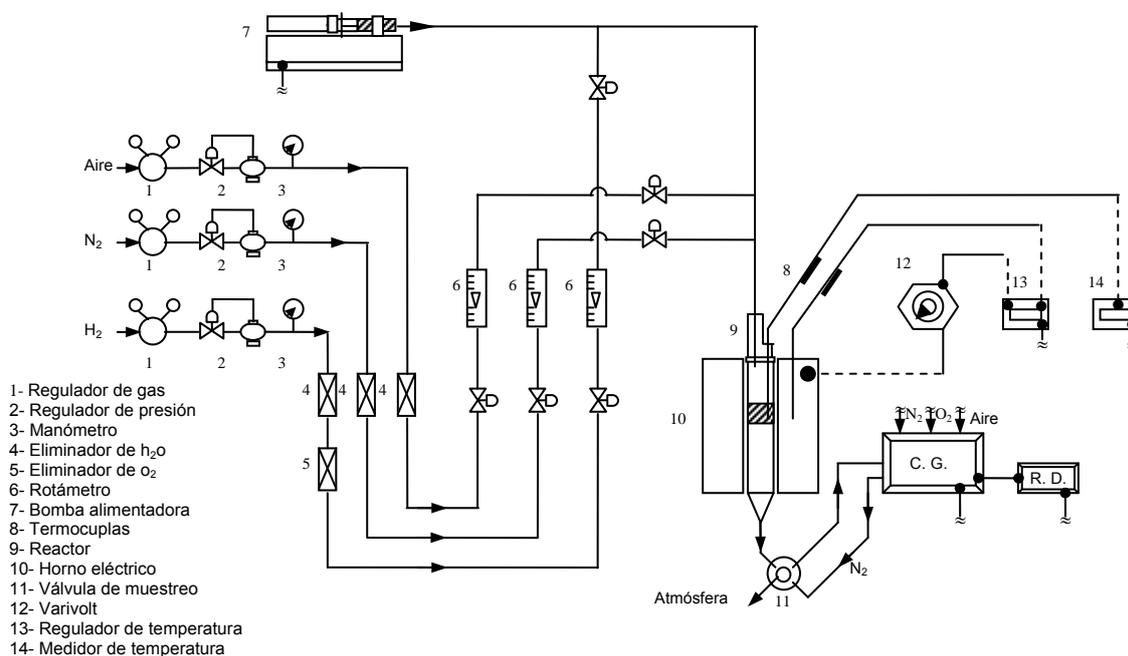


Figura III.6. Equipo de reacciones test.

### III.2.8.2. Desorción a temperatura programada (DTP) de piridina.

Esta técnica permite estudiar la cantidad y fuerza de sitios ácidos. Cuando una base, como la piridina, es adsorbida sobre los sitios ácidos de una superficie, el enlace entre las moléculas adsorbidas sobre sitios ácidos fuertes es muy fuerte y son necesarias altas temperaturas para desorber la base. En el caso de las moléculas de piridina adsorbidas sobre sitios ácidos débiles, la desorción ocurre a bajas temperaturas. La medición de cantidad de la base desorbida en función de la temperatura proporciona información sobre la distribución de la fuerza ácida. Como la piridina se adsorbe indistintamente sobre los sitios de acidez Brønsted y Lewis esta técnica no permite distinguir la naturaleza de los sitios ácidos del catalizador.

El proceso de desorción puede enmascarse por:

- a) Fenómenos de difusión.
- b) Superficie heterogénea con una distribución de energías de adsorción.
- c) Re-adsorción del gas desorbido.

#### III.2.8.2.1. Aplicación a la Tesis-Experimental.

Esta técnica de caracterización se aplicó a  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparado por diferentes metodologías y a los soportes preparados por coating. Las muestras de 200 mg de soporte se impregnaron con exceso de piridina (Merck, 99,9%) durante 4 h. El exceso de piridina fue evaporado bajo campana a temperatura ambiente hasta obtener un polvo seco. Luego se colocaron en un microreactor de cuarzo con flujo de nitrógeno  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . La piridina débilmente adsorbida se eliminó a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2h. Luego la temperatura se varió de  $110$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  calentando a una velocidad de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . La piridina desorbida se midió conectando la salida del reactor de cuarzo a un detector de ionización de llama (FID). Al mismo tiempo se realizó el mismo procedimiento sobre una muestra de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  CK-300 tomada como referencia.

#### III.2.8.3. Medidas del pH de equilibrio.

Las medidas del pH de equilibrio se realizaron en muestras de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  preparada por diferentes metodologías. Estos aluminatos son materiales anfóteros. En soluciones acuosas coexisten sitios superficiales con carga positiva y negativa, según el pH del medio. Sin embargo, los sitios en los que se originan cargas positivas no son los mismos en que aparecen cargas negativas y viceversa. Entre los dos casos citados anteriormente, existe un

valor de pH para el cual la carga global de la partícula es cero. Este valor, característico de cada óxido, corresponde a su punto de carga cero (P.C.C.) o a su punto isoeléctrico (PIE). La naturaleza anfótera de los aluminatos indica que para algún valor de pH del medio que lo rodea  $\text{pH} = \text{PIE}$  (punto isoeléctrico), la carga global de la superficie será cero. Si  $\text{pH} > \text{PIE}$ , la superficie del aluminato (por ejemplo cubierta con grupos Al-OH desprotonados) atrae los cationes de la solución y si  $\text{pH} < \text{PIE}$ , atrae aniones (actuando como base de Lewis) [8]. Debe reconocerse que la medición del PIE de la solución es complicada. Cuando una superficie está cargada, las concentraciones iónicas netas no son constantes cerca de la interfase sólido-fluido. Por ejemplo, por encima del punto isoeléctrico, para superficies con carga negativa, aumentan las concentraciones de aniones y cationes en la superficie, por lo tanto el pH será menor que en el seno de la solución. La situación es inversa si  $\text{pH} < \text{PIE}$ .

#### **III.2.8.3.1. Aplicación a la Tesis- Experimental.**

Para la determinación del pH de equilibrio de las soluciones acuosas del soporte, se prepararon suspensiones en una relación de 10 mL de agua destilada por gramo de soporte, siguiendo la técnica utilizada por Román-Martínez et al. [9]. La mezcla se agitó, luego se dejó en reposo, y se midió la variación del pH hasta que se alcanzó un valor constante, lo que indicaría equilibrio de cargas.

### **III.3. Técnicas de caracterización utilizada para la fase metálica.**

#### **III.3.1. Reducción a Temperatura Programada (RTP).**

La reducción a temperatura programada (RTP), es una técnica extraordinariamente sensible y que no depende de alguna propiedad específica del catalizador, sino sólo de que la especie química que se quiere estudiar pueda ser reducida. Está restringida fundamentalmente al estudio de la reducción de óxidos o de óxidos soportados y prácticamente casi todos los datos existentes son referidos a la reducción de estos sistemas.

La técnica consiste en la reducción de una muestra sólida mediante un gas reductor que fluye a través de él, acompañado por un cambio programado linealmente de temperatura del sistema. Comúnmente el gas reductor es  $\text{H}_2$  (mezclado con un inerte) y el análisis radica en registrar el consumo de  $\text{H}_2$  como una función de la temperatura. Del estudio se obtiene una curva continua de señal del detector (TCD) en función de la temperatura. Los picos en esta curva se asocian a la reducción de especies o componentes químicos del sólido. La posición del pico en el perfil determina la naturaleza química y el

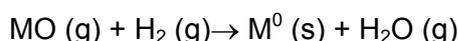
entorno de la especie, mientras que el área del pico manifiesta la concentración del componente presente en el sólido [10].

Los parámetros experimentales a tener en cuenta son:

- Velocidad de calentamiento.
- Cantidad inicial de especies reducibles (información útil para determinar la masa de la muestra a emplear).
- Caudal de la mezcla de gas reductor.
- Concentración de H<sub>2</sub> en la mezcla reductora.

Esta técnica permite el análisis de la reducibilidad de la función metálica y del grado de interacción de los metales entre sí y de los metales con el soporte. Esta técnica no proporciona información directa sobre la especie que está siendo reducida. Sin embargo, de acuerdo a la temperatura en que ocurre la reducción se puede inferir de qué especies se trata si se dispone de curvas de RTP de materiales de referencia obtenidas en iguales condiciones. Como los resultados están influenciados por variaciones en las condiciones experimentales, para obtener información útil sobre la reducibilidad de especies presentes en las muestras se debe trabajar en las mismas condiciones experimentales [11,12].

Las experiencias de reducción a temperatura programada (RTP) se realizaron en un equipo acoplado a una estación de adquisición de datos (Figura III-6). El cambio en la conductividad térmica de la mezcla se detecta con un TCD y se registra como una señal eléctrica. Durante la reducción de las muestras se genera agua, de allí que el gas que sale del reactor deba pasar por una trampa fría (para retener el agua generada) antes de ingresar al detector de conductividad térmica. La reacción entre un óxido de un metal (MO) con el hidrógeno, para formar el metal M<sup>0</sup> y el agua, se puede expresar mediante la siguiente ecuación general:

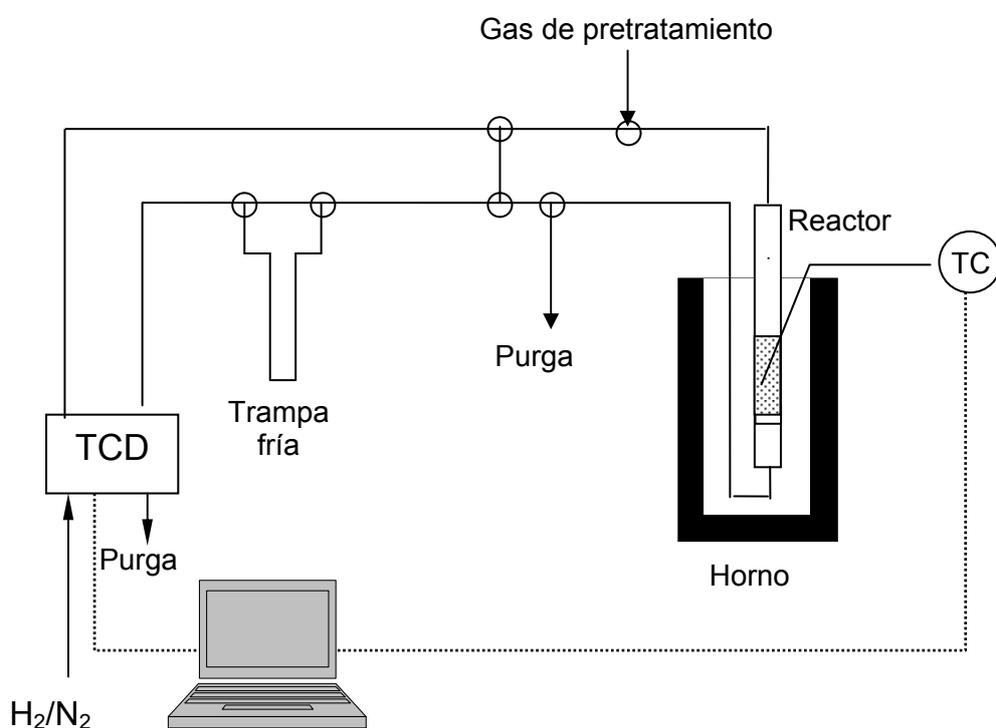


Para la mayoría de los óxidos la reacción implica una variación de la energía libre estándar  $\Delta G^\circ$  negativa, lo que hace posible el proceso de reducción. El proceso de reducción puede ser posible incluso con valores de  $\Delta G^\circ$  positivos, siempre y cuando el valor de la presión parcial del vapor de agua sea muy pequeño. Para que esto se produzca, el agua generada en el proceso de reducción, se ha de ir evacuando constantemente de la zona de reacción.

Para interpretar el mecanismo mediante el cual se produce la reducción, se han postulado dos modelos, uno es el modelo de nucleación y el otro es el modelo de contracción de la esfera de óxido, los cuales describen satisfactoriamente los diferentes tipos de comportamiento frente a la reducción.

La diferenciación entre el modelo de nucleación y el modelo de contracción de la esfera de óxido, muchas veces es muy difícil y artificiosa. En el modelo de nucleación, el proceso de reducción es controlado por la nucleación si la velocidad de reducción está limitada por la lenta formación de los primeros núcleos de producto sólido  $M^0$ . En el segundo modelo, normalmente comienza con una nucleación rápida y rápidamente se forma la capa de producto (velocidad de reacción controlada por la difusión de  $H_2$  o por la velocidad de reacción química en la superficie).

Otra información de gran interés que se puede obtener mediante la técnica de TPR, es la determinación de la energía de activación del proceso de reducción de un óxido.



**Figura III.7.** Esquema del equipo de análisis de Reducción a Temperatura Programada.

### III.3.1.1. Aplicación a la Tesis-Experimental.

Antes del análisis de RTP se somete a los catalizadores a una calcinación en aire "in situ" a  $500^{\circ}C$  en flujo de aire con una velocidad espacial de  $160 \text{ ml/min g cat.}$  durante 3 h, para oxidar las diferentes especies metálicas. Posteriormente se efectuó un barrido con  $N_2$  mientras se enfrió a temperatura ambiente, antes de iniciar los ensayos de RTP. Se utilizaron 300 mg de muestra que se calentaron a  $6 \text{ K min}^{-1}$  desde temperatura ambiente

hasta 700 °C mientras que una mezcla gaseosa de H<sub>2</sub> (5 v/v %)/N<sub>2</sub> fluía a través del reactor (10 cm<sup>3</sup> STP min<sup>-1</sup>).

### III.3.2. Análisis por quimisorción de hidrógeno. Dispersión de la fase metálica.

La utilización de esta técnica proporciona una medida de la dispersión de las partículas metálicas activas (ejemplo Pt) en la superficie de un catalizador monometálico. En ciertos casos hay una relación directa entre la medida de dispersión con la actividad de la función metálica. Para catalizadores que contienen dos o más metales no es siempre factible determinar la dispersión de cada uno de ellos mediante el uso de esta técnica.

La dispersión puede definirse como la razón entre el número de átomos metálicos en la superficie expuesta ( $N_s$ ) y el número total de átomos metálicos presentes en el catalizador ( $N_{total}$ ). Si bien  $N_{total}$  puede ser determinado con precisión, la determinación experimental de  $N_s$  se dificulta ya que depende de la definición de superficie como así también de la aproximación usada para la medida y el modelo usado en los cálculos. Por ejemplo, algunas de las caras de los cristales del metal están más densamente empaquetadas que otras pero de las capas mas externas de los átomos del metal determina el grado en que la segunda capa esta expuesta a la fase gaseosa.

Los métodos empleados para determinar la dispersión se pueden agrupar en métodos físicos y métodos de quimisorción gaseosa. Los métodos de quimisorción pueden ser volumétricos o gravimétricos. Los primeros se basan en la determinación del volumen del gas quimisorbido, ya sea por técnicas dinámicas o estáticas. Los gravimétricos miden el incremento del peso por adsorción de un gas. En el caso de los métodos físicos los ejemplos típicos son: microscopia electrónica de transmisión y difracción de rayos X.

Los métodos volumétricos implican la medición de la cantidad del volumen de gas quimisorbido sobre el metal para completar la monocapa. Este volumen de monocapa, combinado con un correcto conocimiento de la estequiometría de adsorción gas-metal, permite determinar la dispersión metálica.

La adsorción de moléculas de gas o vapor sobre la superficie de un sólido es un fenómeno conocido, pero hay que diferenciar entre la adsorción física que involucra fuerzas débiles de atracción como por ejemplo fuerzas de Van der Waals, que se da en casi todos los sólidos a bajas temperaturas y que es no selectiva, de la adsorción química, que implica fuerzas de interacción elevadas, similares a las de un enlace químico, que es selectiva y ocurre también a altas temperaturas. Ésta última se utiliza para determinar la superficie metálica (cantidad de átomos metálicos expuestos) de los catalizadores.

En la práctica deben tenerse en cuenta fundamentalmente:

➤ El gas a utilizar como adsorbato debe seleccionarse de manera que produzca una rápida y selectiva adsorción sobre el metal, minimizando la adsorción sobre el soporte. En la adsorción química no hay formación de multicapas.

Se elige un adsorbato gaseoso que bajo ciertas condiciones permite la formación de una monocapa sobre el metal, sin participación del soporte. Para la elección de un adsorbato adecuado se puede utilizar la Tabla III.1 publicada por Myasaki [13].

➤ Se debe conocer la estequiometría de la adsorción. El volumen de la monocapa se puede medir por un método volumétrico, gravimétrico, cromatográfico o de titulación.

Para el desarrollo de la tesis se ha elegido el H<sub>2</sub> como adsorbato, utilizándose un método volumétrico para medir la cantidad de gas adsorbido a temperatura ambiente.

La quimisorción de hidrógeno sobre el Pt presenta la siguiente estequiometría [14]:



**Tabla III.1.** Propiedades quimisorptivas de los metales de transición

<b>Metal</b>	<b>Adsorción disociativa</b>	<b>Adsorción asociativa</b>
Hf, Ta, Zr, Nb, W, Ti, V, Mn, Cr, Mo	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , NO, CO	
Fe, Re	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , NO, CO	NO, CO
Ni, Co, Tc	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , NO, CO	NO, CO
Os, Ir, Ru, Pt, Rh, Pd	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , NO	NO, CO

La quimisorción específica de gases debe reunir otros requisitos:

➤ Las condiciones de quimisorción, especialmente la temperatura y la presión deben ser tales que hagan máxima la diferencia de adsorción entre el metal y el soporte sin interferir en la definición del punto de la monocapa.

➤ La necesidad de contar con una información adecuada de la estequiometría de la reacción entre el adsorbato y el metal.

### III.3.2.1- Aplicación a la tesis- Experimental.

Esta técnica se aplicó a catalizadores metálicos soportados sobre espinelas o soportes preparados por "coating". La quimisorción de H<sub>2</sub> se llevó a cabo a 25°C en un sistema volumétrico estático. La masa de catalizador utilizada en los ensayos fue de 300-500 mg. Para lo cual, primeramente, la muestras se desgasa 30 min a 500°C en alto vacío, luego se redujo con H<sub>2</sub> a 500°C, durante 2 h. Nuevamente se desgasa durante 2 h a 500°C

en vacío. Se enfría hasta temperatura ambiente (25°C) en vacío y se realiza un dosaje de H<sub>2</sub> a temperatura ambiente (H<sub>2</sub> total). Luego, se desgasifica a 25°C (elimina el H<sub>2</sub> reversible) y finalmente se realiza un nuevo dosaje de H<sub>2</sub> a 25°C (H<sub>2</sub> reversible).

Las isothermas de adsorción son lineales en el rango de presiones utilizadas (50-250 Torr) y la monocapa de H<sub>2</sub> quimisorbido se calcula por extrapolación de la isoterma a presión cero. De los datos de H<sub>2</sub> quimisorbido, la dispersión metálica se calculó usando la siguiente fórmula:

$$D = \frac{n_H \cdot X \cdot MM_{Pt}}{W_{cat} \cdot C_{Pt}}$$

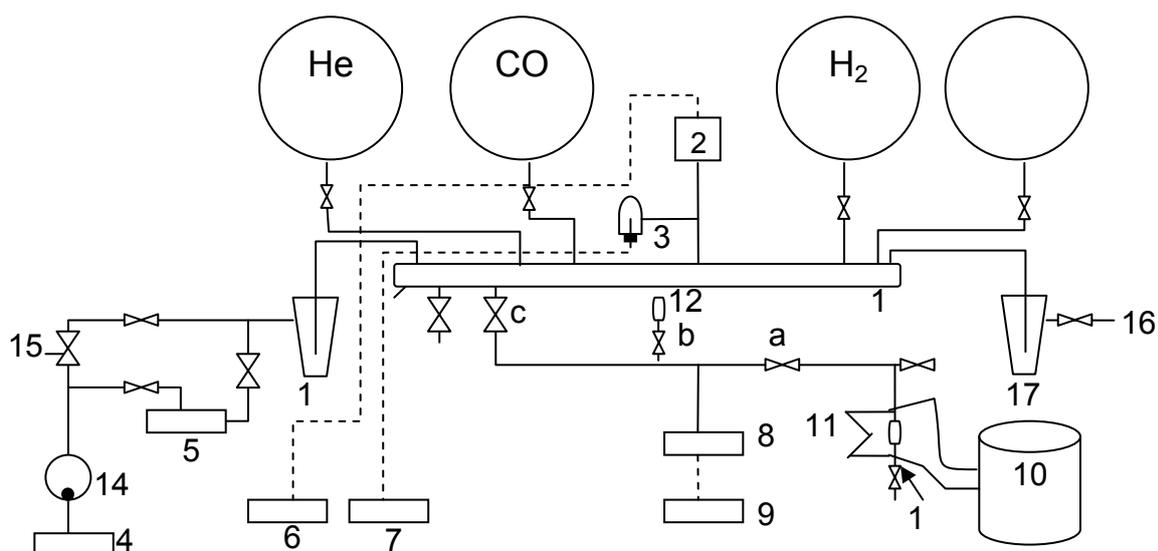
$n_H$  = moles de H<sub>2</sub> quimisorbido

$X$  = estequiometría del H<sub>2</sub> quimisorbido sobre Pt

$MM_{Pt}$  = masa molar de Pt

$W_{cat}$  = masa de catalizador

$C_{Pt}$  = contenido de Pt



**Referencia:**

- 1. Balones de gases
- 2. Medidor de vacío
- 3. Lámpara de medida de alto vacío
- 4. Bomba mecánica
- 5. Bomba difusora
- 6. Controlador del medidor de presión
- 7. Controlador de la lámpara de vacío
- 8. Medidor de presión
- 9. Controlador del medidor de presión

- 10. Varivolt
- 11. Corbata calefactora
- 12. Bulbo de calibración de volumen muerto
- 13. y 17 Trampa de agua
- 14. Trampa de aceite de la bomba mecánica
- 15. Conexión con la atmósfera
- 16. Carga de gases
- 18. Manifold
- 19. Reactor
- abc Volumen muerto

**Figura III.8.** Equipo de quimisorción de gases.

### III.3.3. Reacciones sondas de la fase metálica.

En catalizadores soportados, el metal se puede presentar, en general, en dos formas: partículas pequeñas con geometría icosaédrica y/o pentagonal (diámetro menor a 12-15 Å), y partículas grandes con preferencia de la forma cúbica. Las partículas pequeñas tienen propiedades electrónicas diferentes del metal másico.

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 (hidrogenación, deshidrogenación, isomerizaciones, ciclización, hidrogenólisis, formación de depósito carbonoso)

Para analizar los efectos del tamaño de partícula sobre la actividad catalítica se define una propiedad catalítica medible, la actividad catalítica específica (TON, TOF), que es la velocidad de reacción por átomo de metal expuesto.

Se propusieron clasificar las reacciones en dos grupos:

**a)** Reacciones sensibles a la estructura (demandantes), las cuales son definidas como reacciones donde la velocidad es sensible a la estructura de la superficie metálica, por lo tanto depende del tamaño de la partícula metálica y el TON varía fuertemente con el diámetro de partícula.

**b)** Reacciones insensibles a la estructura (fáciles o no demandantes), en las cuales la velocidad no es afectada por la estructura de la superficie metálica, entonces el TON es muy poco afectado por cambios en el diámetro de la partícula.

Utilizando reacciones en las cuales se sabe de antemano su sensibilidad estructural, se pueden explorar las características de la superficie metálica.

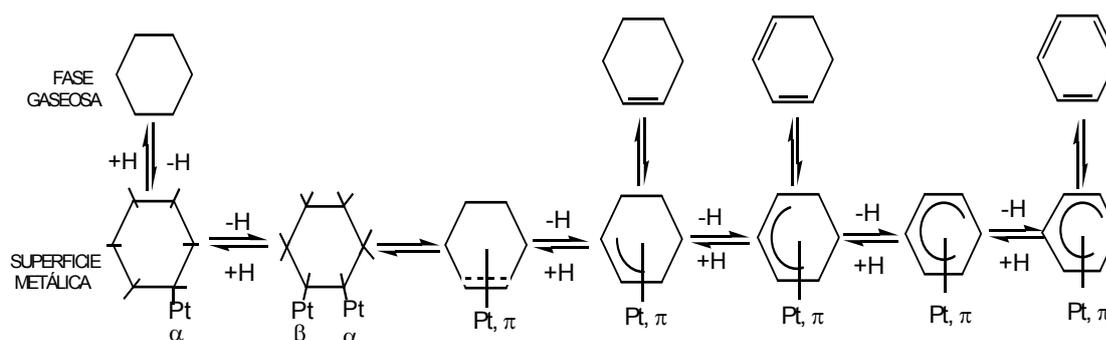
El equipo utilizado para realizar estas reacciones test es el mismo que el de la Figura III.6. Dentro del conjunto de reacciones test se ha elegido una no demandante-deshidrogenación de ciclohexano- y otra demandante-hidrogenólisis de ciclopentano.

#### III.3.3.1. Deshidrogenación de ciclohexano.

La deshidrogenación de ciclohexano, que da benceno como producto, es una reacción, que para temperaturas del orden de los 300 °C a presión atmosférica está muy desplazada hacia la formación del producto. La reacción es endotérmica, por lo que el equilibrio se favorece al aumentar la temperatura. Por ser una reacción que transcurre con aumento del número de moles, desde el punto de vista termodinámico se ve desfavorecido el equilibrio por un aumento de presión.

Desde el punto de vista cinético, es catalizada por diferentes metales (como el Pt), siendo una reacción muy rápida. Es poco afectada por la presión de ciclohexano y no es influenciada por la presión de hidrógeno, lo que indica un orden de reacción cercano a cero, consecuentemente los sitios activos del Pt están completamente cubiertos por las moléculas o radicales formados al adsorberse el ciclo-alcano. La velocidad de reacción es proporcional al número de átomos metálicos activos superficiales. Como en este trabajo de tesis se estudiará la influencia de metales inactivos como el Ge como el Sn sobre el metal activo Pt, por lo que la medida de la actividad específica y su energía de activación permite evaluar la interacción Ge-fase activa y Sn-fase activa.

El mecanismo de la deshidrogenación del ciclohexano involucra su adsorción sobre el Pt y la subsiguiente eliminación de seis átomos de hidrógeno. Las etapas que ocurren se muestran en la Figura III.9.



**Figura III.9.** Esquema de reacción de la deshidrogenación de ciclohexano a benceno.

Las etapas que ocurren se describen a continuación y son las mismas que de la hidrogenación, a saber [15,16]:

- 1) Pérdida de un átomo de hidrógeno y unión en la posición  $\alpha$  del ciclohexano al Pt.
- 2) Se produce el desprendimiento de otro átomo de hidrógeno produciéndose una unión  $\alpha$ - $\beta$  con el Pt, que da lugar a un enlace tipo  $\pi$  alqueno – banda d del Pt.
- 3) Por sucesivas pérdidas de átomos de hidrógeno se llega al benceno adsorbido.
- 4) Desorción del benceno. No se observan alquenos ni dialquenos intermedios, debido a la gran velocidad de la deshidrogenación.

Se ha propuesto otro mecanismo en una sola etapa en la cual la reacción se produce con la eliminación simultánea de los seis átomos de hidrógeno [17].

La deshidrogenación de ciclohexano que da benceno es una reacción que se conoce como estructuralmente insensible [18] o fácil y por ello puede correlacionarse con la cantidad de átomos metálicos expuestos. En catalizadores bimetálicos puede brindar información acerca de modificaciones de la fase metálica. El agregado de un metal inactivo a uno activo además de modificar la fracción de metal activo expuesto puede modificar electrónicamente el metal activo, lo cual produciría un cambio en la energía de activación respecto del catalizador monometálico.

#### **III.3.3.1.1. Aplicación a la Tesis- Experimental.**

Para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (CH), los catalizadores fueron reducidos "in situ" utilizando hidrógeno durante 3 h a la temperatura especificada en cada experiencia.

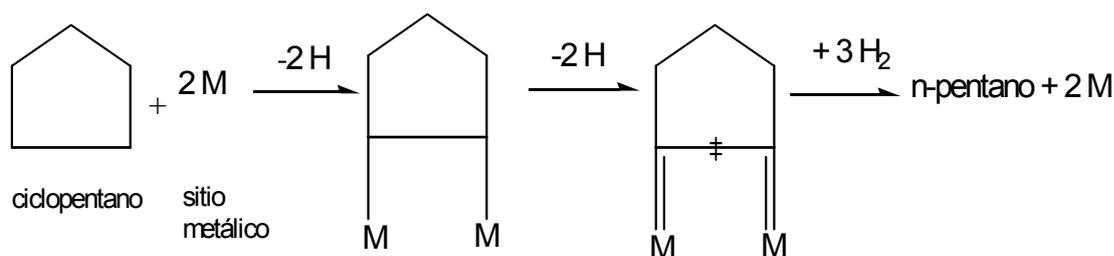
La reacción se llevó a cabo en un reactor diferencial con un flujo volumétrico de  $6 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ . La relación  $\text{H}_2/\text{CH}$  fue de 26. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa con una columna Cromosorb, temperatura de trabajo:  $60^\circ\text{C}$ . Se utilizó el mismo equipo de la figura VIII.6.

La masa de la muestra fue tal como para obtener conversión menores al 7%, condiciones en las cuales se puede considerar al reactor como diferencial y calcular directamente la velocidad de reacción inicial.

#### **III.3.3.2. Hidrogenólisis de ciclopentano.**

La hidrogenólisis de un cicloalcano es una reacción que consume hidrógeno, que implica la ruptura de enlaces C-C y que da como producto el alcano de igual número de átomos de carbono. Esta reacción está muy favorecida termodinámicamente y es muy exotérmica. Su velocidad aumenta al aumentar la presión de hidrógeno.

El mecanismo de la hidrogenólisis de ciclopentano involucra la adsorción del ciclopentano sobre el metal (Pt), dando un compuesto intermediario, cuyo anillo se rompe dando pentano. Los pasos involucrados en esta reacción se pueden observar en la Figura III-9.



**Figura III.9.** Esquema de hidrogenólisis de ciclopentano.

Las distintas etapas de reacción se indican a continuación [19,20]:

1. Adsorción de dos átomos de carbono adyacentes del ciclopentano sobre dos sitios metálicos adyacentes, con ruptura de los correspondientes enlaces C-H.
2. Pérdida de átomos de hidrógeno de los carbonos unidos al metal, aumentando la fuerza de unión C-Metal.
3. Ruptura del enlace entre los dos carbonos.
4. Hidrogenación de los carbonos insaturados dando lugar al n-pentano.

La reacción de hidrogenólisis de ciclopentano requiere la formación de una unión carbono-metal, que es difícil, necesita alta temperatura y un ensamble o agregado particular de átomos de Pt, por lo tanto está influenciada por el tamaño de partícula metálica, por lo que se considera una reacción demandante de la estructura metálica [21,22], tal como se ya se mencionó.

Esta característica hace que sea adecuada para estudiar las modificaciones que ocurren en la fase metálica cuando se agrega Sn, Ge o Pb al Pt. La distribución de los productos (n-pentano, ciclopentano y productos livianos) depende del tamaño de la partícula metálica [23].

### III.3.3.2.1. Aplicación a la Tesis-Experimental.

Para la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano (CP), los catalizadores fueron reducidos "in situ" utilizando hidrógeno durante 3 h a 500°C.

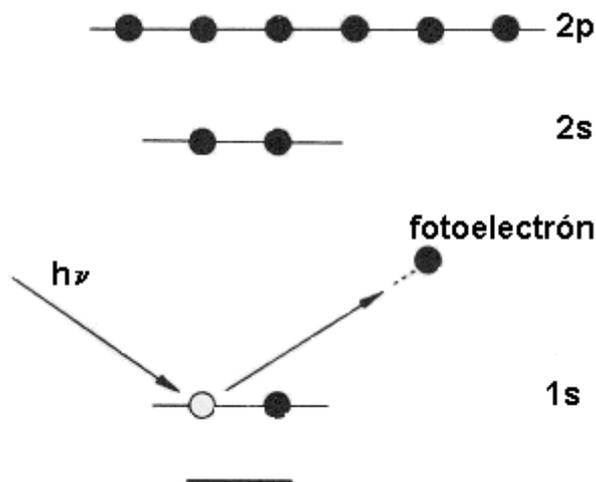
La reacción se llevó a cabo en un reactor diferencial con un flujo volumétrico de 6 cm<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>. La relación H<sub>2</sub>/CH fue de 26. La temperatura de reacción fue de 500°C. La masa de la muestra fue tal como para obtener una conversión menor del 7% por la misma razón que para la deshidrogenación de ciclohexano. Los productos de reacción fueron analizados por cromatografía gaseosa, columna Chromosorb y la temperatura de trabajo fue de 25°C. Se

utilizó el mismo dispositivo experimental que para la deshidrogenación de ciclohexano (Figura VIII.6.).

### III.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica por Rayos-X.

La caracterización superficial de catalizadores es importante para comprender mejor las interacciones entre metales nobles y soportes durante el proceso de preparación y contribuye a mejorar y controlar las técnicas de preparación de los catalizadores.

Esta técnica, se utilizó para caracterizar los catalizadores metálicos, se basa en el análisis de la distribución de energía cinética de los fotoelectrones emitidos por una muestra cuando es irradiada con una fuente monoenergética de rayos X. La emisión de fotoelectrones comprende la emisión de electrones desde la materia como consecuencia de los fotones que fueron absorbidos. Si un electrón interno absorbe la energía de un fotón que incide, puede eyectarse al vacío donde su energía cinética puede relacionarse con la energía de enlace de ese nivel interno (Figura III.10). Si la radiación incidente es monocromática y de energía conocida, midiendo la distribución energética de todos los electrones que escapan del sólido por medio de detectores adecuados, se puede obtener un espectro fotoelectrónico. En general, todas las técnicas espectroscópicas brindan una determinación directa de todos los números cuánticos de los estados electrónicos en un material [24-26].

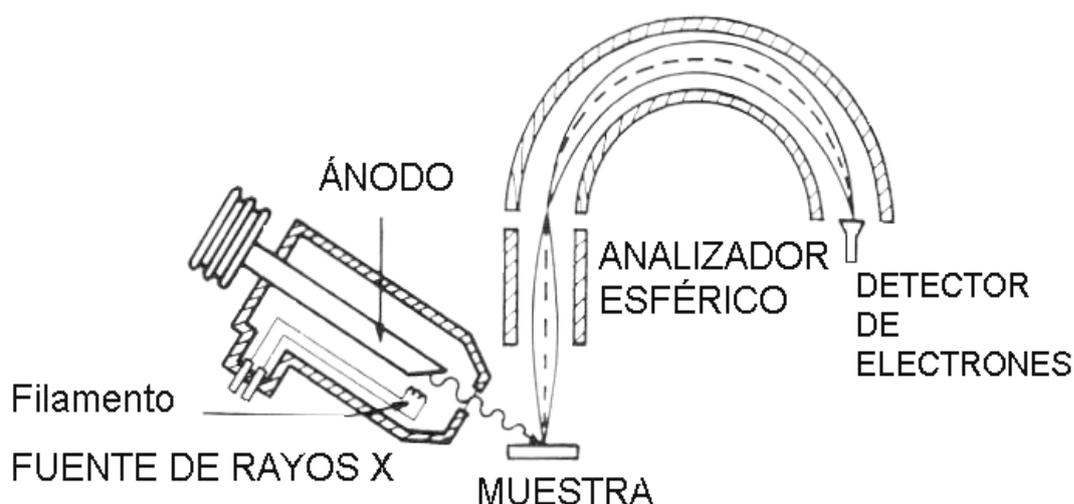


**Figura III.10.** Diagrama del proceso fotoelectrónico.

El análisis atómico cuantitativo de la superficie es muy exacto cuando se utiliza la técnica de XPS (la intensidad de la señal observada es función del número de átomos

presentes en la muestra) y como además las secciones transversales de fotoionización a nivel del núcleo están bien discriminadas, por lo tanto la determinación de la composición atómica puede hacerse con más exactitud. La sensibilidad absoluta es de 0,5 - 5% de una monocapa según el material y los parámetros experimentales. Por XPS se obtiene una excelente información química acerca de los diferentes estados de oxidación y la transferencia de carga. También permite detectar grupos funcionales y contaminaciones superficiales específicas aún a muy bajas concentraciones. Cabe remarcar además que este es un análisis no destructivo.

Los elementos básicos necesarios para realizar un experimento con XPS son una fuente de radiación monocromática, un analizador de energía del electrón, el sistema de tipo de detección y de control y una cuidadosa preparación de la muestra, todo dentro de un sistema de vacío (Figura III.11).



**Figura III.11.** Esquema del analizador del XPS.

El fundamento de la técnica es la capacidad de los electrones de los átomos de una muestra, que al ser irradiados con fotones de una energía superior a la de su energía de enlace (BE), éstos saldrán proyectados de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón incidente respecto a la BE. La energía cinética ( $E_c$ ) que mide el detector será resultado (ver Ecuación I.1) de sustraer del cambio total que sufre el sistema durante el proceso fotoelectrónico ( $h\nu$ ), la BE y una constante que es propia de cada equipo de análisis ( $\Phi_{\text{espec}}$ ) y que se relaciona con el vacío residual, la eficacia de los lentes para colimar los electrones, etc.

**Ecuación I.1**  $E_c = h \nu - BE - \Phi_{\text{espec}}$

La forma final de un espectro se ve influenciada por una serie de factores: la temperatura diferente de 0 K, produce una banda estrecha en lugar de una línea única y el hecho de que exista incertidumbre en la localización de los electrones (Principio de incertidumbre), provocan un ensanchamiento de la banda del tipo Gaussiana o Lorentziana.

Hay un cierto efecto del espín, dado que la velocidad depende del momento angular (l) y éste del espín (s) y del orbital al cual los electrones pertenecen. Por lo tanto el acoplamiento espín-orbital dará lugar a degeneración en dos niveles energéticos (excepto orbitales s). Además la ocupación relativa de cada nivel determinará que los picos fotoelectrónicos pertenecientes a un tipo de orbital guarden las siguientes relaciones:  $p_{3/2} : p_{1/2} = 2:1$ ;  $d_{5/2} : d_{3/2} = 3:2$  y  $d_{7/2} : d_{5/2} = 4:3$ .

También hay un efecto de la interacción entre la radiación y el material, dado que la intensidad de un pico depende de la eficacia con que la radiación interactúa con el electrón y cada orbital tiene su propia sección eficaz por lo tanto la intensidad del pico depende del orbital al cual pertenezca.

Cuando se analizan muestras aislantes a medida que se proyectan electrones, la superficie se carga positivamente y los electrones se ven atraídos por la muestra. Este es denominado efecto de carga. Otro factor que hay que tener en cuenta es que se trata de una técnica de análisis esencialmente superficial.

#### **III.3.4.1. Aplicación a la Tesis-Experimental.**

Existen varios métodos para preparar las muestras sólidas para los análisis por XPS. La gran sensibilidad superficial de esta técnica conduce a que cualquier cambio de la composición química en las primeras capas atómicas cercanas a la superficie afecte los resultados. Por este motivo es necesario preparar superficies muy limpias y homogéneas ya sea creando una nueva superficie o limpiando y eliminando los contaminantes superficiales. En el primer caso, el método más simple donde un único cristal se corta a lo largo de sus planos en un medio de ultra alto vacío. De este modo, se crea una superficie nueva muy ordenada. Sin embargo, sólo puede dividirse un único cristal del sólido iónico y covalente.

Otra forma posible de preparar nuevas superficies sólidas, consiste en la deposición del material en un sustrato a ultra alto vacío. Estos filmes evaporados serán policristalinos y su estructura dependerá de la temperatura de deposición. La limpieza de la superficie por remoción de varias capas superiores de muestra es también un método muy utilizado.

La técnica analiza la distribución de energía de los fotoelectrones emitidos desde la superficie después que es bombardeada por rayos X. La determinación de energía se realiza experimentalmente por deflexión de los electrones en campos electrostáticos o magnéticos. Hay dos modos de operación de los analizadores, por deflexión o por reflexión. En el tipo por deflexión, los electrones viajan a lo largo de líneas equipotenciales, mientras que en el de reflexión, viajan a través de las líneas equipotenciales.

Para el desarrollo de esta tesis los espectros se obtuvieron con un espectrómetro XPS marca Specs, las fuentes usadas fueron: MgKalfa o AlKalfa a (1253.6 o 1486.6 eV respectivamente). Se utilizó 100 watts de potencia (10 KV y 10 mA) y la presión de la cámara de análisis se mantuvo en  $4 \cdot 10^{-10}$  torr. Se usaron los dos ánodos, pero el de Al se usó para ver el elemento Ge a alta BE.

Las muestras fueron reducidas previamente por 3h a 530°C. Los catalizadores soportados sobre espinelas se estudiaron en forma de polvos 35-80 mesh pero con los catalizadores preparados con las esferas, se cortaron por la mitad. Ambos tipos de catalizadores se soportaron sobre el portamuestra que contenía una cinta de cobre doble faz de cobre donde quedaban adheridas. Luego se sometieron a desgasado antes de análisis. Las energías de enlace se refirieron al pico de Al 2p (74 eV). Los espectros se adquirieron con el software SpecsLab. Las áreas de los picos se estimaron a partir del fiteo de las curvas con una combinación de curvas Lorentzianas-Gaussianas en diferente proporción con el software CasaXPS.

### **III.3.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica que permite determinar la estructura interna de los distintos materiales, inclusive biológicos. Los materiales para TEM deben prepararse especialmente para transmitir los electrones a través de la muestra. La técnica consiste en que un haz de electrones es transmitido a través de un espécimen ultra delgado a medida que pasa a través de ella. Una imagen es formada a partir de la transmisión de electrones a través de la muestra, magnificada y enfocada por una lente objetivo y la imagen aparece en una pantalla fluorescente en la mayoría de los TEM, en un monitor, en una capa de película fotográfica o por en sensor como en una cámara CCD. En las áreas más oscuras de la imagen, la muestra es más espesa o más densa que otras áreas. Puede obtenerse así una amplificación de 300.000 veces

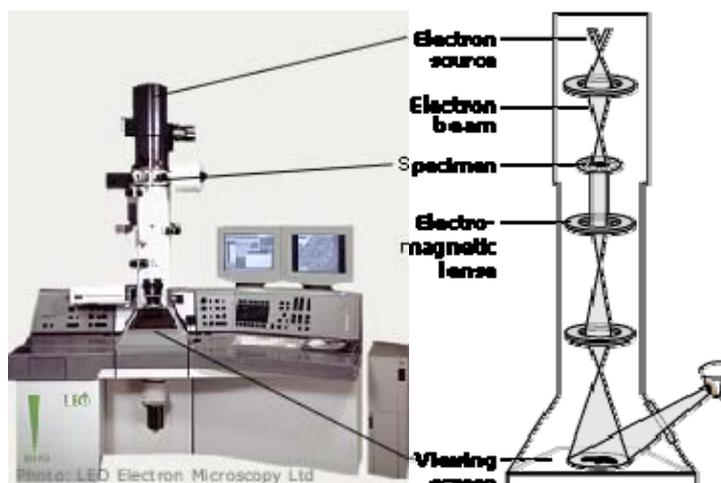


Figura III.12. Equipo de microscopía de transmisión

### III.3.5.1. Aplicación a la Tesis- Experimental

Las medidas de TEM se llevaron a cabo en un microscopio JEOL 100CX con una resolución nominal de 6 Å, operó con un voltaje de aceleración de 100KV y rangos de amplificación de 80000x y 100000x. Las muestras de catalizadores soportados sobre espinelas preparadas por diferentes metodologías, fueron molidas, suspendidas en etanol y luego se colocó una gota de la suspensión en un portamuestra. Después de la evaporación del solvente, los especímenes se introdujeron en la columna del microscopio. Para cada catalizador, un número importante de partículas de Pt fue observado y se hicieron curvas de distribución de tamaños de la partícula. El diámetro promedio de la partícula (**d**) de Pt fue calculado como:

$$d = \frac{\sum n_j \cdot d_j}{\sum n_j}$$

Para determinar el tamaño de partícula de Pt se contaron alrededor de 100 partículas en las micrografías tomadas por el TEM. Además se calculó la media aritmética ( $d_{ln}$ ), el promedio volumen área ( $d_{VA}$ ) y el promedio volumen peso ( $d_{vw}$ ) [27].

$d_{ln}$ = media aritmética

$$d_{ln} = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

$d_{VA}$ = promedio volumen-área:

$$d_{VA} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2}$$

dvw= promedio volumen-peso: 
$$d_{vw} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^4}{\sum n_i \cdot d_i^3}$$

Luego con los valores obtenidos se trazaron los histogramas.

### III.3.6. Perfiles de Oxidación a temperatura programada (OTP).

La principal causa de desactivación de los catalizadores es la formación de depósitos carbonosos sobre los sitios activos del catalizador. El coque se acumula simultáneamente sobre la función metálica y sobre la función ácida, su cantidad y su naturaleza dependen de las características del catalizador, de la composición de la alimentación y de las condiciones de operación del proceso.

La técnica de OTP permite realizar un análisis cuantitativo y cualitativo de la deposición de coque. Es posible diferenciar el coque depositado sobre el metal de aquel depositado sobre el soporte. Por ejemplo para un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pueden observarse dos picos en el perfil de OTP: el primero a baja temperatura (250-300 °C) corresponde al coque depositado sobre la función metálica, el segundo alrededor de los 400-550 °C se atribuye al coque depositado sobre la función ácida [28]. Esta técnica se utilizó para caracterizar los catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y sobre los catalizadores preparados por "coating" luego de la reacción de deshidrogenación.

#### III.3.6.1. Aplicaciones a la Tesis- Experimental.

A fin de realizar la cuantificación de depósitos carbonosos se realizaron los perfiles de oxidación a temperatura programada de los catalizadores usados luego de la reacción de deshidrogenación de n-decano o n-butano, a través del uso de la técnica de ATG, descrita anteriormente. Las experiencias se llevaron a cabo en el equipo SDTA Mettler STARe. Tanto las muestras de referencia (catalizador fresco) como las usadas fueron estabilizadas bajo flujo de N<sub>2</sub> a 250°C durante 1h antes de comenzar las experiencias de OTP. Dichos experimentos fueron llevados a cabo usando 0,010 g de muestra con un calentamiento de 5°C.min<sup>-1</sup> desde 250 hasta 500°C bajo flujo de aire.



#### III.4. Bibliografía.

- [1] Curso de posgrado "Caracterización de materiales porosos" FIQ-UNL- 2005
- [2] A. L. Patterson. *Physical Review*. 56 (1939) 978-982.
- [3] M. Yates. *Técnicas de Análisis y caracterización de materiales - CSIC-Madrid Cap 2*. 2002. pág 221.
- [4] G. Hellar. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 23 (1981) 477.
- [5] Manuales del equipo SEM marca JOEL-JMS-35C.
- [6] Manuales del equipo Microanálisis de rayos X dispersivo en energía con sonda de electrones usando el EPXMA (electron probe X-ray microanálisis).
- [7] G. García Cortéz. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, INCAPE-FIQ-UNL, Argentina (1992).
- [8] J. P. Brunelle. "Preparation of Catalysts" *Studies in Surface Science and Catalysis*, 3 (1978) 211.
- [9] M. C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano y C. Salinas-Martínez de Lecea. *Current Topics in Catalysis* 1 (1997) 17.
- [10] H. Knözinger, E. Taglauer, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, Wiley/VCH, New York/Weinheim, 1997, p. 676-678. Knözinger, H., *Characterization of solid catalysts Capítulo 3*,
- [11] J. Falconer, J. Schuwarz. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 25 (2) (1983) 141.
- [12] D. Vermaire, P. van Berge. *J. Catal.* 116 (1989) 309.
- [13] E. Myasaki. *J. Catal.* 65 (1980) 84.
- [14] K. Foger. "Catalysis Science and Technology", 4 (1981) 228.
- [15] J. Germain in *Catalytic Conversion of Hydrocarbon*, Academic Press, New York, 1969, Cap. 3.
- [16] A.D. Cinneide and J.K.A. Clarke. *Catalysis Reviews*, 7 (1972) 233.
- [17] Balandin, A., *Z. F. Khim* 31 (1957) 745.
- [18] D. W. Blakely and G.A. Somorjai. *J. of Catal.* 42 (1976) 181
- [19] J. Sinfelt, *J. Catal.* 29 (1973), 308.
- [20] J. Sinfelt, J. Carter and D. Yates, *J. Catal.* 24 (1974) 283.
- [21] J. von Schaik, R. Dessing and V. Ponec. *J. Catal.* 38 (1975), 293.
- [22] M. Boudart. *Adv. Catal.* 20 (1969) 153.
- [23] F. G. Gault. *Adv. Catal* 30 (1981) 1.

- [24] J. Alvarez y M. C. Asensio en *Studies in Surface Science and Catalysis. Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Part A: Methods of Surface Analysis*. Ed. J. L. Fierro 57 (1990), 79. Elsevier. Amsterdam-Oxford-New York-Tokio.
- [25] Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F.. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* (1993).
- [26] L. Fierro en *Studies in Surface Science and Catalysis. Spectroscopic Characterization of Heterogeneous Catalysts. Part A: Methods of Surface Analysis*. Ed. J. L. Fierro 57 (1990), 1. Elsevier. Amsterdam-Oxford-New York-Tokio.
- [27] C. Piqueras, S. Bottini and D. Damiani. *Appl. Catal. A. General* (2006)177-188.
- [28] J. Barbier, P. Marecot, N. Martin, L. Ellassal, R. Laurel. "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1980, p. 53.

***Capítulo IV***

***PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE***

***ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>***

---

## IV.1. Introducción

Las espinelas, de las cuales forma parte el  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , son materiales inorgánicos oxídicos que comprenden un gran grupo de compuestos relacionados estructuralmente de los cuales muchos tienen propiedades geológicas y tecnológicas [1]. Las espinelas exhiben propiedades magnéticas y electrónicas incluyendo superconductividad como es el caso de  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . Las espinelas conteniendo Fe y Zn son de importancia tecnológica debido a sus propiedades magnéticas y aislantes, respectivamente [2].

Hay tres grupos principales de compuestos con estructura de espinela cuya fórmula química es  $\text{AB}_2\text{O}_4$ : En el primer grupo, A es un catión divalente y B un catión trivalente. En el segundo grupo A es un catión tetravalente y B es un catión divalente. Por último, en el tercer grupo hay vacancias en sitios que eran ocupados por cationes.

El aluminato de Zinc se encuentra en la naturaleza como el mineral ganita, y es un miembro de la familia espinela. Es un típico ejemplo de fórmula general  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , donde A y B son iones divalentes y trivalentes, respectivamente. En la estructura de la espinela **normal** todos los cationes divalentes son los sitios A y todos los cationes trivalentes son los sitios B. Sin embargo ésta no es la situación termodinámicamente más estable ya que la entropía configuracional contrarresta la energía preferencial por los sitios. De este modo, los cationes A y B de las espinelas pueden intercambiar intersticios vía difusión y conducir a situaciones límites donde el catión A está en intersticios octaédricos, originando las espinelas **invertidas** [3].

El objetivo de la tesis es buscar formulaciones catalíticas que permitan una alta dispersión de la fase metálica, que tengan buena estabilidad térmica y que sean inertes desde el punto de vista ácido-base. El aluminato de Zinc ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) puede ser una buena opción como soporte catalítico ya que posee elevada estabilidad térmica, buena capacidad dispersante del metal, baja acidez superficial e inercia química tal como se verá más adelante [4]. Una desventaja de tales materiales para aplicaciones catalíticas es su baja área superficial, mientras que los soportes convencionales ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc) son materiales cuya área superficial varía entre 100-300  $\text{m}^2/\text{g}$ . [4, 5]. Sin embargo, dicha área se puede mejorar eligiendo el método de síntesis apropiado. El uso principal de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  es como soporte y catalizador en reacciones de deshidrogenación de parafinas, en la síntesis de metanol y alcoholes superiores, etc. [3]. Además, es empleado como material cerámico, en la fase secundaria en láminas de vidrio en baldosas cerámicas blancas para mejorar la resistencia al uso y las propiedades mecánicas y preservar la blancura. También se utiliza como semiconductores por su amplia "band gap" y en recubrimientos ópticos en aplicaciones espaciales incrementando su reflexión de luz UV- visible [6].

En general, existen varios métodos de preparación del aluminato de Zinc por ejemplo, la reacción en estado sólido, o el método cerámico[7-10] o en medio húmedo como la coprecipitación [5,7, 11-13], sol-gel [14-16] y otros como métodos hidrotérmicos [17-19], combustión en solución [19], pirólisis [20], uso de sales fundentes [21], etc..

Pero de las metodologías de síntesis de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> el **método** tradicional es el **cerámico** que se realiza por reacción en fase sólida a alta temperatura de los óxidos de Al y de Zn. Involucra dos etapas, en la primera se lleva a cabo la formación de núcleos de la fase producto, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y la reorganización de la estructura acompañada de difusión de iones a través de la interfase entre reactivos. La segunda, incluye el crecimiento de la fase producto donde hay contradifusión de los iones a través de la fase producto hacia nuevas interfaces de reacción. El material producido por el método cerámico tiene, por lo general, baja superficie específica y puede contener como impurezas: ZnO o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que no hayan reaccionado. Otros métodos más novedosos son la síntesis mecanoquímica [9,10] y la coprecipitación de sales de Zinc y Aluminio [5, 7, 11-13] seguida de la calcinación del precursor obtenido.

La **síntesis mecanoquímica** resulta ser una de las variantes del método cerámico convencional, en la que se inducen las reacciones químicas con activación mecánica (aleado mecánico).

Cuando un sólido se somete a un proceso de molienda tienen lugar los siguientes fenómenos [9,10, 22]:

- a) Reducción de las partículas a un tamaño muy pequeño.
- b) Generación de un gran número de nuevas superficies.
- c) Formación de dislocaciones y defectos puntuales en las estructuras cristalinas.
- d) Transformaciones de fase en materiales polimórficos.
- e) Reacciones químicas de diversos tipos: descomposiciones, intercambio iónico, oxidación-reducción, formación de aductos o complejos, entre otras.

Inicialmente se supuso que estas reacciones eran debidas al calor que se produce durante los procesos de molienda, pero desde finales del siglo XIX fue comprobado que los defectos mecánicos producidos, así como la creación de estructuras de alta energía juegan un papel determinante en la producción de las reacciones triboquímicas.

Tal como se mencionó, en la molienda de dos sustancias se generan transformaciones complejas ya que la energía mecánica rompe el orden de la estructura cristalina y produce nuevas superficies. En los puntos de colisión de los sólidos, estos se deforman e incluso funden, formando puntos calientes donde las partículas pueden alcanzar una muy elevada energía vibracional que lleva a la ruptura de los enlaces.

Aunque podría pensarse que los procedimientos triboquímicos se limitan a masas muy pequeñas de mezclas, impidiendo así su aplicación industrial, no hay nada más alejado de la realidad. El uso de estos métodos puede conducir al ahorro de solventes, por ejemplo, en la síntesis orgánica, lo cual simplifica, abarata y hace más ecológico el proceso de síntesis. Una experiencia industrial es el implante de fármacos en matrices poliméricas para su transporte por el organismo. Entre los materiales de carácter inorgánico pueden ser mencionadas la producción de aleaciones amorfas y cristalinas, compuestos intermetálicos, reacciones que involucran reacciones sólido-gas como híbridos, sustancias cerámicas metalizadas (cermet), la síntesis de espinelas, semiconductores y superconductores, catalizadores y fertilizantes [10]. Es un campo de trabajo poco explorado pero de relativamente fácil ejecución y caracterización.

Finalmente la **coprecipitación** requiere la precipitación simultánea de los componentes del soporte a partir de dos o más iones metálicos deseados en el seno de una disolución, puede involucrar una etapa de neutralización con una solución ácida o básica. Generalmente se utiliza esta metodología cuando se quieren obtener óxidos mixtos de alta área superficial y distribución homogénea. Es una técnica que tiene diferentes variables críticas que afectan la homogeneidad del precipitado: pH, Temperatura, agitación, agregado de reactivos, sobresaturación, relación de reactivos. Es importante tener una agitación vigorosa para alcanzar una buena homogeneización del medio, de lo contrario se pueden tener partículas de sólido de diferente composición. Por otro lado el envejecimiento o maduración no necesariamente conducen a un aumento de la homogeneización del precipitado y a veces la composición del coprecipitado homogéneo no necesariamente coincide con la deseada en el catalizador final. Los mecanismos involucrados en la coprecipitación incluyen la formación de soluciones sólidas, adsorción superficial, inclusión y oclusión [22].

Dichas técnicas tenderían a disminuir la severidad de los tratamientos térmicos y así lograr un material de mayor área específica y menor contenido de impurezas.

## IV.2. Objetivos

- Estudiar la incidencia de las diferentes técnicas de preparación de la espinela de Zn (método cerámico, coprecipitación y síntesis mecanoquímica en medio húmedo) sobre las características del  $ZnAl_2O_4$  para su uso como soporte.
- Realizar la caracterización de los mismos a través de las técnicas de: DRX, ATG, SEM, FTIR, análisis de la composición química y estudio de la acidez (deshidratación de isopropanol, determinación de pH de equilibrio y DTP de piridina).

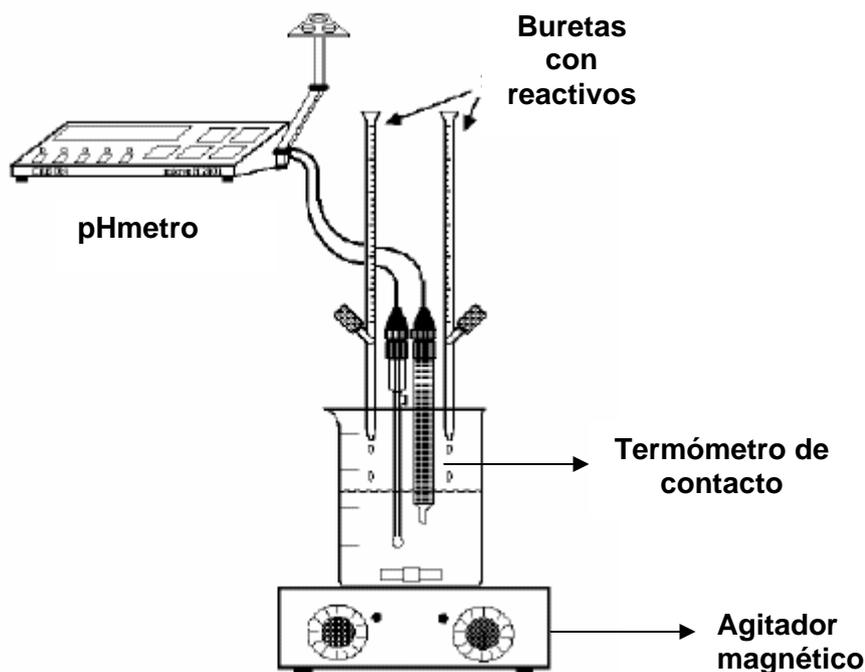
### IV.3. Preparación de los soportes

En el presente trabajo de tesis, el aluminato de Zinc se sintetizó por tres diferentes vías: método cerámico, síntesis mecanoquímica en medio húmedo y coprecipitación.

El método tradicional para su preparación es el método cerámico (MC), para el cual los reactivos  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CK 300, 99,9%) y ZnO (AnalaR, 99,7 %) se molieron a punto talco y se mezclaron en un mortero por 3 h. Luego se agregó una cantidad necesaria de agua destilada para formar una pasta. La pasta obtenida se secó en estufa a 120°C por 12 h y se calcinó en aire por 24 h a 900°C. Se usó un exceso de 5% de ZnO por encima del valor estequiométrico para asegurar que la reacción sea completa.

Durante la síntesis mecanoquímica en medio húmedo (SMH), los reactivos  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CK 300, 99,9%) y ZnO (AnalaR, 99,7 %) se molieron a punto talco. Dichos reactivos se mezclaron en cantidades estequiométricas y se agregó agua destilada en cantidad necesaria para formar una pasta. Luego, para la operación de molienda se utilizó un molino que posee un vial de teflón de 140 mL de forma cilíndrica y bolas de zirconia de 13 mm de diámetro que actuaban como medio de molienda. El cilindro se hizo girar a una velocidad de 200 rpm en contacto con el aire y a temperatura ambiente por 12 h. La pasta obtenida se secó en estufa a 120°C y se calcinó en aire por 12 h a 900°C. Luego de la etapa de preparación del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por los dos métodos mencionados anteriormente, se procedió a purificar el producto mediante el lavado con una solución acuosa de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1M con una relación de volumen de solución de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / masa de sólido de 1,5 mL/g.

Finalmente se preparó el soporte por el método de coprecipitación (COPR) con ajuste de pH *variable*, que requiere la precipitación de dos o más iones metálicos deseados en el seno de una disolución. Para ello se realizó la precipitación a partir de soluciones acuosas de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (Baker 98,9 %) y Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Baker 99,0 %). Finalmente se ajustó el pH hasta 7,5 con una solución de NH<sub>4</sub>(OH) 50% v/v en baño termostatzado a 50°C y agitación hasta formar un gel, (Figura IV.1). El gel se dejó madurar por 24 h y luego se lavó con agua destilada hasta eliminación del compuesto amoniacal. El gel resultante se secó en estufa a 120°C y se calcinó a 800 °C en flujo de aire por 8 h.



**Figura IV.1.** Esquema del equipo de precipitación de espinela.

#### IV.4. Caracterización de los soportes.

##### IV.4.1. Difracción de Rayos X (DRX).

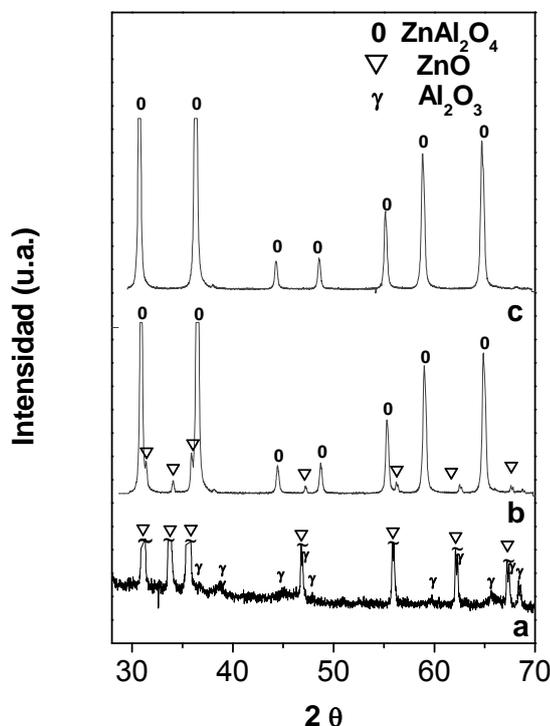
Para verificar la obtención de la espinela, los polvos se analizaron en un Difractómetro de Rayos X con radiación de  $Cu K\alpha$  según la metodología descrita en el capítulo III.

En la Figura IV.2 se presentan los difractogramas de rayos-X de la mezcla entre  $ZnO$  y  $\gamma-Al_2O_3$  molidas a punto talco en un mortero (a), de  $ZnAl_2O_4$  sin purificar (b) y purificada (c) obtenida por el método cerámico y en la Figura IV.3 los difractogramas de rayos-X de la mezcla entre  $ZnO$  y  $\gamma-Al_2O_3$  sometida a una molienda húmeda durante 12h (a), de  $ZnAl_2O_4$  obtenida por síntesis mecanoquímica calcinada, sin purificar (b) y purificada (c).

En la Figura IV.2 a, se presenta el difractograma de rayos-x de la mezcla entre  $ZnO$  y  $\gamma-Al_2O_3$  obtenida en un mortero donde se observa claramente la presencia del exceso de  $ZnO$ , por lo que justifica la purificación posterior.

En la Figura IV.3 a (difractograma de rayos-X de la mezcla entre  $ZnO$  y  $\gamma-Al_2O_3$  sometida a una molienda húmeda durante 12 h) se observa que hay una similitud con el del método anterior. Se podría decir que la molienda ya sea mecánica o en mortero no es

suficiente para la formación directa de la espinela, por lo que para ello se necesita la etapa posterior de calcinación.

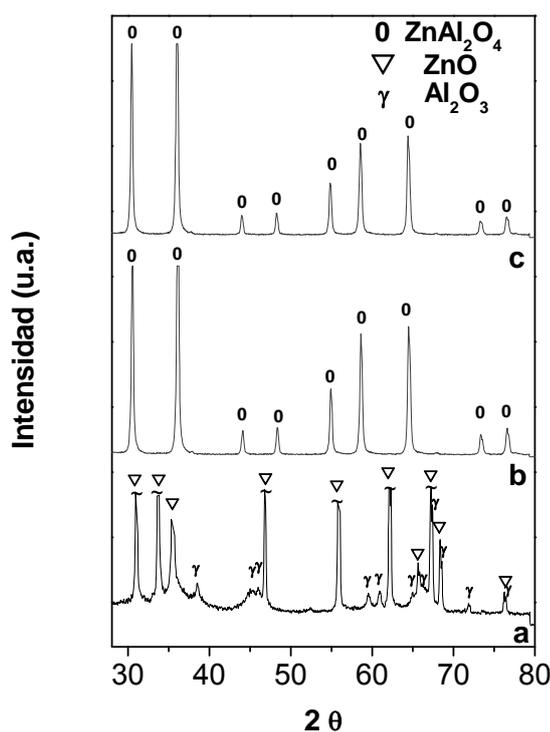


**Figura IV.2.** Difractogramas de rayos-X de la mezcla entre  $ZnO$  y  $\gamma-Al_2O_3$ , en un mortero (a), de  $ZnAl_2O_4$  sin purificar (b) y purificada (c) obtenida por el método cerámico

En la Figura IV.2 b se puede observar para mezcla producida por el método MC, la presencia de  $ZnAl_2O_4$  junto a impurezas de  $ZnO$  (File N° 36-664), las cuales son eliminadas, después de una purificación con  $(NH_4)_2CO_3$ . En la Figura IV.2 c, solo se detectó la estructura de  $ZnAl_2O_4$  (File N° 5-669).

Por otro lado, en la Figura IV.3 b, usando el método SMH, no se observa la presencia de  $ZnO$  aunque en el espectro original se observaron pequeños picos asignables a trazas de este compuesto. La mezcla obtenida también fue purificada dando como resultado el difractograma de la Figura IV.3 c, que muestra solo  $ZnAl_2O_4$ .

En el caso de la espinela preparada por SMH, las señales de  $ZnO$  son mucho más pequeñas que en el caso de la obtenida por el método cerámico debido a que en el primer caso existe una molienda más efectiva. La molienda muy intensa genera stress mecánico en las partículas de polvo y la fractura de esas partículas crea nuevas superficies. Tales efectos en esa mezcla de polvos posibilitan un contacto muy íntimo entre  $ZnO$  y  $Al_2O_3$ .

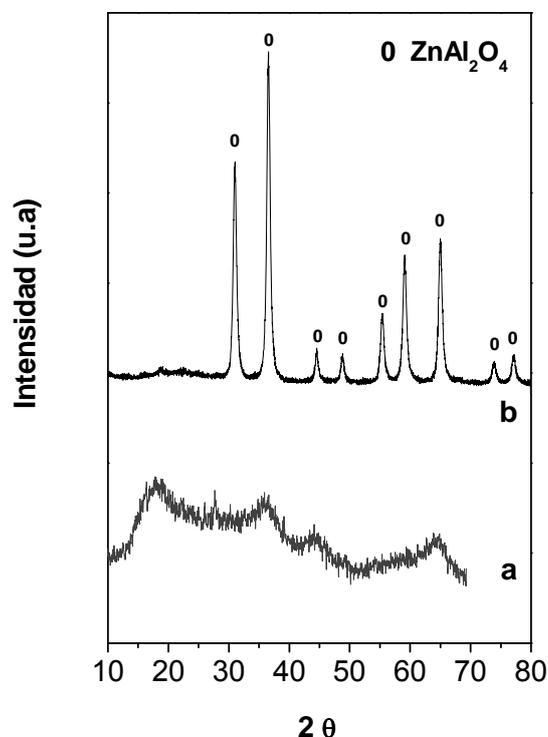


**Figura IV.3.** Difractogramas de rayos-X de la mezcla entre  $ZnO$  y  $\gamma-Al_2O_3$  sometida a una molienda húmeda durante 12 h (a), de  $ZnAl_2O_4$  obtenida por calcinación, sin purificar (b) y purificada (c).

Las interfaces formadas serían los sitios de nucleación apropiados para la(s) nueva(s) fase(s). Una nueva fase de reacción se forma por fractura de partículas que posteriormente dan los productos de reacción y crean superficies nuevas y frescas. Por lo tanto la reacción no se inhibe sino que continúa hasta que todos los reactivos se consumen. Además, el crecimiento de la(s) nueva(s) fase(s) se promueven por los defectos estructurales acumulados durante la molienda como así también por el aumento de temperatura inducido por impacto de las bolas con lo que posibilita trabajar a tiempos de calcinación menores (12h) con respecto a los usados en el método cerámico convencional (24 h). [9]

Finalmente, en la Figura IV.4 a se observa el difractograma del precursor obtenido por coprecipitación y en la Figura IV.4.b, el precursor calcinado a  $800^\circ C$  en el cual se detecta claramente la estructura de la espinela de  $ZnAl_2O_4$  sin impurezas. La coprecipitación se llevo a cabo a pH variable por el agregado de solución de  $NH_4(OH)$  y produce un precursor en forma de gel que luego de su lavado y secado en estufa es analizado por DRX (Figura IV.4 a) revelando la presencia de un sólido amorfo. Después de la calcinación en flujo de aire a  $800^\circ C$  de dicho precursor amorfo convierte en un sólido cristalino. El perfil de

DRX (Figura IV.4 b) revela picos característicos correspondientes a la espinela  $ZnAl_2O_4$  en su forma cristalina.



**Figura IV.4.** Diffractogramas de rayos-x del  $ZnAl_2O_4$  obtenido por el método coprecipitación COPR. Precursor (a) y el precursor calcinado a 800 C (b).

Al mismo tiempo, se puede decir que los picos de difracción observados en los diffractogramas del precursor calcinado coinciden con los patrones estándares correspondientes a la espinela de aluminato de zinc cúbica [23]. En todos los casos, esos picos están relacionados con las siguientes líneas de difracción: (220), (311), (400), (331), (422), (511), (440), (620) y (533).

Las espinelas tienen una estructura cúbica centrada en las caras y su celda unitaria contiene ocho unidades moleculares de  $ZnAl_2O_4$  y con grupo espacial  $F_{d-3m}$  (Número 227 en las tablas internacionales).

Además, para poder describir la ubicación espacial de las caras de un cristal se define un plano original, ejemplo (1,1,1) y mediante números enteros denominados índices de Miller ( $h,k,l$ ) se ubican los demás planos. Los iones óxido están situados en las posiciones ( $h, k, l$ ) en que los 8 iones  $X^{+2}$  están en (0,125; 0,125; 0,125) y los 16 iones  $X^{3+}$  a (0,5; 0,5; 0,5). La estructura de cristal es caracterizada por dos parámetros de red  $a$  y el parámetro interno de oxígeno  $u$ . El parámetro de red cúbica cristalina fue calculado, a partir

de los difractogramas de las distintas espinelas formadas [23-25] , obteniéndose valores de  $a = 8,103, 8,102$  y  $8,105 \text{ \AA}$  para el MC, SMH Y COPR respectivamente, los cuales están de acuerdo con los presentados en la literatura [26]. El parámetro interno de oxígeno  $u$  tiene un valor de 0,25 en el caso de un empaquetamiento cúbico centrado en las caras ideal [26].

Además a partir de los datos obtenidos en los difractogramas, es posible calcular el tamaño promedio del cristal de las espinelas preparadas por los diferentes métodos utilizando los anchos de las líneas de rayos x usando la fórmula de Scherrer [25, 27] descripta en el capítulo III. (ver Tabla IV.1).

**Tabla IV.1:** Tamaño de cristales de las diferentes espinelas.

SopORTE	Tamaño promedio de cristal (nm)
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MC	33
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	20
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	15

Al analizar los difractogramas, se observó que el ancho de los picos de difracción del aluminato de Zn disminuye y la intensidad aumenta cuando se incrementa la severidad del tratamiento térmico (temperatura y tiempo) tal como en los casos de los picos obtenidos para las espinelas preparadas por los métodos MC y SMH (Figuras IV. 4 c y 5 c). A su vez esto se puede relacionar con el tamaño de los cristales, el cual disminuye a medida que disminuye la severidad del tratamiento térmico. De esta forma el menor tamaño de cristal corresponde a la espinela formada a partir del tratamiento térmico más suave (coprecipitación).

#### IV.4.2. Determinación de superficie específica y volumen de poros de los soportes.

Para el estudio de las propiedades texturales se procedió a realizar la determinación de la superficie específica y el volumen de poros de los soportes preparados por las tres técnicas, siguiendo la metodología descripta en el capítulo III.

En la Tabla IV.2 se resumen los resultados de superficie específica y de volumen de poro del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparado por los diferentes métodos.

**Tabla IV.2:** Medidas de superficie específica y volumen de poros de la espinela de Zinc preparada por los diferentes métodos:

	MC	SMH	COPR
<b>Superficie específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	11	21	40
<b>Volumen de poros (mL/g)</b>	0,026	0,053	0,118

El material obtenido por el método cerámico es de baja superficie específica y volumen de poros ya que durante su síntesis se utilizaron temperaturas muy altas y por un largo período. Se puede observar además que la superficie específica aumentó casi el doble cuando se usó el método de síntesis SMH y casi cuatro veces en el caso de realizar la coprecipitación con respecto al método cerámico, debido a que con la SMH (T=900°C, 12 h) y COPR (T=800°C, 8 h) se utilizan tratamientos de calcinación menos severos. Las propiedades del material obtenido por coprecipitación parecerían ser muy ventajosas para su utilización como soporte de catalizadores metálicos ya que podrían favorecer la dispersión y la deposición del metal. Además la coprecipitación permite obtener un producto final más puro, tal cual se observa en los difractogramas de Rayos-X (Figura IV.4 b), ya que el precursor no requiere método de purificación.

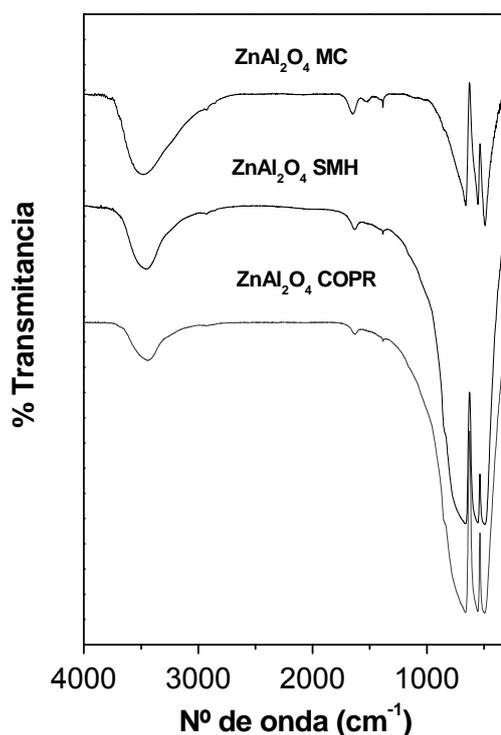
La distribución de diámetro de poros de los tres soportes es similar e indica que se trata de materiales mesoporosos, con diámetro de poros promedio de alrededor de 100 Å.

Cabe señalar que el volumen de poros de la ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparada por el método de coprecipitación es cuatro veces mayor que el de la espinela sintetizada por el método cerámico y el doble que de la preparada por SMH.

#### IV.4.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Las experiencias de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) fueron realizadas según la metodología descrita en el Capítulo III. En la Figura IV.5. se muestran los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) de las espinelas obtenidas por distintos métodos.

Los espectros en la región infrarroja del aluminato de zinc preparado por los tres métodos (Figura IV.5) fueron similares, observándose una banda intensa alrededor de 3450 cm<sup>-1</sup>, que se atribuye a la vibración de tensión de los grupos OH unidos a la superficie.



**Figura IV.5** Espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) de las espinelas obtenidas por distintos métodos.

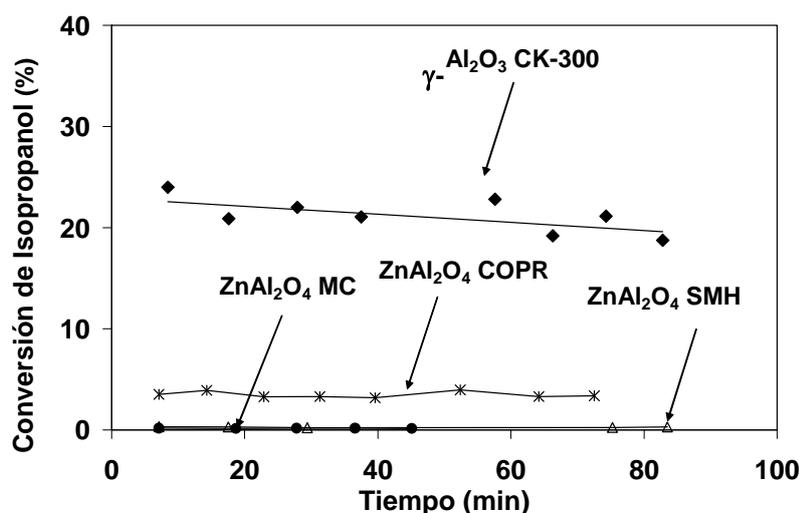
Todas las muestras presentaron además pequeñas bandas entre 1400 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ , la primera asociada a las vibraciones Al-OH, características de la  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  y la segunda a la vibración de flexión HOH debida al agua. [7]. Las bandas muy intensas alrededor de 700-400  $\text{cm}^{-1}$  están relacionadas con la red inorgánica.

#### IV.4.4. Caracterización de las propiedades ácidas del soporte.

##### IV.4.4.1. Reacción de deshidratación de isopropanol.

A los efectos de determinar la naturaleza ácida de las espinelas de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , se realizaron ensayos catalíticos de deshidratación de isopropanol, reacción que se lleva a cabo sobre los sitios ácidos de los soportes. Para llevar a cabo la reacción de deshidratación de isopropanol las muestras se ensayaron en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica según lo indicado en el capítulo III.

En la Figura IV.6 muestran los resultados de la actividad de la deshidratación de isopropanol de los tres soportes y de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (utilizado como material de referencia).



**Figura IV.6** Conversión en función del tiempo para la reacción de deshidratación de isopropanol de una muestra de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (referencia) y de los soportes  $ZnAl_2O_4$  MC,  $ZnAl_2O_4$  COPR y  $ZnAl_2O_4$  SMH.

En todos los casos, la reacción produce propileno. Debe notarse que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presenta acidez de Lewis [26] y por ende una conversión de deshidratación importante (aproximadamente 20%).

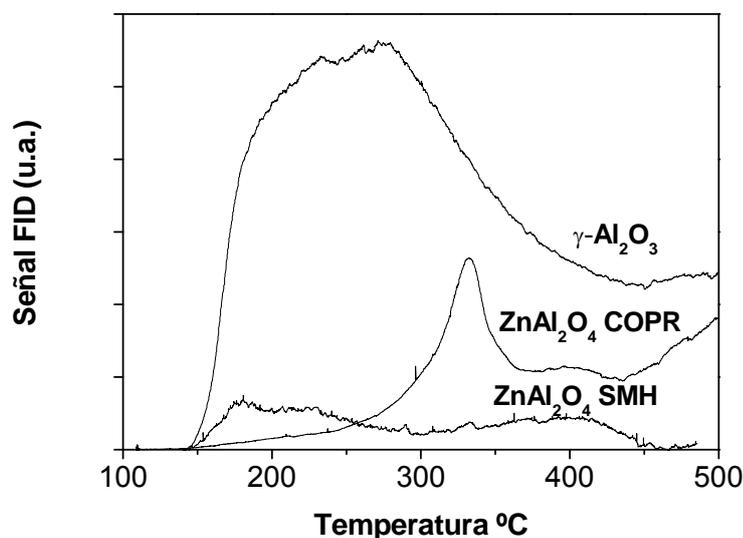
Con respecto a las tres espinelas de Zn preparadas por diferentes técnicas, éstas presentan en general una actividad deshidratante muy baja en esta reacción, lo cual evidencia la muy baja acidez de estos soportes. Sin embargo, el  $ZnAl_2O_4$  COPR presenta una conversión de 2%, mientras que las espinelas de  $ZnAl_2O_4$  MC y  $ZnAl_2O_4$  SMH tienen conversiones menores al 0,3%, indicando que estos últimos soportes son aun menos ácidos que el obtenido por coprecipitación.

#### IV.4.4.2. Desorción a temperatura programada (DTP) de piridina.

Las moléculas de piridina, debido a su carácter básico se adsorben sobre sitios ácidos. La desorción a bajas temperaturas se relaciona a sitios ácidos débiles, mientras que la desorción a altas temperaturas corresponde a sitios ácidos fuertes. La Figura IV.7 presenta los perfiles de TPD de piridina de las espinelas de zinc preparadas por los métodos SMH y COPR y de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tomada como referencia.

Si bien ambos catalizadores presentan una acidez menor frente a la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , tomada como referencia, el soporte preparado por coprecipitación presentó un pico agudo alrededor de  $330^\circ\text{C}$  y otro pequeño y ancho a aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ , indicando la presencia de sitios de acidez media y fuerte. En el caso de la  $ZnAl_2O_4$  SMH presentó un perfil con picos

anchos y achatados dividido en dos regiones ( $T= 200$  y  $400^\circ\text{C}$ ) indicando la presencia de una baja concentración de sitios ácidos débiles y fuertes.



**Figura IV.7:** DTP de Piridina de una muestra de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (referencia) y de los soportes  $ZnAl_2O_4$  COPR y  $ZnAl_2O_4$  SMH.

A través de los perfiles de DTP se puede tener una medida de la acidez total del catalizador, aunque sin poder discriminar los sitios de acidez Brønsted y Lewis. Se calcularon las áreas bajo las curvas de la Figura IV.7 obteniéndose los siguientes valores: 9% para  $ZnAl_2O_4$  SMH y 35% para  $ZnAl_2O_4$  COPR respecto del total de los sitios ácidos de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estos números son de importancia para explicar que si bien las espinelas de Zn tienen en general muy baja acidez, la de  $ZnAl_2O_4$  COPR presenta propiedades un poco más ácidas que las otras dos espinelas, lo cual es coherente con los resultados anteriores de actividad deshidratante. Al mismo tiempo, la presencia de mayor acidez en este soporte se debería a un exceso de aluminio (respecto de la relación estequiométrica) que podría estar presente dentro de la estructura de la espinela  $ZnAl_2O_4$  COPR en forma altamente dispersa. Esta hipótesis también fue sugerida por Armendariz et al. para una espinela de  $MgAl_2O_4$  con un exceso de Al respecto al de la relación estequiométrica Al/Mg [28].

#### IV.4.4.3. Medidas del pH de equilibrio de $ZnAl_2O_4$ .

Las medidas del pH de equilibrio de  $ZnAl_2O_4$  suspendidas en el agua fueron realizadas según la técnica descrita en el capítulo III.

Para las espinelas de  $ZnAl_2O_4$  preparadas por diferentes metodologías se obtuvieron valores de pH de equilibrio entre 8,2 y 8,6, lo cual confirma las propiedades prácticamente neutras [29].

#### IV.4.5. Composición Química.

A fin de verificar la relación estequiométrica, se realizó un análisis químico de la composición de los sólidos en estudio mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica de acuerdo a la técnica descrita en el capítulo III. La Tabla IV.3. muestra los resultados de la relación estequiométrica (Al/Zn) de las diferentes espinelas determinadas

**Tabla IV.3:** Relación estequiométrica (Al/Zn) de las diferentes espinelas

Soporte	Relación estequiométrica (Al/Zn)
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MC	2,06
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	2,09
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	2,10

En estos resultados se observa que en todas las muestras la relación Al/Zn es muy cercana al valor nominal: 2. Debido al error de la técnica experimenta (5%) no se pudo precisar si hubo realmente un ligero exceso de Al en el ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

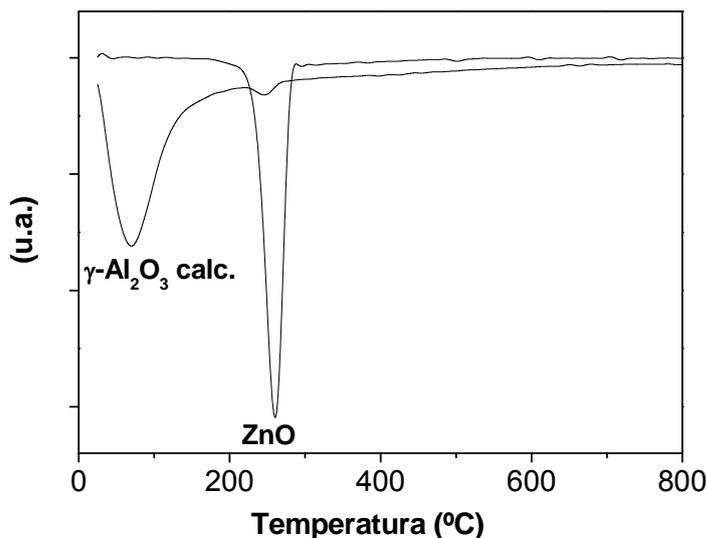
#### IV.4.6. Análisis térmico gravimétrico (ATG).

El análisis térmico gravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) es una gran herramienta para el análisis cualitativo y cuantitativo de las modificaciones que sufre una muestra a medida que es calentada. El ATG mide el cambio en la masa de una muestra en función de la temperatura y/o el tiempo. Los cambios físicos en la muestra implican un cambio en la energía, como por ejemplo un cambio de fase que muestre un efecto térmico medible, pueden ser determinados mediante ATD.

Las experiencias de análisis térmico gravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) se llevaron a cabo según la metodología descrita en el del capítulo III.

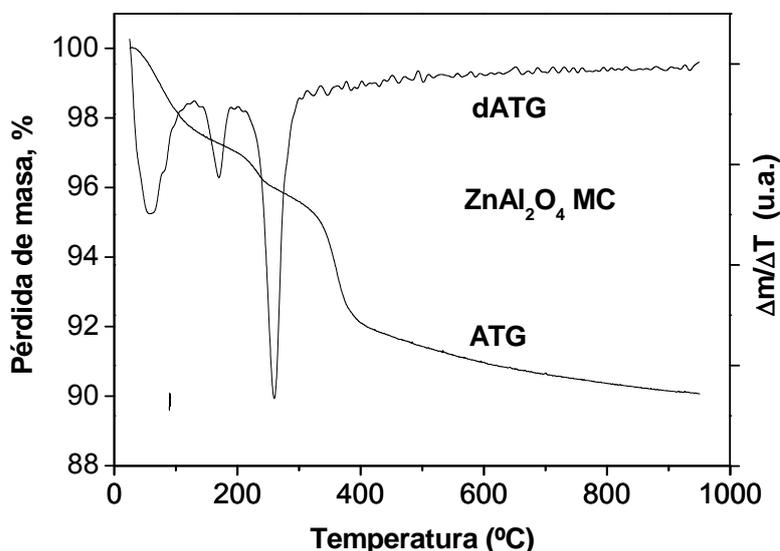
En la Figura IV.8 se presentan los resultados de ATG de los compuestos puros ZnO y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> expresados en forma diferencial (dATG).

Se puede apreciar un pico importante a 260°C correspondiente a ZnO puro y uno pequeño a una temperatura similar correspondiente a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aunque ésta también posee otro mayor a cercano a los 65°C.



**Figura IV.8:** dATG de los reactivos: ZnO y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  CK300 calcinada.

En la Figura IV.9 se presentan los resultados de ATG y dATG de la muestra obtenida por la molienda en el mortero de ZnO y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Se observan tres picos endotérmicos a 58, 171 y 258°C. La pérdida total de peso fue de 15% que corresponde a la eliminación del agua empleada en la síntesis. Los picos de 58 y 258°C corresponden a la pérdida de agua libre de los reactivos, mientras que el segundo pico (171°C) sería debido a la pérdida de agua de originada por el proceso del hidratación de la mezcla entre alúmina y óxido de zinc durante la molienda por 24 h [30].

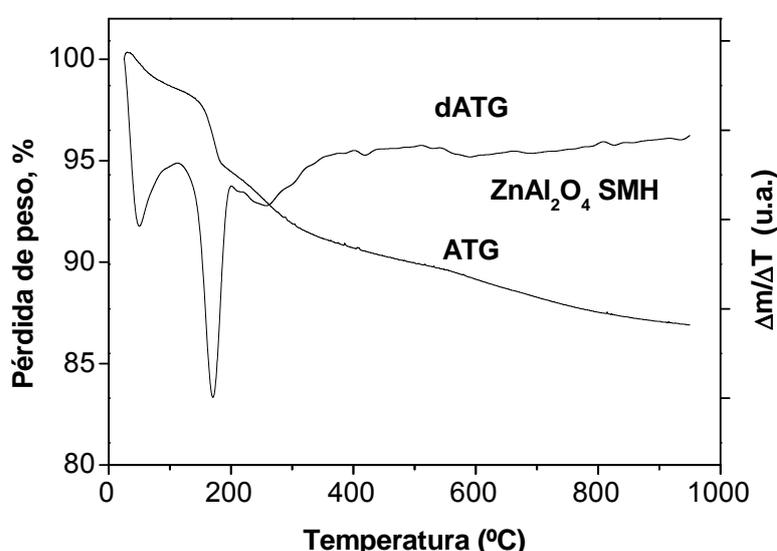


**Figura IV.9:** dATG-ATG de la mezcla entre ZnO y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en mortero y después de formar una pasta (Método cerámico).

En la Figura IV.10, se muestran los perfiles de ATG y dATG de la muestra obtenida por la síntesis mecanoquímica, observándose tres picos principales a 55 y 170°C y uno

importante a  $260^{\circ}\text{C}$ . El primer y tercer pico podrían asignarse a la pérdida de agua de la mezcla de los reactivos. Al mismo tiempo, el perfil de la mezcla sometida a una molienda mas severa es diferente del perfil de los reactivos puros, principalmente por la aparición de un nuevo e importante pico a  $170^{\circ}\text{C}$  que podría deberse a la pérdida de agua originada por el proceso del hidratación de la mezcla entre alúmina y óxido de zinc durante la intensa molienda por 12 h [30].

Sin embargo, esta especie hidratada no fue observada por determinación de DRX (Figura IV.3) probablemente debido a una estructura muy amorfa o a una concentración muy baja del mismo.



**Figura IV.10:** dATG-ATG de la mezcla entre  $ZnO$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sometidos a una molienda húmeda durante 12 h (síntesis mecanoquímica).

En la Figura IV.11 se muestran los resultados del análisis térmico gravimétrico (ATG y dATG) del precursor obtenido por coprecipitación. Los picos más importantes son picos ubicados a  $75,5^{\circ}\text{C}$ ,  $141^{\circ}\text{C}$  (pequeño) y un pico ancho entre  $170$  y  $320^{\circ}\text{C}$ . Se observa zonas de gran pérdida de peso hasta temperaturas de  $500^{\circ}\text{C}$ , siendo la pérdida total del 70%. Esto correspondería a la pérdida de agua superficial, de la descomposición de agua de cristalización, deshidroxilación y de descomposición de nitratos.

Cabe destacar que en ninguno de los casos con el análisis térmico diferencial (DTA) se observó un pico exotérmico a aproximadamente  $800\text{-}900^{\circ}\text{C}$ , que se podría asignar a la formación de la espinela de  $ZnAl_2O_4$ , ya a que es una técnica dinámica y probablemente el calor de formación de la espinela sea de bajo efecto térmico.

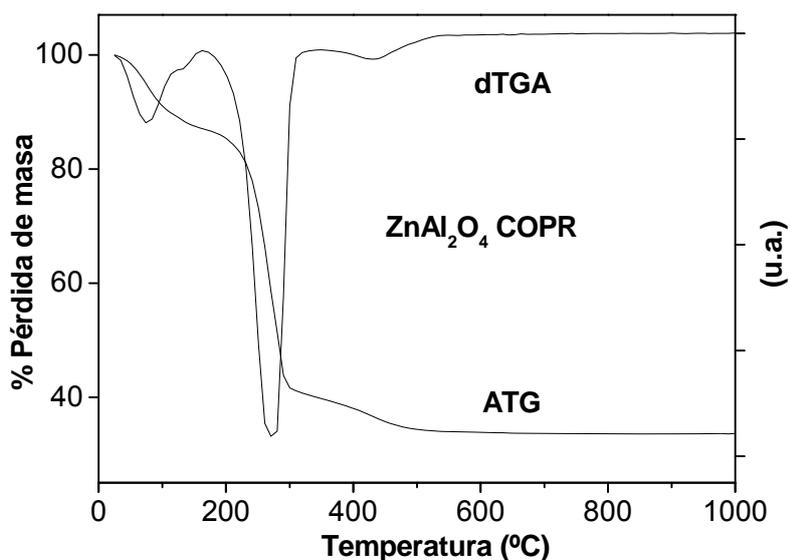


Figura IV.11: dATG-ATG del precursor obtenido por el método del coprecipitación.

#### IV.4.7. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).

A fin de estudiar la morfología de las partículas, los especímenes se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido, de acuerdo a la técnica descrita en el capítulo III.

En las Figura IV.12 a y b se muestran las micrografías de SEM de la mezcla entre ZnO y  $\gamma$ - $Al_2O_3$  en un mortero (a), de  $ZnAl_2O_4$  purificada (b) obtenida por el método cerámico. En general se observan partículas cristalinas con bordes bien definidos. Luego de la calcinación se pierde esa apariencia cristalina para dar un sistema particulado de morfología homogénea con bordes redondeados.

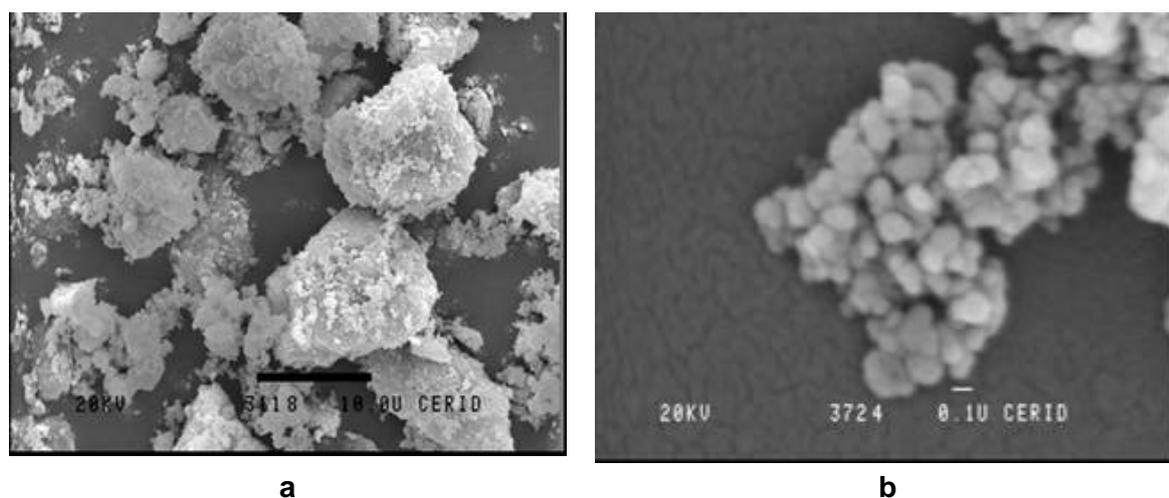
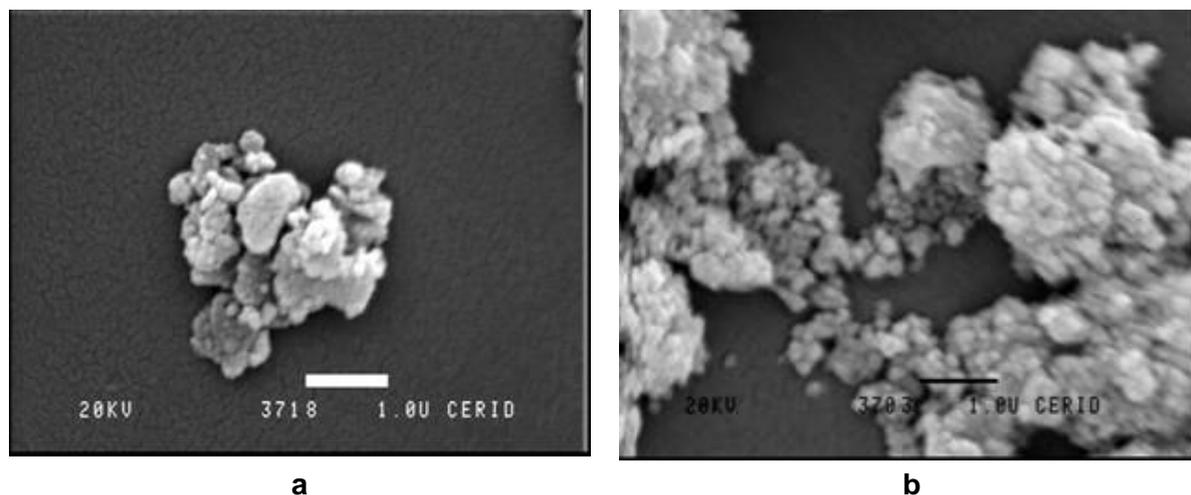


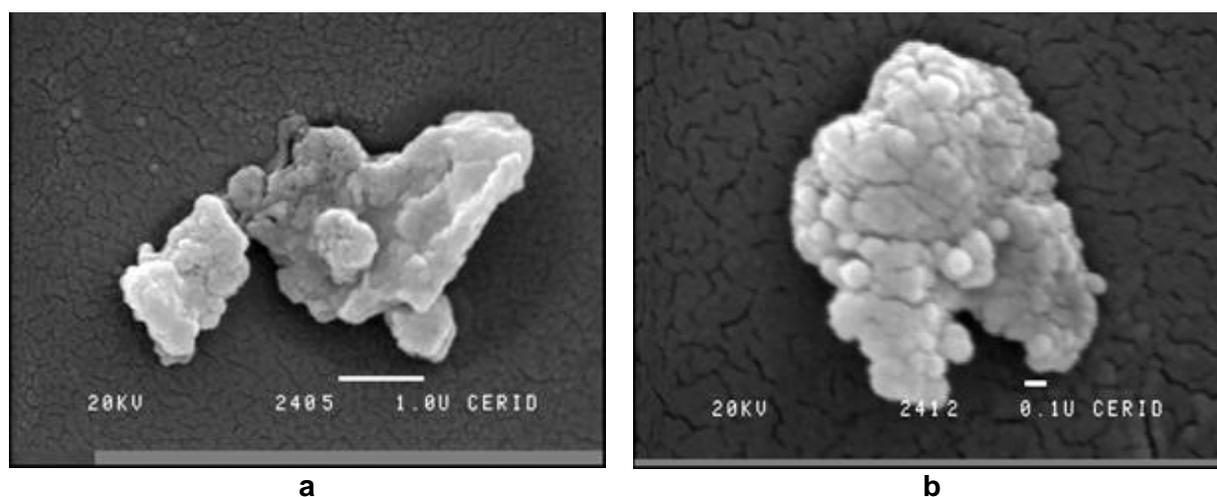
Figura IV.12. Micrografías de de SEM de la mezcla entre ZnO y  $\gamma$ - $Al_2O_3$ , en un mortero (a), de  $ZnAl_2O_4$  purificada (b) obtenida por el método cerámico.

En las Figura IV.13 a y b se observan las micrografías de SEM de la mezcla entre ZnO y  $\gamma-Al_2O_3$  sometida a una molienda húmeda durante 12 h (a) y de  $ZnAl_2O_4$  purificada obtenida por síntesis mecanoquímica (b). Se observan aglomerados de partículas globulares que después de la calcinación continúan formando aglomerados de partículas de bordes redondeados.



**Figura IV.13:** Micrografías de SEM de la mezcla entre ZnO y  $\gamma-Al_2O_3$  sometida a una molienda húmeda durante 12 h (a) y de  $ZnAl_2O_4$  purificada obtenida por síntesis mecanoquímica (b).

En las Figura IV.14 a y b se aprecian las micrografías de SEM del precursor obtenido con el método de coprecipitación (a) y del precursor calcinado a 800 C (b), mostrando que después de la calcinación, las estructuras de la espinela son similares, hay partículas redondeadas asociadas en aglomeraciones de forma globular.



**Figura IV.14.** Micrografías de SEM del precursor obtenido con el método de coprecipitación. (a) y el precursor calcinado a 800 C (b).

#### IV.5. Conclusiones.

⇒ Podemos concluir que tanto el método de *síntesis mecanoquímica* en medio húmedo como la *coprecipitación* resultan apropiados para sintetizar sólidos con las superficies específicas más elevadas para su utilización como soporte de catalizadores.

⇒ Principalmente se cumplió con el objetivo de desarrollar un material de mayor área específica y bajo contenido de impurezas respecto del que se obtenía con el método cerámico tradicional. Estos soportes al aportar mayor superficie, favorecerían una mayor dispersión de los metales a ser depositados.

⇒ En referencia al método cerámico, se redujo el tiempo de calcinación de la mezcla de óxidos de 72 a 24 h en relación al tradicional método de Strohmeier [8], verificándose que también se formó la espinela en esas condiciones. Al utilizar un tratamiento térmico menos severo la superficie específica se incrementó.

⇒ En cuanto a la síntesis mecanoquímica se puede decir que es una metodología simple, de fácil operación y con la posibilidad de automatizar y controlar la etapa de molienda. No se requiere demasiado equipamiento, pero el método está limitado por la posibilidad de contar con un molino a bolas de alta energía y sello apropiado. Se puede destacar que la molienda con este sistema se puede usar efectivamente para llevar a cabo la mezcla mecanoquímica entre los polvos de  $ZnO$  y  $Al_2O_3$  (reactivos simples y baratos). Una desventaja del método cerámico y de la síntesis mecanoquímica sería la necesidad de purificación de la espinela formada de las impurezas de  $ZnO$ .

⇒ Con respecto a la coprecipitación se concluye que es una técnica que requiere un estricto control de parámetros como: temperatura, solubilidad de reactivos en el solvente elegido, velocidad de agregados de reactivos, pH, etc. No se requiere demasiado equipamiento pero requiere de alta pureza de los reactivos. Se obtiene un producto puro de alta área que no necesita purificación. Se logró mejorar la superficie específica el doble de lo reportado por la bibliografía [5].

⇒ Se caracterizaron los soportes a fin de determinar la naturaleza ácida de las espinelas  $ZnAl_2O_4$ . De los resultados de la actividad de la deshidratación de isopropanol de los soportes preparados por los tres métodos se encontró que las actividades deshidratantes fueron prácticamente despreciables, lo cual confirma claramente las propiedades neutras de la espinela de  $ZnAl_2O_4$ . A su vez, los perfiles de DTP de piridina de las espinelas de zinc preparadas por los métodos SMH Y CPR muestran que el soporte preparado por coprecipitación presentó sitios ácidos fuertes y en el caso de la  $ZnAl_2O_4$  SMH, la presencia de una baja concentración de sitios ácidos débiles y fuertes. La presencia de acidez

ligeramente mayor en este soporte se debería a un exceso de aluminio (respecto de la relación estequiométrica) que podría estar presente dentro de la estructura de la espinela  $ZnAl_2O_4$  COPR.



## IV.6. Bibliografía.

- [1] P. Vicenzini (Ed.), High Tech Ceramics, Elsevier, Amsterdam 1987.
- [2] F.S. Galaso, Structure and Properties of Inorganic Solids, Pergamon, New York, 1970.
- [3] N. J. Van der Lang, M. D, Sneland P.C. Magusin. J. Euro Ceram. Soc., 24, (2004) 2417-2424.
- [4] M. M. Zawadzki. Solid State Sc. 8 (2006) 14-18.
- [5] G. Aguilar- Rios and M.A. Valenzuela. Appl. Cat A General. 148 (1997) 315-324.
- [6] Qivastar Inc. Ridgecrest, CA, and Hugest Space Communication Co, El Segundo; CA, US Patent N°5820669, 13 October 1998).
- [7] Valenzuela M.A. Tesis de Maestría en Ciencias, ESIQIE-IPN, México (1990).
- [8] B. R. Strohmeier and D.M. Hercules . J. Catal. 8, (1984) 266.
- [9] M. V. Zdujié and O. B. Milosevié. Mater. Lett. 13 (1992) 125-129.
- [10] Domanski, D., Urretavizcaya, G., Castro F. and Gennari F. J. Am. Ceram. Soc., 87 (2004) 2020-2024.
- [11] G. Aguilar- Rios and M.A. Valenzuela Appl. Cat A General. 90 (1992) 25- 34.
- [12] J.Guo, H. LOU, X. Wang, X. Zheng. Mater. Lett. 58 (2004) 1920-1923.
- [13] J. G. Li, T. Ikegami; J. Lee; T. Mori and Y. Yamija. Ceram. International. 27 (2001) 481.
- [14] L. Chen and X. Sun. J. Alloy and Comp.. 376 (2004) 257-261.
- [15] Y. Wu, J. Du, K. Leong Choy, L. Hensch,;J. Guo. Thin Solid Film 472 (2005) 150-156.
- [16] Monrós, J. Carda, M.A., Tena, P., Escribano, J., Badenes and E., Cordoncillo. J. Mater. Chem., 5 (53) (1995) 85-90).
- [17] J. Wrzyszc and M, Zawadzki. Appl. Cat A General. 210 (2001) 263-269.
- [18] Z. Chen and E.Shi. Mater. Lett. 56 (2002) 601-605.
- [19] C. Chen Yang, S. Yuan Chen and S Cheng Yuh. Powder Technology. 148 (2004) 3-6.
- [20] Mimani, T., J. Alloy. and Comp. 315 (2001) 123-128.
- [21] J. Li, T. Ikegami, J. Lee, T. Mori and Y. Yajima. J. Euro. Ceram. Soc. 21 (2001) 139.
- [22] Curso de "Síntesis de materiales inorgánicos" Fac. Ing. Qca. UNL. Responsable: Dra Silvia Alconchel. Agosto de 2005.
- [23] JCPDS PDF N° 05-0669.
- [24] A. Bouhemadou and R. Khenata. Phys. Setter A 360 (2006) 339-343.
- [25] C. Pacuarireau, I. Lazau, Z. Ecsedi, R. Lazau, P. Barvinschi and G. Marginean. J. Euro. Ceram. Soc. 27 (2007) 707-710.
- [26] G. Fagherazzi and F. Garbassi. J. Appl. Cryst. 5 (1971) 18.
- [27] A.L. Patterson. Phys. Review. 56 (1939) 978-982.

- [28] H. Armendariz, A. Guzman, J. Toledo, M. Llanos, A. Vazquez and G. Aguilar-Rios. Appl. Catal. A, 211 (2001) 69-80.
- [29] J. P. Brunelle. "Preparation of Catalysts" Studies in surface Science and Catalysis, 1978, vol. 3 p. 211.
- [30] G. Ye and T Troczynski. Ceram. International, 32 (2006) 257-262.

**Capítulo V**

**COMPORTAMIENTO EN DESHIDROGENACION DE  
n- BUTANO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES  
DE Pt, PtSn Y PtGe SOPORTADOS SOBRE ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

---

## V.1. Introducción.

En el capítulo I se mencionaron los antecedentes bibliográficos relacionados con la deshidrogenación de parafinas livianas utilizando diversos catalizadores. Además se mencionó la necesidad de preparar catalizadores con una función deshidrogenante, aportada por un metal de grupo 10 (Pt) y de algún otro elemento modificante del grupo 14 (Sn, Ge, Pb, etc). Por otro lado resulta interesante utilizar distintos soportes, con el fin de conocer los cambios en la estructura, las características de las partículas metálicas y sus propiedades catalíticas. La minimización de las reacciones de hidrogenólisis y formación de carbón sobre los metales puede conseguirse a través de la modificación de la estructura metálica. El craqueo y la formación de coque catalizados por los sitios ácidos pueden minimizarse con la utilización de un soporte neutro desde el punto de vista ácido-base. Al mismo tiempo, las altas temperaturas de reacción como así también los procesos regenerativos que involucran reacciones fuertemente exotérmicas, exigen disponer de materiales que exhiban una muy elevada estabilidad térmica. En base a lo mencionado en el Capítulo I se han elegido para su estudio catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados y caracterizados según lo presentado en el capítulo IV.

## V.2. Objetivos.

- Evaluar la incidencia del método de preparación del soporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en la actividad, selectividad y rendimiento de los catalizadores de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> empleando ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizada por los métodos MC (cerámico), SMH (síntesis mecanoquímica en medio húmedo) y COPR (coprecipitación) en la reacción de deshidrogenación de n-butano.
- Estudiar el efecto de agregado del segundo metal: Sn (0,3 y 0,5%) o Ge (0,18 y 0,3%) a los catalizadores monometálicos empleando ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sintetizada por los métodos SMH y COPR como soportes, sobre la actividad y selectividad de los catalizadores en dicha reacción
- Caracterizar la función metálica de los catalizadores mono y bimetálicos: PtSn y PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilizando las técnicas tales como quimisorción de gases (H<sub>2</sub>), reacción de deshidrogenación de ciclohexano (CH), reacción de hidrogenólisis de ciclopentano (CP), reducción a temperatura programada (RTP), espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y contenido de carbón (OTP).

- Relacionar las propiedades estructurales de estos soportes y las características fisicoquímicas de los catalizadores con las propiedades catalíticas.
- Estudiar la desactivación de los catalizadores producida por la formación de coque de aquellos catalizadores que tuvieran mejor desempeño catalítico en la reacción de deshidrogenación de parafinas cortas a través de ciclos de reacción-regeneración.

### V.3. Deposición de los metales.

Las variables a controlar durante la etapa de deposición del metal son: el contenido o carga del metal, la dispersión del metal en el soporte o el tamaño de partícula metálica en el caso de los catalizadores monometálicos. Cuando se trata de catalizadores bimetálicos es también muy importante determinar las posibles interacciones entre los metales, las posibles segregaciones de los componentes metálicos, lugar de deposición del metal modificante, entre las más importantes.

Existen diversas técnicas de deposición de los metales sobre un soporte, de las cuales una de las más usadas es la impregnación de precursores metálicos. Las condiciones en que se lleva a cabo la impregnación dependen de las características del soporte y especialmente del punto isoeléctrico del mismo, el cual determinará el pH de la solución impregnante, lo cual a su vez conlleva a la elección del tipo de precursor metálico a usar y del competidor en el caso que se requiera.

Existen otros métodos utilizados en la preparación de catalizadores bimetálicos, que aseguran un íntimo contacto entre metales con el fin de lograr una máxima interacción, como son la reacción superficial controlada y la deposición de clusters metálicos [1,2].

Para explicar el proceso de impregnación hay que tener en cuenta que una partícula de un óxido mineral en suspensión en una solución acuosa tiende a polarizarse y a cargarse eléctricamente, dependiendo del pH que rodea la partícula. Existe un determinado valor de pH en el cual la carga total de la partícula es cero, que se denomina punto isoeléctrico (PI). Si por ejemplo el punto isoeléctrico corresponde a un pH ácido, y el óxido muestra un carácter anfótero, entonces en un medio ácido, la partícula se carga positivamente y es rodeada por aniones, mientras que en un medio más básico se carga negativamente y es rodeada por cationes.

El soporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por su neutralidad desde el punto de vista ácido-base permite la impregnación tanto en medio ácido como básico, dado su carácter anfótero. Dado que el punto isoeléctrico de tal material es de 8,0 - 8,2, si se elige un medio ácido se debe impregnar con un precursor aniónico y para un medio básico el precursor debe ser catiónico [3,4].

Otra cuestión a considerar es la técnica de impregnación. Existen dos técnicas de impregnación en fase líquida:

➤ Impregnación incipiente, donde el volumen de solución es aproximadamente igual al volumen de poros del soporte. Es usada normalmente en casos donde hay baja fuerza de adsorción del precursor sobre el soporte, donde se requieren altas cargas metálicas y tiene una muy buena reproducibilidad en el contenido metálico logrado.

➤ Impregnación con exceso de solución. Es utilizada normalmente en casos de alta fuerza de adsorción del precursor sobre el soporte, para bajas cargas metálicas y tiene el inconveniente de que es difícil regular el contenido metálico.

El uso de competidores, sustancias que compiten con el precursor metálico por los sitios de adsorción, está relacionado con la distribución espacial del precursor en las partículas de soporte; se usan en general cuando hay interacción fuerte precursor-soporte.

Dado que en la tesis se trabaja con partículas de pequeño diámetro no se requiere el uso de competidores para lograr una distribución uniforme del metal sobre el soporte. Para este estudio se eligió como técnica la impregnación incipiente, por su buena reproducibilidad en las cargas metálicas.

#### V.4. Catalizadores monometálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

##### V.4.1. Preparación de los catalizadores monometálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Para este estudio fueron preparados catalizadores monometálicos: Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> empleando ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizada por los métodos: MC, SMH y COPR. El precursor elegido en el caso del Pt fue el ácido cloroplatínico (H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt<sub>6</sub>), como se trata de un medio ácido el precursor es aniónico, (PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>). Los catalizadores de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, fueron preparados por impregnación de los soportes anteriormente mencionados con una solución de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (Aldrich 99%) utilizando una relación de volumen de impregnación/masa de soporte de 1 mL g<sup>-1</sup> para los soportes preparados por SMH y MC y 0,7 mL g<sup>-1</sup> para el soporte preparado por coprecipitación. **En todos los casos la concentración de Pt fue de 0,3 % en peso.** Luego de la impregnación del Pt por 6 h a temperatura ambiente, las muestras fueron secadas en estufa a 120°C por 12 h.

Los catalizadores monometálicos preparados se denominaron:

- ⇒ Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC
- ⇒ Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH
- ⇒ Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR

#### **V.4.2. Tratamientos térmicos y activación de los catalizadores.**

Los tratamientos térmicos a los que se someten los catalizadores monometálicos son el secado en estufa a 120°C por 12 h luego de la impregnación y la posterior calcinación durante 3 h en corriente de aire a 500°C. El primero de ellos tiene como objeto eliminar el agua residual (proveniente de la solución acuosa del precursor metálico usado durante la impregnación) del sólido. La calcinación tiene por objetivo: la eliminación de agua remanente, materiales extraños, cationes y aniones no deseados en el catalizador final, descomposición de los precursores metálicos dando especies oxidadas, las que, en algunos casos, pueden reaccionar con el soporte o sinterizarse y además estabilizar térmicamente al catalizador.

Finalmente, se lleva a cabo la activación de los catalizadores en un medio reductor (reducción con H<sub>2</sub>) la que tiene por objetivo transformar las especies oxidadas obtenidas en la calcinación al estado metálico, (El metal noble es activo en su estado metálico). Esta etapa se lleva a cabo antes de la reacción “in situ” con corriente de H<sub>2</sub>, a la temperatura de reacción (530°C) durante 3 h.

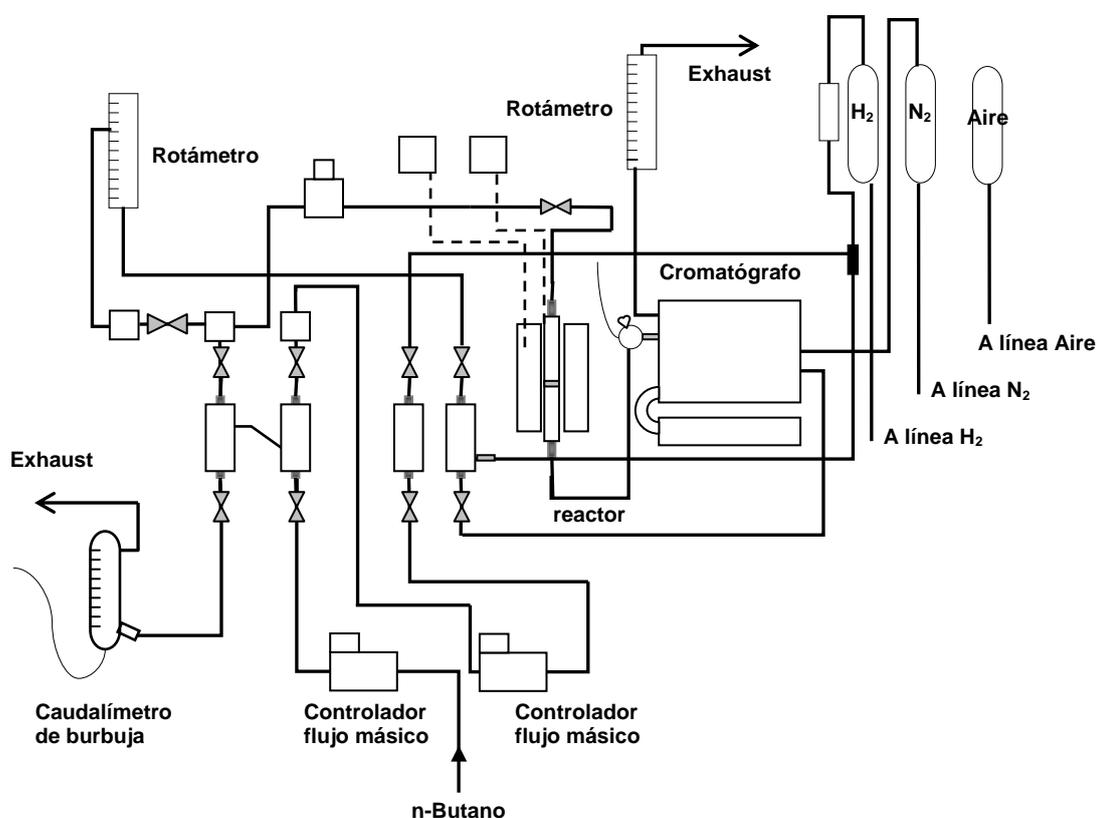
#### **V.4.3. Evaluación de catalizadores para la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo.**

Para evaluar los catalizadores preparados en la reacción de deshidrogenación de n-butano se utilizó un equipo de flujo continuo. Las condiciones para la reacción se determinaron teniendo en cuenta el estudio termodinámico realizado en el capítulo II.

##### **V.4.3.1. Experimental.**

La reacción se realizó en el equipo de flujo continuo mostrado en la Figura V.2 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 (99,95%

mínima). El efluente gaseoso del reactor es analizado por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo con un detector FID, utilizándose una columna cromatografica rellena (1/8" x 6 m, 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-trans-buteno y 1,3-butadieno. En forma preliminar se realizaron experimentos en el cual la alimentación estaba constituida por una mezcla de butano e hidrógeno, ajustándose la relación H<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> de modo de atenuar la desactivación, permitirá obtener conversiones apreciables y además que se pudiera realizar un buen seguimiento de la reacción en el tiempo con todos los catalizadores. En base a esto, la alimentación al reactor elegida estuvo constituida por una mezcla de butano e hidrógeno con la relación molar: 1,25.



**Figura V.1.** Equipo de reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo.

Tal como se mencionó en el capítulo II las condiciones operativas fueron las siguientes: **T** = 530 °C; **P** = 1 atm; **Caudal de Butano**, Q<sub>b</sub> = 8 ml/min; **Caudal de Hidrógeno**, Q<sub>H</sub> = 10 ml/min; **R** H<sub>2</sub>/C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1,25 y **masa de catalizador**, m = 0,2 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<sub>2</sub>.

Las selectividades a los diferentes productos (S<sub>j</sub>) se definieron de la siguiente manera:

$S_j$  = moles de producto  $j$  /  $\Sigma$  moles de todos los productos (excepto H<sub>2</sub>)

El rendimiento (Y) a butenos se definió como:

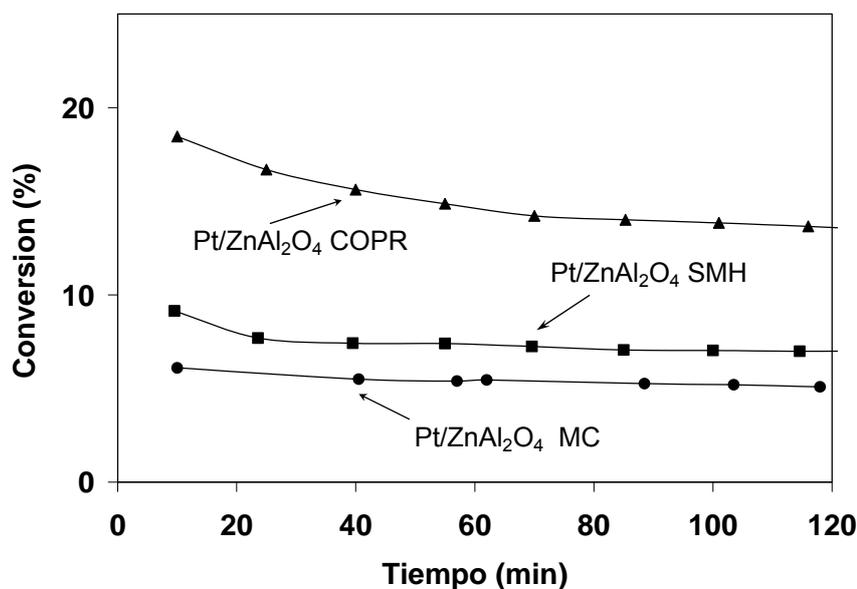
$Y_{\text{butenos}} = \text{conversión} \times \text{selectividad todos los butenos (1-buteno, cis- y trans-2-buteno y butadieno)} \times 100$

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 promedio obtenidos haciendo un ensayo en blanco (sin catalizador) fueron  $\ll 1\%$ .

#### V.4.3.1. Estudio el desempeño catalítico de los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por los métodos MC, SMH y COPR.

A los efectos de analizar la utilización de estos materiales como soportes de metales, los catalizadores de Pt soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por MC, SMH y COPR fueron evaluados en la reacción de deshidrogenación de n-butano tanto en flujo continuo como en pulsos (el que será descrito posteriormente).

En la Figura V.2 se observa la actividad catalítica (conversión) de los diferentes catalizadores de Pt soportados sobre los soportes preparados por los métodos MC, SMH y COPR en dicha reacción (sistema de reacción: flujo continuo). En los ensayos en el equipo de flujo continuo se siguió la reacción durante 120 minutos analizándose periódicamente los productos de la reacción.



**Figura V.2.** Conversión de n-butano en función del tiempo de reacción (sistema de flujo continuo) para los catalizadores de Pt soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparado por los métodos MC, SMH y COPR.

Por otra parte, en la Tabla V.1 se muestra la selectividad (S), el rendimiento (Y) a butenos y la caída de actividad  $\Delta X$ .

**Tabla V.1.** Comportamiento en la reacción de deshidrogenación de n-butano: selectividad Inicial y final ( $S^0$  y  $S^f$ ), rendimiento inicial y final ( $Y^0$  y  $Y^f$ ) a butenos de los diferentes catalizadores monometálicos y caída de la actividad,  $\Delta X$  %.

Catalizadores	$S^0$	$S^f$	$Y^0$	$Y^f$	$\Delta X$ %**
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MC	73,7	92,1	3,8	4,6	7,45
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	88,2	90,4	8,06	6,40	23,5
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	91,8	94,3	16,9	12,7*	26,0

\* $S^0$  y  $Y^0$ : tomada a los 10 min de reacción.  $S^f$  y  $Y^f$ : tomada a los 120 min de reacción.

\*\* $\Delta X$  % =  $[(X^0 - X^f)/X^0] \times 100$ ,  $X^0$ : tomada a los 10 min de reacción.  $X^f$ : tomada a los 120 min de reacción.

Los mayores valores de conversión (Figura V.2) y selectividad a butenos (Tabla V.1) se observaron para el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. Este tiene una mayor conversión que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y este a su vez mayor conversión que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC. El soporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR presenta la mayor superficie específica (ver Tabla IV.2 capítulo IV), por lo que sería factible que, durante la impregnación con Pt y los posteriores tratamientos térmicos, se logre un catalizador con una mayor dispersión de la fase metálica y por ende de la actividad en esta reacción.

La misma secuencia que fue observada en la actividad se presentó para la selectividad a butenos, observándose que el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR presentó muy buena selectividad inicial y final.

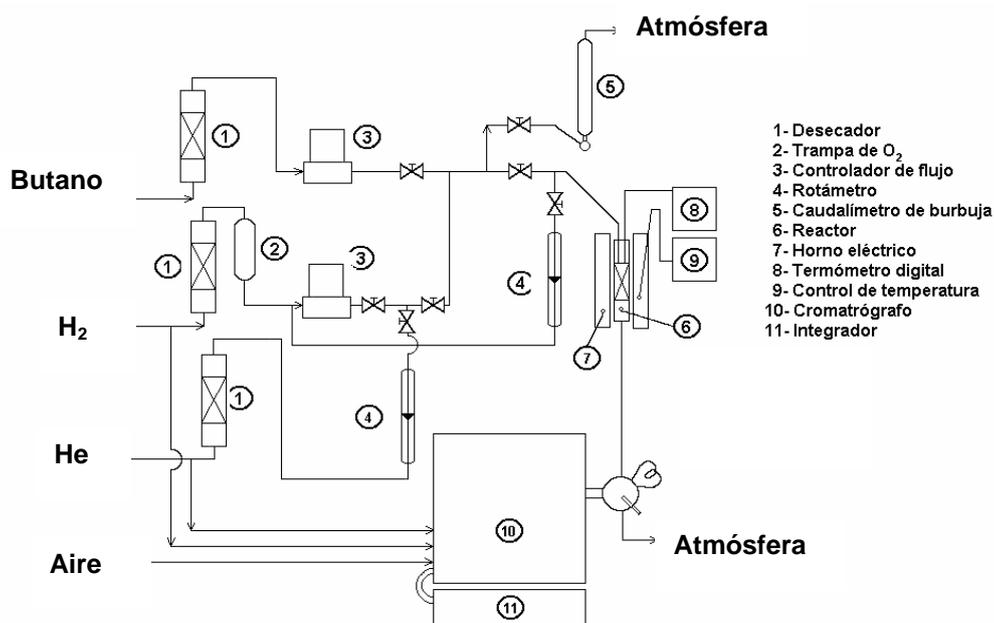
Los catalizadores Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR y Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH presentaron los mejores rendimientos a expensas de sus mejores actividades y selectividades aunque el primero presentó la mayor desactivación. Al estudiar la caída de la actividad se vio que, según los valores de la conversión, es mayor para el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR que para el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y este a su vez mayor que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC; por lo tanto el depósito de coque en el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR será más elevado que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH para bloquear dichos sitios hidrogenolíticos más activos lo que explicaría al mismo tiempo su mayor selectividad.

#### V.4.4. Deshidrogenación de butano mediante la técnica de pulsos.

Para estudiar más a fondo ciertas cuestiones como:

- El comportamiento en las primeras etapas de reacción,
- La deposición inicial del carbón,
- Los efectos de la deposición del carbón sobre la actividad y selectividad y su

relación con la conversión y la selectividad se estudió la reacción de deshidrogenación en un reactor de 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. El esquema del equipo utilizado se muestra en la Figura V.3.



**Figura V.3.** Esquema del equipo utilizado en la reacción deshidrogenación de n-butano en un reactor de pulsos de butano puro.

En la Tabla V.2. se resumen las condiciones utilizadas en dicha reacción.

**Tabla V.2.** Resumen de las condiciones de la reacción deshidrogenación de n-butano en un reactor de pulsos de butano puro.

---

**Condiciones de operación**

---

**Temperatura,** T = 530 °C

**Presión,** P = 1 atm

**Caudal de He,** Q<sub>He</sub> = 30 ml/min

**Volumen del pulso** = 0,5 ml STP

**Masa de catalizador,** m = 0,1 g

---

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.

En la Figura V.4 a, b, y c se muestran los resultados de evaluación de los catalizadores monometálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por los métodos MC, SMH y COPR en experimentos realizados mediante la técnica de inyección de pulsos sucesivos de n-butano.

La técnica de reacción mediante pulsos da una idea del estado transiente del catalizador, es decir permite analizar los primeros instantes de la reacción. Tanto los catalizadores de Pt soportados sobre las espinelas MC y SMH alcanzan rápidamente el estado estacionario, depositándose poca cantidad de carbón sobre los sitios más hidrogenolíticos (hiperactivos). En cambio el catalizador soportado sobre la espinela COPR presenta muchos sitios hidrogenolíticos por consiguiente se necesitan muchos pulsos de reactivo para llegar al estado quasi-estacionario, por lo tanto el depósito de coque será más elevado para bloquear dichos sitios hidrogenolíticos más activos.

Con respecto a la conversión en flujo continuo se observa que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR tiene una mayor conversión que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y este a su vez mayor conversión que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC. Según la gráfica de conversión-pulsos las pendientes de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC son muy parecidas e incluso es mayor la del Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH que la del Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC. Entonces cuanto mayor es la pendiente es posible que la conversión inicial en flujo continuo sea mayor.

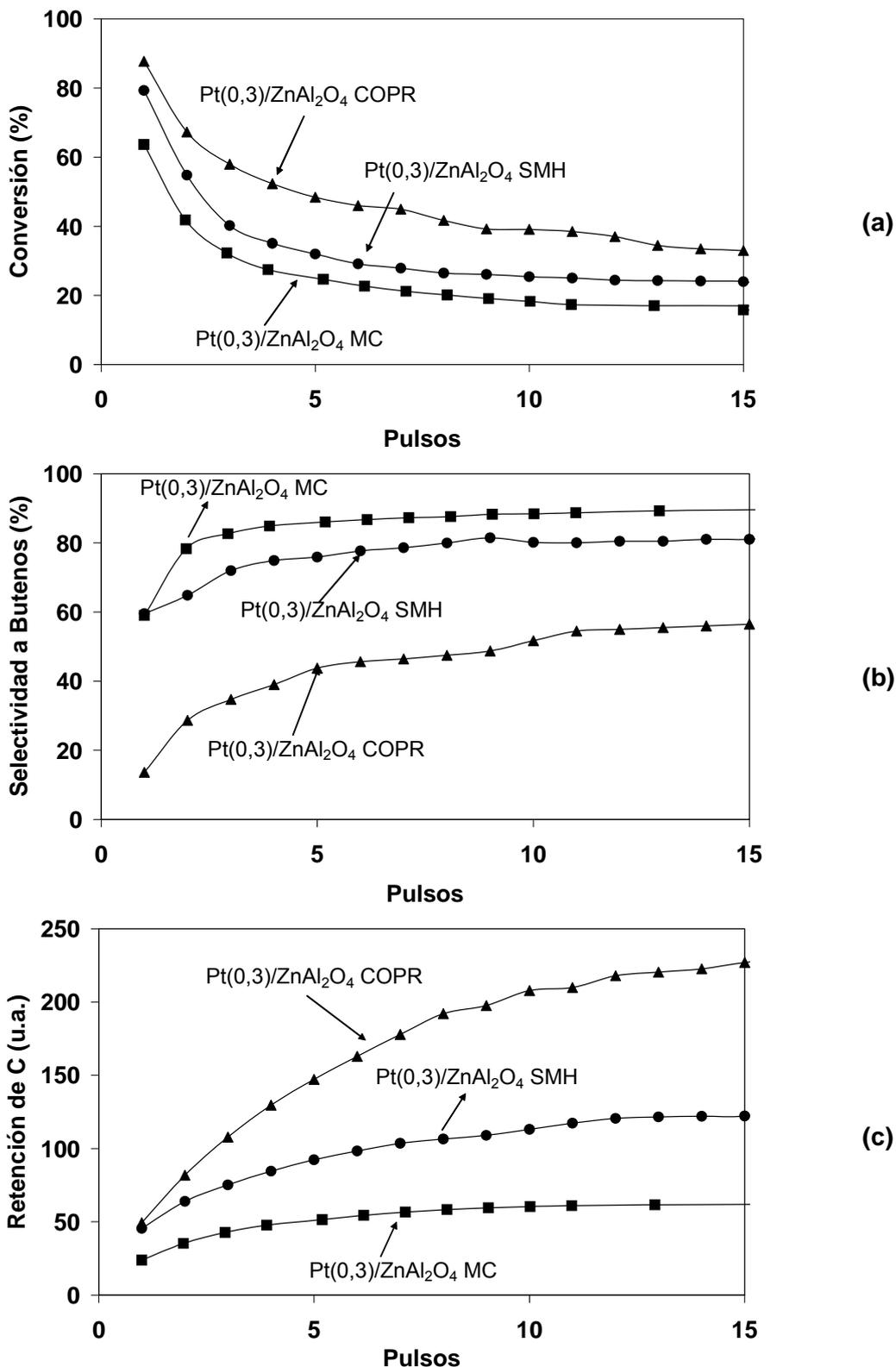


Figura V.4. Conversión de *n*-butano (a), selectividad a butenos (b) y retención de carbono (c) en función del número de pulsos para los catalizadores de Pt soportados en ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparada por los métodos MC, SMH y COPR.

En efecto la caída de la actividad, según los valores de la conversión, es muy importante en el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR y también en el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. Esto indicaría una fuerte deposición de C en el COPR mayor que el SMH, lo cual también es observado en las curvas de retención de carbón vs. pulsos y esta de acuerdo con que la deposición de C que es mayor para el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR que para el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y este a su vez mayor que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC.

#### **V.4.5. Caracterización de la función metálica de los catalizadores de Pt soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por los métodos MC, SMH y COPR.**

La ciencia y el desarrollo de técnicas de caracterización han permitido que un determinado material pueda ser caracterizado en sus distintos aspectos y a partir de ello pueda relacionarse su comportamiento catalítico con las propiedades encontradas. Además la caracterización de los catalizadores es una etapa fundamental en el diseño de los mismos y se lleva a cabo también como control de la calidad para corroborar la reproducibilidad de la técnica de preparación y con el objetivo de encontrar una correspondencia entre la performance del catalizador y sus propiedades estructurales. Por lo tanto es necesario caracterizar la fase activa, en cuanto a la dispersión del metal (cantidad de átomos metálicos expuestos) ó tamaño de partícula metálica, estructura de la fase metálica, estado de oxidación del metal e interacciones metal-soporte, posibilidad de formación de aleaciones con otro metal y su probable composición.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo y de pulso, se decidió estudiar con más detalles el estado de la fase metálica en los tres catalizadores monometálicos.

##### **V.4.5.1. Análisis de quimisorción de hidrógeno.**

Las experiencias de quimisorción se llevaron a cabo según la metodología descrita en el capítulo III para los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC, SMH y COPR. En la Tabla V.3. se presentan un resumen de los resultados obtenidos en las experiencias de quimisorción de H<sub>2</sub> de los tres catalizadores.

El catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC muestra menor dispersión metálica que Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y este a su vez es notoriamente menos disperso que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, lo que esta de acuerdo con el hecho de que el ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR (40 m<sup>2</sup>/g) tiene una superficie específica mayor a ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH (21 m<sup>2</sup>/g) y muy superior a la de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC (11 m<sup>2</sup>/g).

**Tabla V.3.** Volumen de H<sub>2</sub> total quimisorbido y dispersión metálica de los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC, SMH y COPR

Catalizador	VH <sub>2</sub> total (mL H <sub>2</sub> PTN/g cat)	Dispersión (%)
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MC	1,48	19,2
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	1,98	25,7
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	3,13	40,7

Se ha determinado por quimisorción de H<sub>2</sub> que la dispersión metálica (D) de los catalizadores monometálicos decrece según la siguiente secuencia:

Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR (D=41%) >Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH (D=26%) > Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC (D=19%)

La presencia de una espinela con una muy baja superficie como es la preparada por el método cerámico da lugar a un soporte con menor capacidad para dispersar la fase metálica o diferente interacción de la fase metálica con ese soporte, incluso a bajas concentraciones de Pt (0,3%).

Estos resultados son compatibles con los de deshidrogenación de n-butano en forma continua y en pulsos (mayores valores de conversión (Figura V.3) se observaron en el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR). Esto se debería a una mejor dispersión de Pt sobre una espinela con una mayor superficie específica.

#### V.4.5.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la Figura V:5 se muestran las microfotografías de TEM de los catalizadores monometálicos soportados en ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por los métodos MC (a) y SMH (b). Las flechas negras indican la presencia de partículas metálicas de Pt ya que no es posible distinguir las formas de las partículas. Las partículas metálicas en el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR no pudieron ser detectadas, dado su pequeño tamaño.

Luego, la Figura V.6 muestra la distribución de tamaños de partículas metálicas ó histograma (detectado por TEM) correspondiente a los catalizadores de Pt soportados sobre las diferentes espinelas ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparadas por los métodos MC y SMH. Esto se complementa con la Tabla V.4.

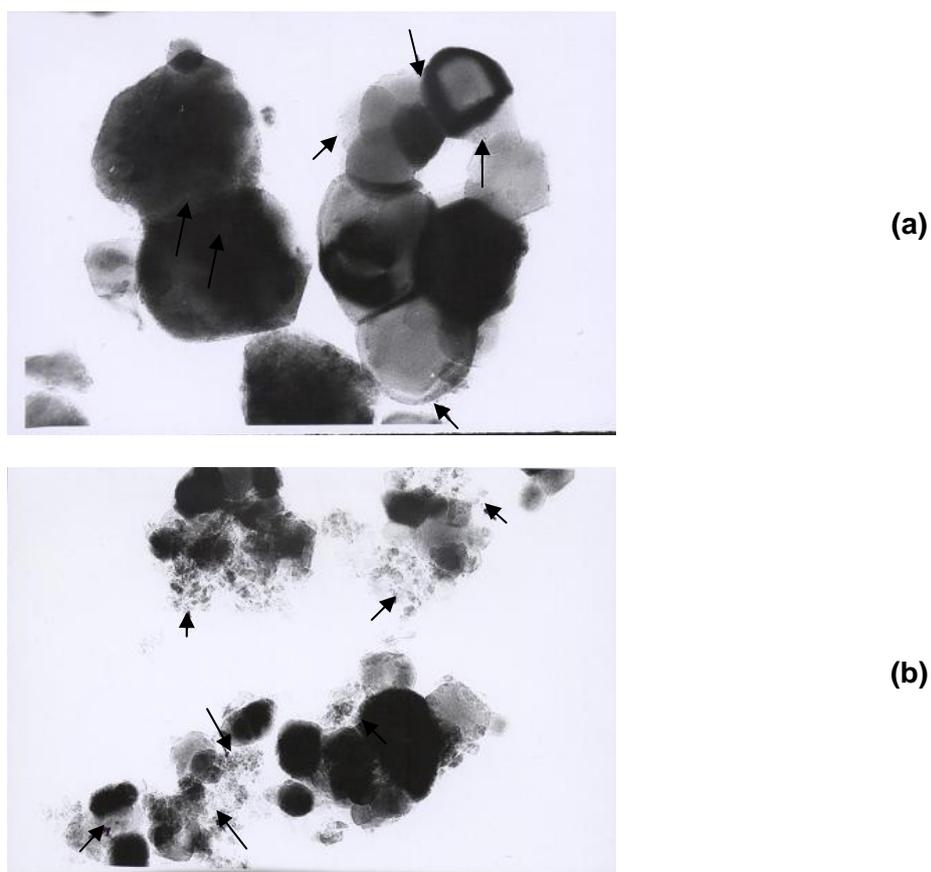


Figura V.5. Fotos de TEM de los catalizadores monometálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparado por los métodos MC (a) y SMH (b)

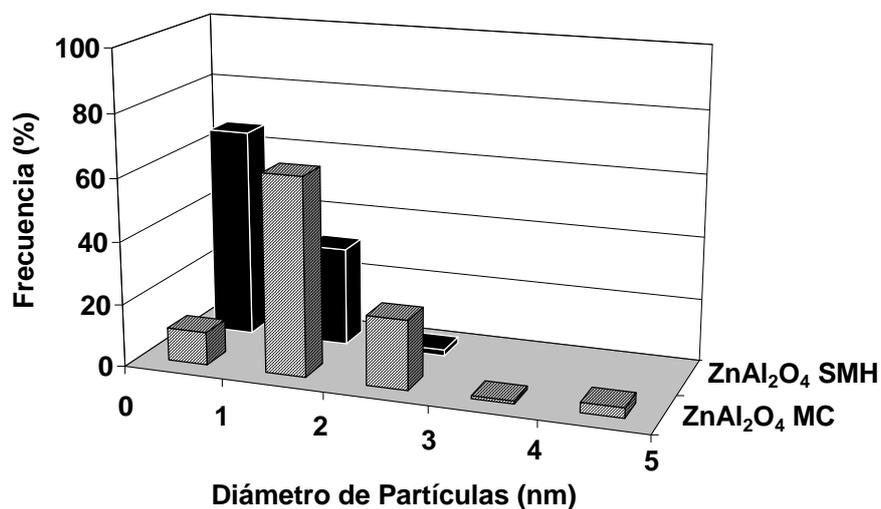


Figura V.6. Distribución de tamaños de partículas metálicas correspondiente a los catalizadores de Pt soportados sobre espinelas ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparadas por los métodos MC y SMH.

**Tabla V.4.** Tamaños promedios de partículas metálicas correspondiente a los catalizadores de Pt soportados sobre espinelas ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparadas por los métodos MC, SMH y COPR.

Catalizador	Din (nm)	Dva (nm)	Dvw (nm)
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MC	2,86	3,27	3,51
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	1,91	2,28	2,45
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	<1,50	-	-

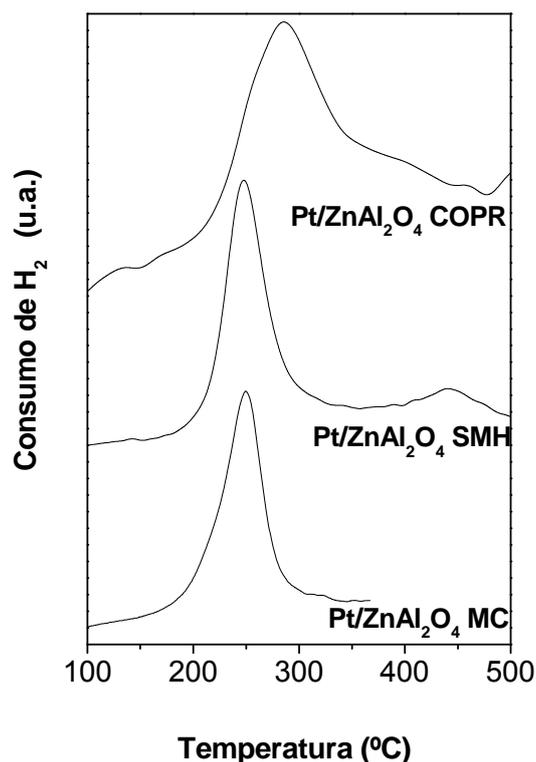
El catalizador soportado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC tiene partículas de Pt con tamaños entre 1 y 2 nm (11%), entre 2 y 3 nm (63%), entre 3 y 4 nm (22%) y partículas más grandes que 4 nm (4%). El diámetro promedio de partículas en este catalizador es **2,86** nm. La caracterización por TEM del Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH muestra un diámetro promedio de las partículas menor (**1,91** nm), teniendo partículas de Pt con tamaños entre 1 y 2 nm (67%), entre 2 y 3 nm (31%), y otros entre 3 y 4 nm (sólo 2%). Finalmente, fue imposible detectar por TEM las partículas en el catalizador de Pt soportado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR cuyos tamaños promedios de partícula serían menores de 1,5 nm. Los tamaños promedios de partículas, calculados utilizando los modelos de media aritmética (Din), volumen-área (Dva) y volumen-peso (Dvw), de los catalizadores monometálicos se muestran en la Tabla V.4.

Estos resultados de TEM están en acuerdo con los valores de dispersión obtenidos a través de quimisorción de H<sub>2</sub>. El hecho de que el Pt no se haya detectado por TEM, ya que esta por debajo del límite de detección, confirma que el Pt está muy disperso en el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>COPR [5].

Como se mencionó previamente, la sucesión de áreas de la superficie específica de las diferentes espinelas (Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>COPR > Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SMH > Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC) es otro factor importante para definir la dispersión final de los catalizadores.

#### V.4.5.3. Reducción a Temperatura Programada.

Las experiencias de reducción a temperatura programada (RTP) se realizaron según la metodología descrita en el capítulo III. En la Figura V.7 se muestran los perfiles de RTP de los tres catalizadores monometálicos.



**Figura V.7.** Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Pt soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.SMH, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.COPR y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.MC

Los perfiles de RTP de los tres catalizadores se muestran en la Figura V.7. Los catalizadores de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC muestran un pico de reducción localizado a 250-260°C, mientras que el pico de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR es más ancho y aparece a aproximadamente 300°C. También se observó la existencia de esta zona de la reducción en catalizadores de Pt soportados sobre alúmina y ellos pueden ser debidos a la reducción de compuestos de Pt oxiclорados formando partículas muy pequeñas y originados durante la impregnación de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y en tratamientos térmicos posteriores [4]. Estos resultados de TPR indican pequeñas diferencias en la reducibilidad del Pt entre los tres catalizadores.

Es de notar que, al analizar los tamaños promedio de partículas obtenidos TEM (Tabla V.4), se podría asignar la mayor temperatura de reducción obtenida para el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR a un menor tamaño de partícula metálica. Es decir, al ser menor el tamaño de las partículas de Pt en el catalizador (Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR), mayor es la temperatura que se necesita para su reducción.

#### V.4.5.4. Reacciones sondas de la fase metálica. Deshidrogenación de ciclohexano e Hidrogenólisis de ciclopentano.

En la Tabla V.5. se presentan los resultados de velocidad inicial y energía de activación en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano [6,7] a 400°C y velocidad de hidrogenólisis de ciclopentano [8-11] a 500°C para los catalizadores de Pt soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por los tres métodos antes mencionados. Las muestras fueron previamente reducidas en H<sub>2</sub> a 500°C.

**Tabla V.5.** Valores energía de activación y de velocidad de reacción inicial para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (R<sup>0</sup>CH) y de hidrogenólisis de ciclopentano (R<sup>0</sup>CP) para los catalizadores de Pt soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparada por los tres métodos.

Catalizador	R <sup>0</sup> CH (mol/h.g cataliz)	Energía Activación (kcal/mol)	TON $\left[ \frac{\text{Moles producto}}{\text{h x moles Pt expuesto}} \right]$	R <sup>0</sup> CP (mol/h.g cataliz)
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MC	30,4	16,8	1,58	<0,20
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	32,0	17,4	1,25	0,70
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	71,9	13,9	1,45	0,70

La deshidrogenación de ciclohexano es catalizada por la función metálica de los catalizadores soportados. Es una reacción considerada insensible a la estructura del catalizador .

Es posible observar valores similares de la energía de activación en la reacción para los catalizadores Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC mientras que la energía de activación es algo menor para el caso de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, pero la diferencia no es de tal magnitud como para considerar la existencia de diferentes efectos estructurales. De igual manera los valores de TON para la deshidrogenación de CH son muy similares para los tres catalizadores por lo cual se verifica la no existencia de efectos estructurales.

Al mismo tiempo, la hidrogenólisis de ciclopentano es una reacción sensible a la estructura y requiere un conjunto de átomos de una dada configuración. Se observa que los tres catalizadores presentan una capacidad hidrogenolítica muy baja, en coincidencia con los bajos valores de selectividad a productos de hidrogenólisis encontrados en la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo. Sin embargo se observa un valor levemente mayor de la velocidad de reacción inicial (R<sup>0</sup>CP) en los catalizadores Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

SMH y Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. Por lo anteriormente dicho puede considerarse que no hay diferencias estructurales importantes entre las tres muestras.

#### V.4.5.6. Determinación del Contenido de Coque.

A fin de determinar el grado de coqueo de los catalizadores evaluados en la reacción de deshidrogenación de n-butano, se realizaron experimentos mediante la técnica de análisis térmico gravimétrico, de acuerdo a la metodología propuesta en el capítulo III.

**Tabla V.6.** Resultados de contenido de carbón (OTP) al final de la reacción de catalizadores monometálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por los métodos MC, SMH y COPR.

Catalizador	Contenido de carbón (%)
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	1,65
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	1,25
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> MC	0,42

Con respecto a la pérdida de actividad, que se observó en la reacción de deshidrogenación de butano en flujo continuo, ésta podría estar relacionada con la deposición de coque sobre el catalizador, el cual produce un importante ensuciamiento de la fase metálica. En este caso el contenido de carbón de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fue mayor que el de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, lo cual es compatible con los resultados de retención obtenidos en la gráfica V.4 c (retención de carbono vs pulsos) y con la secuencia de actividades iniciales encontradas en flujo continuo (ver gráfica V.2).

#### V.4.6. Conclusiones.

⇒ El ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC con un área superficial muy baja lleva a la obtención de un catalizador monometálico con menor dispersión de la fase metálica.

⇒ En cambio la síntesis mecanoquímica es una técnica original apropiada para obtener espinelas con un área de superficie específica mayor que con el método cerámico convencional y que conduce a catalizadores con mayor dispersión que el anterior.

⇒ La síntesis por coprecipitación puede ser apropiada para sintetizar sólidos con las características adecuadas para la aplicación como soportes de catalizadores metálicos para la reacción de deshidrogenación de n-butano: alta pureza química, mayor área específica y una acidez adecuada (necesario para favorecer la interacción entre el precursor metálico y el soporte durante la etapa de impregnación y minimizar reacciones indeseables) tal como

se mencionó en el Capítulo II. Además conduce a una mayor dispersión metálica que los otros soportes.

⇒ El catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, presentó mejor actividad en la reacción de deshidrogenación de n-butano, que aquellos preparados con ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC. Esto podría correlacionarse con una mayor dispersión metálica detectadas por quimisorción de H<sub>2</sub> y TEM, respectivamente. No hubo diferencias estructurales importantes entre las tres muestras.

⇒ Por otro lado, la acidez levemente mayor del soporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, observada por la deshidratación del isopropanol y DTP de piridina y la secuencia de áreas superficiales de las diferentes espinelas (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR > ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> HMS > ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CM), (ver capítulo IV), es otro factor importante para definir la dispersión final de los catalizadores monometálicos. Durante la impregnación metálica, la espinela ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR tendría una interacción diferente precursor metálico-soporte que en el caso de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, conduciendo probablemente a las mayores dispersiones metálicas.

⇒ El contenido de carbón de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fue mayor que el de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, lo cual es compatible con los resultados de retención de carbono en experimentos de pulsos y con la caída de actividad y secuencia de actividades iniciales encontradas en flujo continuo.

#### V.5. Catalizadores bimetálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.

Debido al mejor desempeño catalítico (mayor actividad y selectividad) de los catalizadores de Pt soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR respecto del preparado con ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MC, se decidió realizar la preparación de los catalizadores bimetálicos únicamente sobre los soportes que mejor dispersan la fase metálica: **ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR** y **ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH**.

Como se mencionó en el capítulo II, para inhibir la hidrogenólisis del metal noble Pt, se realizó el aporte de otro elemento metálico inerte del grupo 14, en este caso: Sn y Ge. En el caso del agregado de Sn, se eligieron dos concentraciones 0,3 y 0,5% a fin de estudiar el efecto de su concentración. La carga de Ge en los catalizadores fue de 0,18 y 0,3% (contenidos en peso equivalentes a los contenidos molares de Sn).

### V.5.1. Preparación de los catalizadores bimetalicos de Pt-Sn soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.

Los catalizadores bimetalicos de Pt-Sn fueron obtenidos por impregnación del catalizador monometalico de Pt (previamente secado) con solución SnCl<sub>2</sub> (disuelto en HCl 1,2M). En todos los casos la concentración de Pt fue de 0,3 % en peso. Las concentraciones de Sn en solución fueron 0,0253 y 0,042 mol/L Sn para las cargas de 0,3 y 0,5%, respectivamente. Es de indicar que para la incorporación de Sn se eligió como precursor SnCl<sub>2</sub>, cuya solución se prepara con HCl, por lo tanto al ser el pH menor a 7 el precursor es aniónico, SnCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, lo que favorece la adsorción. Luego de la impregnación las muestras se secaron en estufa a 120°C por 12 h.

Los catalizadores preparados se denominaron:

- |   |   |
|---|---|
| ⇒ PtSn(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH  | ⇒ PtSn(0,5)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH  |
| ⇒ PtSn(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR | ⇒ PtSn(0,5)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR |

### V.5.2. Preparación de los catalizadores bimetalicos de Pt-Ge soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.

Los catalizadores bimetalicos de Pt-Ge fueron obtenidos por impregnación del catalizador monometalico de Pt (previamente secado) con solución GeCl<sub>4</sub> (disuelto en HCl 1 M). En todos los casos la concentración de Pt fue de 0,3 % en peso. Las concentraciones de Ge en solución fueron 0,025 y 0,04 mol/L para las cargas de 0,18 y 0,3 %, respectivamente. En el caso del Ge se eligió como precursor el cloruro de germanio (GeCl<sub>4</sub>), cuya solución se prepara con HCl a fin de estabilizar la solución, por lo tanto al ser también el pH menor a 7 el precursor es aniónico. Luego de esta impregnación las muestras se secaron en estufa a 120°C por 12 h.

Los catalizadores preparados se denominaron:

- |  |   |
|--|---|
| ⇒ PtGe(0,18)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH  | ⇒ PtGe(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH  |
| ⇒ PtGe(0,18)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR | ⇒ PtGe(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR |

### V.5.3. Tratamientos térmicos de los catalizadores.

Se llevo a cabo con la misma metodología planteada en el ítem V.4.2. Es decir, secado en estufa a 120°C por 3 h luego de la impregnación y la posterior calcinación durante 3 h en corriente de aire a 500°C.

#### V.5.4. Estudio del desempeño catalítico de los catalizadores bimetálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por los métodos SMH y COPR en la reacción de deshidrogenación de n-butano.

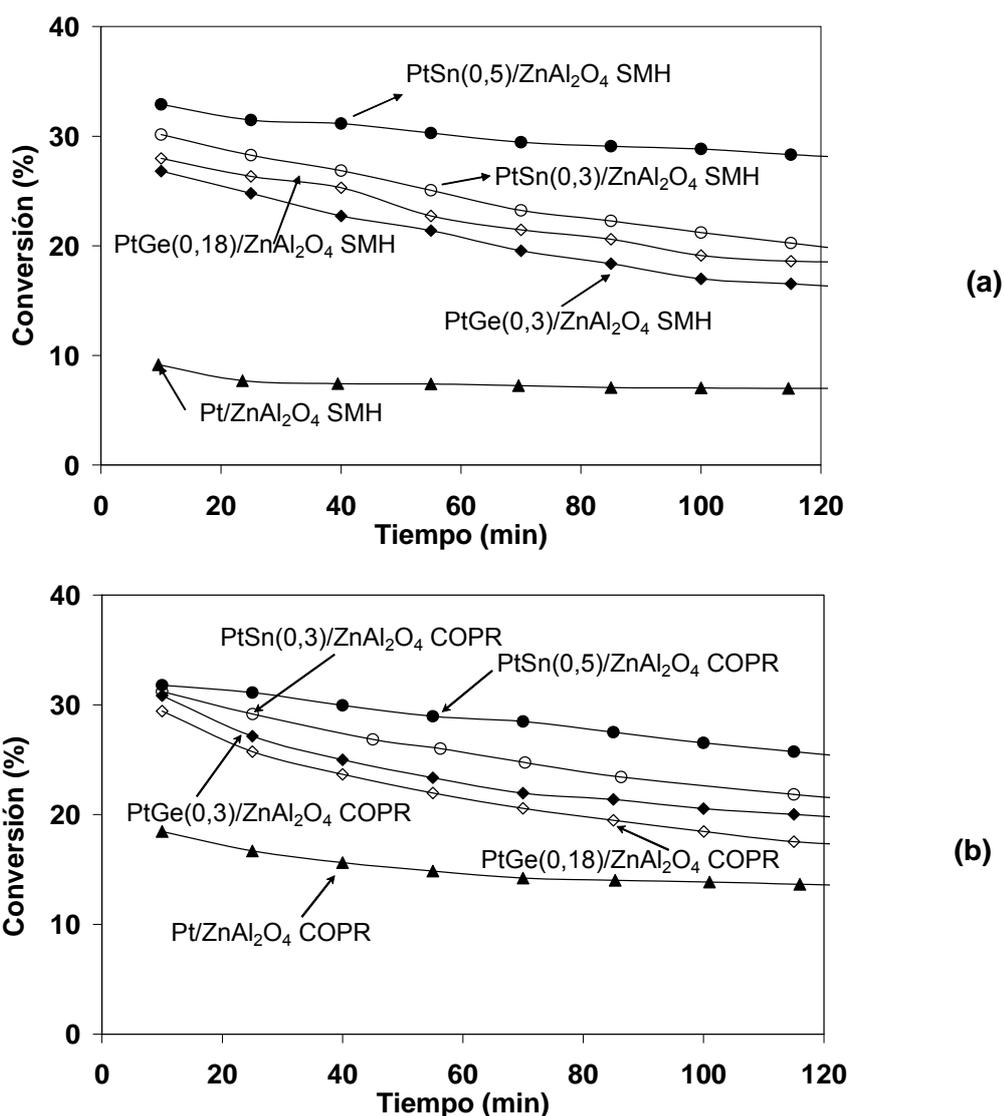
Los diferentes catalizadores bimetálicos con contenidos de Sn de 0,3 % y 0,5 % o de Ge de 0,18 % y 0,3 % soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fueron estudiados en la reacción de deshidrogenación de n-butano utilizando tanto un equipo de flujo continuo como uno de pulsos. En la Tabla V.7 se resumen los catalizadores bimetálicos estudiados.

**Tabla V.7.** Resumen de los catalizadores bimetálicos: PtSn y PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR

Catalizador	% Nominal de los metales		
	Pt	Sn	Ge
PtSn(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	0,3	0,3	-
PtSn(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	0,3	0,3	-
PtSn(0,5)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	0,3	0,5	-
PtSn(0,5)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	0,3	0,5	-
PtGe(0,18)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	0,3	-	0,18
PtGe(0,18)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	0,3	-	0,18
PtGe(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	0,3	-	0,3
PtGe(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	0,3	-	0,3

Las condiciones de reacción de deshidrogenación de n-butano utilizando tanto un equipo de flujo continuo como de pulso son las mismas que las mencionadas en los ítems V.4.3 y V.4.4.

En estas condiciones se evaluaron la totalidad de los catalizadores de la Tabla V.7. Uno de los aspectos estudiados está relacionado con el efecto del agregado del segundo metal tanto en la actividad y selectividad como en la caída de la actividad. Las Figuras V.8 a V.11 resumen los resultados obtenidos en la deshidrogenación de n-butano en el equipo de flujo continuo de los catalizadores bimetálicos a fin de evaluar además, la incidencia del método de preparación del soporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR en la performance catalítica. En las Figuras V.8 a y b se muestra la variación de la conversión total de n-butano en función del tiempo de reacción para los catalizadores bimetálicos PtSn y PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR respectivamente. Como comparación se agrega en dichas figuras el comportamiento de los catalizadores monometálicos: Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR

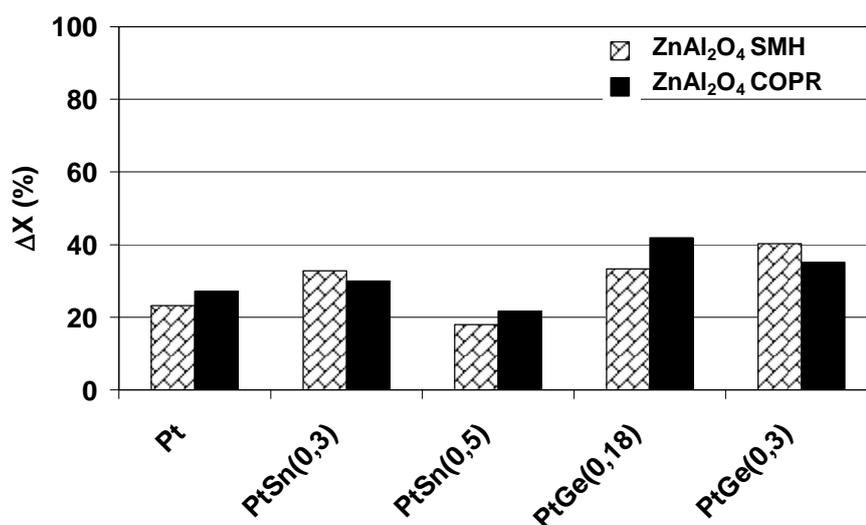


**Figura V.8.** Conversión de *n*-butano en función del tiempo de reacción para los catalizadores mono y bimetalicos PtSn (0,3 y 0,5%) y PtGe (0,18 y 0,3%) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por los métodos SMH (a) y COPR (b)

Como se observa en la Figura V.8. a y b, los catalizadores bimetalicos de PtSn y PtGe resultaron ser más activos que los monometalicos, cualquiera sea el soporte. Para los catalizadores de PtSn soportados sobre la espinela ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, la actividad aumenta con el contenido de Sn. Igual comportamiento se da para los catalizadores de PtSn soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. Para los catalizadores de PtGe/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH se observa que a mayor contenido de Ge la conversión disminuye, es decir, se produce una inversión con el contenido de Ge (aunque no muy marcada), resultando mas activo el catalizador con menos carga de Ge. En cambio para los catalizadores de PtGe preparados sobre el soporte COPR la conversión varía relativamente poco, aunque hay un ligero aumento de la misma al

aumentar el contenido de Ge. De lo anterior se deduce el efecto que tiene la génesis del soporte sobre la actividad catalítica. Además es de notar que, independiente del soporte utilizado, la conversión para la cupla Pt-Sn es superior que para Pt-Ge.

Por otro lado, se estudió la caída de la actividad,  $\Delta X$ , a lo largo de la reacción [definida como  $(X_0 - X_f) * 100 / X_0$ , donde  $X_0$  es la conversión inicial a los 10 min de iniciada la reacción y  $X_f$  la conversión final a los 120 min]. Los resultados de caída de actividad calculados a partir de los datos de conversión indicados en la Figura V.8 se condensan en la siguiente figura:

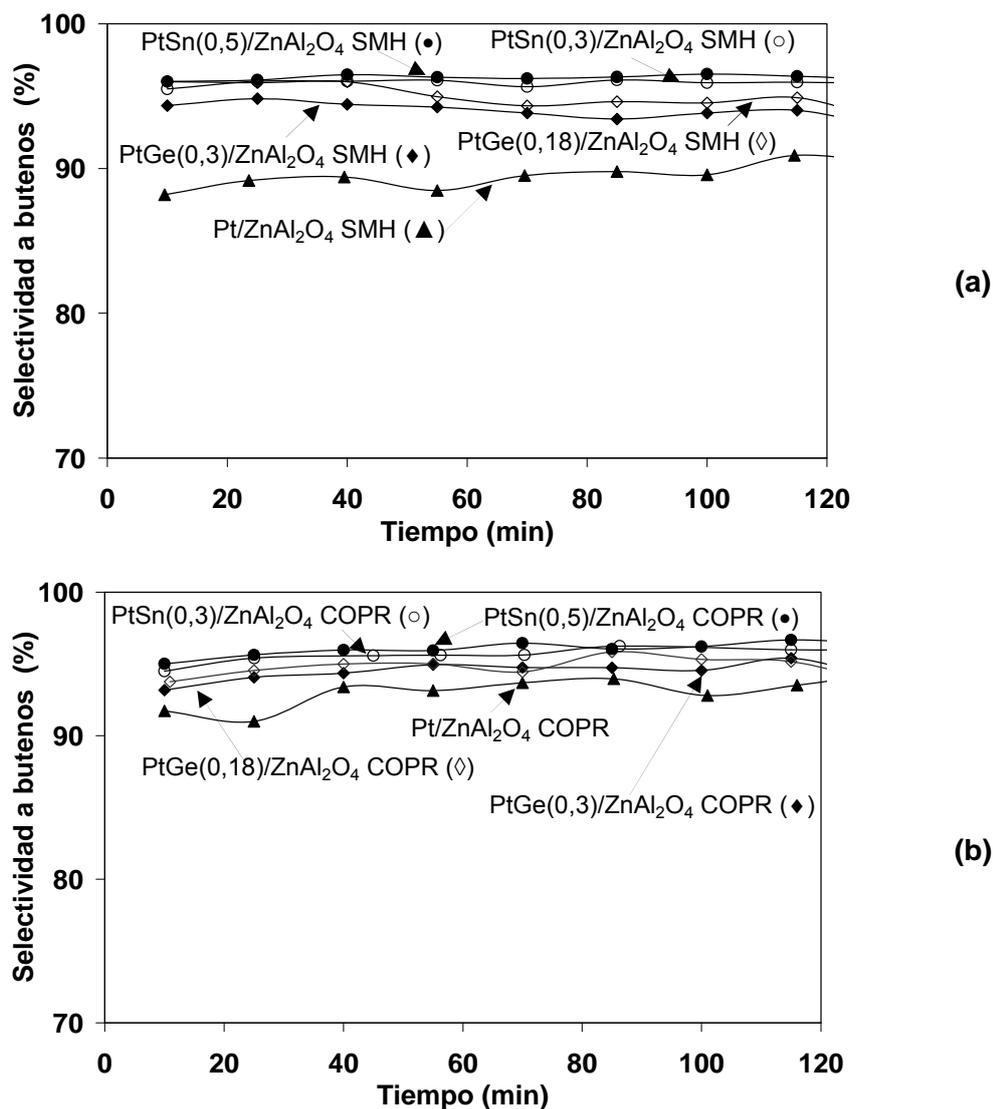


**Figura V.9.** Resultados de caída de actividad ( $\Delta X\%$ ) a lo largo de la reacción para catalizadores mono y bimetalicos de PtSn y PtGe soportados sobre en ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por los métodos SMH y COPR

La desactivación del catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH está dentro del mismo orden que la del catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. Es de observar que los catalizadores monometálicos muestran en general una menor desactivación que los bimetalicos, debido a su menor actividad.

Los catalizadores PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fueron los que menos desactivaron mientras que el PtGe(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH tuvo la mayor desactivación de todos los catalizadores (Tabla V.7). En términos generales puede observarse que los catalizadores de PtGe soportados sobre ambas espinelas tuvieron una mayor desactivación que los correspondientes PtSn. El agregado de Sn produjo un efecto estabilizante mayor que el Ge, el que a su vez fue mayor cuanto mayor fue el contenido de Sn agregado y mas aún cuando se usó el soporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.

Luego, las selectividades a butenos se muestran en las Figuras V.10 a y b.



**Figura V.10.** Selectividad a todos los butenos en función del tiempo de reacción para los catalizadores mono y bimetalicos PtSn (0,3 y 0,5%) y PtGe (0,18 y 0,3%) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH (a) y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH COPR (b).

Primeramente se observó que los valores de las selectividades a todos los butenos prácticamente no cambiaron a través del tiempo de reacción para los distintos catalizadores ensayados. Además, el agregado de Sn o Ge al catalizador monometálico correspondiente incrementa la selectividad aunque este efecto es más marcado para los soportados sobre la espinela obtenida por SMH con respecto a los preparados sobre el soporte sintetizado por COPR. También es de notar que los catalizadores de PtSn son algo más selectivos que los catalizadores de PtGe, lo cual es levemente más notorio para la serie SMH. En términos generales hay un leve efecto positivo del aumento de la carga de Sn y Ge sobre la selectividad para la serie COPR. En el caso de la serie SMH esta tendencia se cumple para el PtSn pero hay una inversión en el comportamiento para el PtGe, que muestra una

selectividad levemente mayor para un contenido de Ge de 0,18% que para el de 0,3%.

#### V.5.4.1. Análisis de las selectividades internas a diferentes butenos en la reacción de deshidrogenación a *n*-butano en flujo continuo.

En la Tabla V.8 se muestra la relación de selectividad inicial hacia 1-buteno y 2-butenos (*cis*-2 buteno + *trans*-2 buteno), [S<sub>Butadieno</sub>] y relaciones [S<sub>Butadieno</sub>/S<sub>1B</sub>] y [S<sub>1B</sub>/S<sub>2B</sub>] medida en experiencias de flujo continuo de los catalizadores de Pt, PtSn y PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR

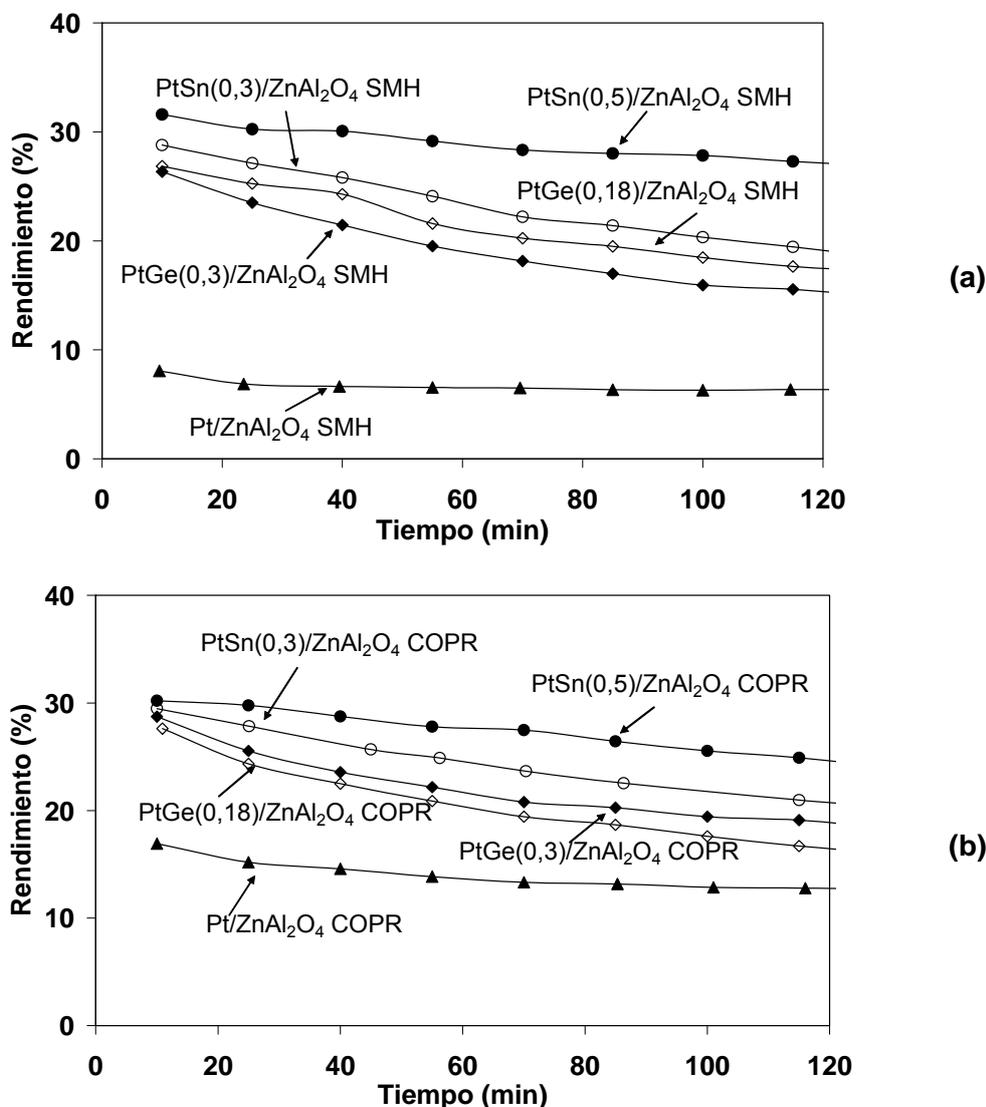
**Tabla V.8.** Relación de selectividad inicial hacia 1-buteno y 2-butenos (*cis*-2 buteno + *trans*-2 buteno), [S<sub>Butadieno</sub>] y relaciones [S<sub>1B</sub>/S<sub>Butadieno</sub>] y [S<sub>1B</sub>/S<sub>2B</sub>] medida en experiencias de flujo continuo de los catalizadores Pt, PtSn y PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR

Catalizadores	[S <sub>1B</sub> ]	[S <sub>2B</sub> ]	[S <sub>Butadieno</sub> ]	[S <sub>1B</sub> /S <sub>Butadieno</sub> ]	[S <sub>2B</sub> /S <sub>1B</sub> ]
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	27,7	57,7	4,10	0,148	2,08
PtSn(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	28,7	64,4	2,85	0,099	2,24
PtSn(0,5)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	28,8	64,5	2,97	0,103	2,24
PtGe(0,18)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	28,4	63,7	3,04	0,107	2,24
PtGe(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	28,3	61,0	3,98	0,140	2,15
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	27,9	61,7	3,41	0,122	2,21
PtSn(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	28,3	64,2	3,11	0,109	2,26
PtSn(0,5)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	28,6	64,3	3,16	0,111	2,25
PtGe(0,18)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	27,8	63,8	3,11	0,111	2,28
PtGe(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	28,0	63,2	3,19	0,114	2,25

El valor restante para el balance se debe a la formación de productos livianos (productos de hidrogenólisis y craqueo). Es de notar asimismo, que no se detectaron olefinas ramificadas en ningún caso lo cual puede ser debido a las características neutras del soporte. La tabla indica que a excepción de los catalizadores monometálicos, las relaciones [S<sub>1B</sub>/S<sub>Butadieno</sub>] y [S<sub>1B</sub>/S<sub>2B</sub>] varían muy poco con el agregado de un segundo metal (ya sea Sn o Ge) y no se ven prácticamente afectadas al cambiar el soporte (SMH o COPR). En el caso de los catalizadores monometálicos se observa que existe una selectividad a butadienos ligeramente mayor (aunque en muy poca magnitud) que la que se encuentra

para los catalizadores bimetálicos. Por otra parte la ausencia de isomerización esquelética en todos los catalizadores estudiados muestra que la acidez de estos soportes es muy baja como para catalizar esa reacción.

Finalmente, los rendimientos a butenos se muestran en las Figuras V.11 a y b.



**Figura V.11.** Rendimiento a todos los butenos en función del tiempo de reacción para los catalizadores mono y bimetálicos PtSn (0,3 y 0,5%) y PtGe (0,18 y 0,3%) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH (a) y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>COPR (b).

Se puede observar en la Figura V.11 a y b que los rendimientos a todos los butenos (definido en el ítem V.3) de los catalizadores bimetálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fueron, en general, levemente superiores a los preparados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, y a su vez notoriamente superiores a los correspondientes monometálicos. Es de notar además que el rendimiento a todos los butenos para los catalizadores de PtSn soportados sobre ambas espinelas fue superior a los de PtGe. De todos los catalizadores preparados, el

PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH tuvo un rendimiento a butenos ligeramente superior que su correspondiente soportado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. Asimismo es de notar que el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH resultó ser ligeramente más estable en el tiempo.

En cuanto al efecto del contenido del segundo metal se puede observar que para los catalizadores basados en la espinela ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR hay un efecto positivo del aumento de la carga metálica tanto de Sn como de Ge sobre el rendimiento. Para los catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, un aumento del contenido de Sn favorece el rendimiento a todos los butenos, mientras que para el sistema PtGe soportados sobre el mismo material se da un efecto inverso.

#### **V.5.5. Deshidrogenación de n-butano mediante la técnica de pulsos.**

Los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre las espinelas preparadas por los métodos SMH y COPR, fueron ensayados en la deshidrogenación de butano mediante la técnica de pulsos (técnica descrita en el ítem V.4.4).

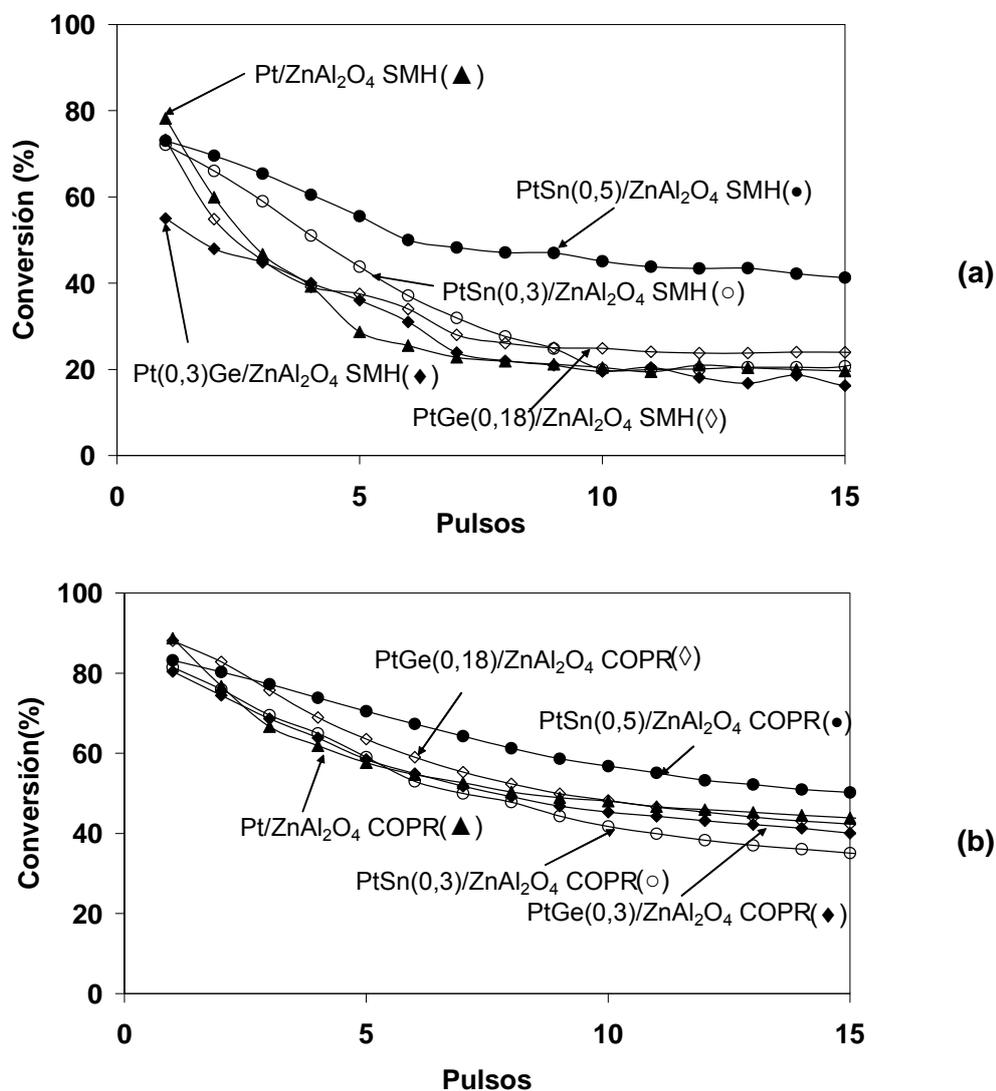
La retención de carbón en los catalizadores producida en los ensayos de pulso fue calculada, a partir de un balance de masa de carbón realizado en cada pulso.

Previo a las experiencias de pulsos los catalizadores se redujeron "in situ" con corriente de H<sub>2</sub> durante 3 h a la temperatura de la reacción a 530°C. Los resultados se agrupan en las Figuras V.12 a 14.

De la observación de las Figuras V.12 a y b podemos decir que la secuencia de los resultados de conversión en pulsos tomada al pulso 6 para la serie ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH coincide con el continuo. Para la serie ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, la conversión de todos los catalizadores están en una franja estrecha de conversión (57 y 64 % para el pulso 6) pero se observa que el más activo es el PtSn(0,5), lo cual coincide con lo encontrado en continuo. La secuencia de actividad de los otros catalizadores para el pulso 6 no coincide con el continuo, pero se observa que el PtSn (0,3) tiene una pendiente menor que la del PtGe (0,18), la cual es alta, y la pendiente del PtGe (0,3) es menor que la pendiente del PtGe (0,18), lo cual hace pensar que para tiempos de reacción equivalentes a 10 min en flujo continuo se cumpla la secuencia encontrada en el mismo. Es indicar que para un número mas elevado de pulsos (>6) la diferencias entre las pendientes de los distintos catalizadores es muy pequeña, por lo a partir de esos datos no se permite inferir claramente la tendencia, de allí que se tomaron 6 pulsos para realizar el análisis anterior.

Es de observar que los catalizadores monometálicos soportados sobre ambas espinelas muestran una actividad en el primer pulso mayor que los bimetalicos tanto de Sn como de Ge. Es de notar que este comportamiento es inverso al mostrado en las

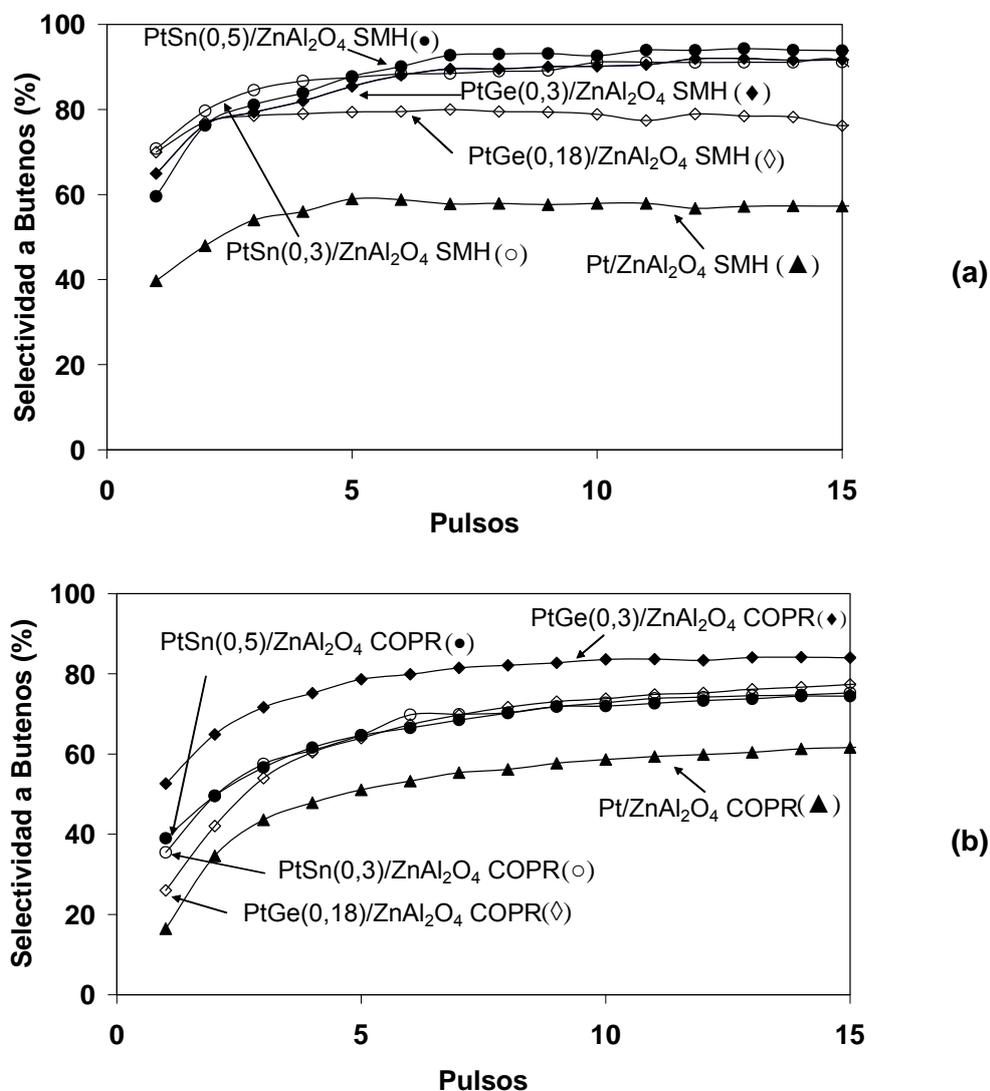
experiencias en flujo continuo y ello se debe a la fuerte desactivación inicial que sufren los catalizadores monometálicos durante los primeros minutos de la reacción en flujo continuo.



**Figura V.12.** Conversión de *n*-butano en función del número de pulsos para los catalizadores mono y bimetalicos PtSn y PtGe soportados ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por los métodos SMH (a) y COPR (b).

En líneas generales los catalizadores bimetalicos (tanto para Sn como para Ge) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fueron más activos durante las primeras etapas de la reacción que los correspondientes a los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. Esto justifica la mayor retención de carbón observada para los catalizadores bimetalicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR que aquellos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. El agregado de distintos contenidos de Ge a los correspondientes catalizadores monometálicos tiene una baja incidencia en la conversión cuando se utiliza el ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR como soporte.

Además los estudios de acidez realizados mediante la evaluación en deshidratación de 2-propanol y DTP-piridina (capítulo IV) mostraron que el soporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR dio los valores más elevados de actividad deshidratante, lo cual trae aparejado una mayor participación del soporte en las reacciones de craqueo.

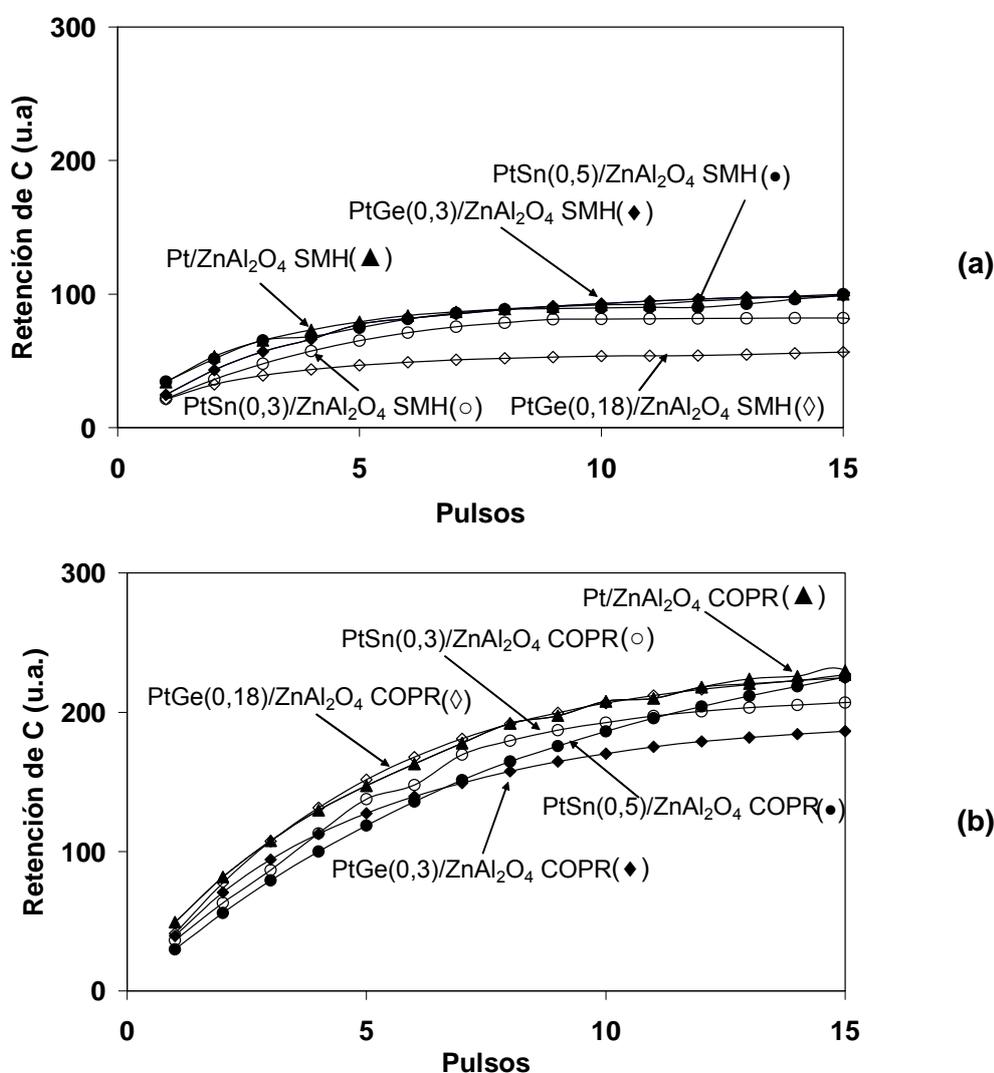


**Figura V.13.** Selectividad a todos los butenos en función del número de pulsos para los catalizadores mono y bimetalicos PtSn y PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por los métodos SMH (a) y COPR (b).

Por otro lado, del análisis de las selectividades en las Figuras V.13 a y b muestran una gran diferencia entre el comportamiento de los catalizadores monometálicos y bimetalicos cualquiera sea el tipo de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> utilizado. Los catalizadores preparados con ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH resultaron ser más selectivos que los preparados con ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. El catalizador más selectivo resulto ser: PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH (92-94%). Debe indicarse que la secuencia de selectividades para el pulso 15 para los catalizadores basados en la

espinela obtenida por SMH es concordante a lo encontrado en flujo continuo. Sin embargo es de notar que los catalizadores bimetalicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR presentaron una pendiente final diferente de la curva selectividad vs N° de pulsos según sea el segundo metal y la cantidad del mismo agregada. En tal sentido el PtSn(0,3) y el PtSn(0,5) mostraron una pendiente final elevada que puede hacer esperar que a mayor cantidad de pulsos lleguen a un valor de selectividad a todos los butenos superiores a los catalizadores de PtGe y de esta manera se obtendría una secuencia similar a la encontrada en flujo continuo.

Debe indicarse además que los catalizadores bimetalicos en experiencias de pulso presentan una selectividad claramente mayor que los monometalicos correspondientes, lo cual indica el efecto positivo de la adición del segundo metal sobre la selectividad a todos los butenos.



**Figura V.14.** Retención de carbono en función del número de pulsos para los catalizadores mono y bimetalicos PtSn y PtGe soportados ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por los métodos SMH (a) y COPR (b).

Referente a la retención de carbón es de observar que los catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH mostraron menor deposición de C que los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. En cuanto a los catalizadores bimetálicos en general mostraron una retención de C algo menor que los correspondientes monometálicos. Los catalizadores de PtGe(0,18)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y PtGe(0,3)/ ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR mostraron la mas baja retención de carbón.

### V.5.6. Conclusiones

Analizando los resultados obtenidos en conjunto en los ensayos de deshidrogenación de butano se pueden sacar las siguientes conclusiones:

⇒ Si se comparan los catalizadores monometálicos soportados sobre ambas espinelas, observamos que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR presenta mayor conversión y selectividad a butenos que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, con una desactivación similar en ambos.

⇒ El agregado de un segundo metal (Sn o Ge) a ambos catalizadores monometálicos mejora notablemente sus propiedades catalíticas, obteniéndose catalizadores más activos (mayores niveles de conversión), más selectivos y con mayores rendimientos a butenos. El agregado de Sn potenció en mayor medida el desempeño catalítico respecto a los catalizadores preparados con Ge.

⇒ Al comparar los catalizadores bimetálicos en cuanto a selectividades a todos los butenos, no hubo diferencias notables en los catalizadores de PtSn al cambiar el soporte, mientras que para los catalizadores de PtGe la selectividad mejoró ligeramente al usar ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

⇒ El rendimiento a todos los butenos no difirió mayormente al cambiar el método de preparación del soporte. Los catalizadores de PtSn fueron superiores a los de PtGe.

⇒ Si se comparan los catalizadores bimetálicos soportados sobre ambos aluminatos, vemos que para los catalizadores preparados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH sus selectividades son ligeramente superiores y sus niveles de conversión (medidas en flujo continuo) ligeramente inferiores a los soportados sobre la espinela preparada por COPR y su desactivación depende del contenido de Sn y Ge. El rendimiento a todos los butenos no difirió mayormente al cambiar el método de preparación del soporte, aunque para los catalizadores de PtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH fue levemente superior que para los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

⇒ En cuanto a las experiencias de pulsos de n-butano, puede observarse que los catalizadores Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR muestran una actividad en el primer pulso mayor que los bimetálicos tanto de Sn como de Ge. Es de notar que este

comportamiento es inverso al mostrado en las experiencias en flujo continuo y ello puede deberse a la fuerte desactivación inicial que sufren los catalizadores monometálicos durante los primeros 10 min de reacción en flujo continuo.

⇒ Los catalizadores bimetálicos (tanto para Sn como para Ge) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fueron más activos durante las primeras etapas de la reacción que los correspondientes a los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. Esto justifica la mayor retención de carbón observada para los catalizadores bimetálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR que aquellos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. Por otro lado al tener un soporte con características ligeramente más ácidas se favorecerían las reacciones indeseables que conducen a la formación de coque.

⇒ En general, estos catalizadores soportados sobre estas espinelas, sobretodo la ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, no presentan cantidades importantes de coque depositado (según resultados de la reacción de pulsos).

⇒ Estos catalizadores en principio tienden a desactivarse por formación de coque. El rol del Sn es mejorar la actividad, selectividad y estabilidad. Además neutraliza la acidez del soporte y podría interactuar electrónicamente con el Pt y reduciendo el efecto ensamble que favorece la formación de coque [12] y las reacciones de hidrogenólisis. También, la adición de Sn también mejora la estabilidad del sistema catalítico disminuyendo la energía de adsorción de los precursores de coque producido sobre los sitios metálicos y así pueden migrar fácilmente al soporte o produciendo la destrucción de los ensambles de Pt [13-15]. Asimismo, produce la disminución de la energía de adsorción de las olefinas en el sitio metálico activo en los catalizadores bimetálicos con respecto a los monometálicos, lo que redundaría en una desorción más fácil y rápida de las olefinas ni bien se forman.

### **V.5.7. Caracterización de la función metálica de los catalizadores bimetálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparados por los métodos SMH y COPR.**

#### **V.5.7.1. Reacciones sondas de la fase metálica.**

La fase metálica de los catalizadores de PtSn y PtGe soportados sobre espinelas de Zn se caracterizó mediante las siguientes reacciones sondas: deshidrogenación de ciclohexano a 400°C (reacción insensible a la estructura [6,7]) e hidrogenólisis de ciclopentano a 500°C (reacción sensible a la estructura [8-11]).

### V.5.7.1.1. Deshidrogenación de ciclohexano e Hidrogenólisis de ciclopentano.

Tal como se mencionó, la primera se trata de una reacción estructuralmente insensible por lo que dependerá de la fracción de metal activo expuesto. Debe indicarse asimismo que, tanto el Ge como el Sn son inactivos en esta reacción, por lo que la medida de la actividad específica permite evaluar la posible interacción Sn-fase activa y Ge-fase activa.

Cuando se agrega un segundo metal al Pt pueden producirse tanto el **efecto geométrico** que consiste en el bloqueo y/o dilución de los átomos activos de Pt por el segundo metal, o el **efecto electrónico** que tiene en cuenta la modificación de la estructura electrónica del Pt por el segundo metal depositado en sus inmediaciones.

En las Tablas V.9 y 10 se presentan los resultados de velocidad inicial y energía de activación en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano a 400°C y de velocidad inicial de hidrogenólisis de ciclopentano a 500°C para los catalizadores de PtSn y PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR (previamente reducidos a 500°C).

**Tabla V.9.** Valores energía de activación y de velocidad de reacción inicial para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (R<sup>0</sup>CH) y de hidrogenólisis de ciclopentano (R<sup>0</sup>CP) para los catalizadores de Pt, PtSn y PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.

Catalizador	Energía Activación (kcal/mol)	R <sup>0</sup> CH (mol/h.g cataliz)	R <sup>0</sup> CP (mol/h.g cataliz)
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	17,4	32,0	0,70
PtSn(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	29,5	1,44	n.d.
PtSn(0,5)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	25,5	3,19	n.d.
PtGe(0,18)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	19,9	5,31	n.d.
PtGe(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	22,1	4,91	n.d.

**Tabla V.10.** Valores energía de activación y de velocidad de reacción inicial para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano (R<sup>0</sup>CH) y de hidrogenólisis de ciclopentano (R<sup>0</sup>CP) para los catalizadores de Pt, PtSn y PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

Catalizador	Energía Activación (kcal/mol)	R <sup>0</sup> CH (mol/h.g cataliz)	R <sup>0</sup> CP (mol/h.g cataliz)
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	13,9	71,9	0,70
PtSn(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	22,12	9,62	n.d.
PtSn(0,5)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	23,8	6,38	n.d.
PtGe(0,18)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	24,8	4,25	n.d.
PtGe(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	26,5	2,26	n.d.

Es posible observar en las Tablas V.9 y V.10 que los catalizadores monometálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR presentan valores similares de energía de activación. El agregado de un segundo metal (Sn o Ge) produce el aumento de la energía de activación lo que indica una modificación electrónica de la fase activa debida probablemente a la formación de aleaciones, dado que al variar la Ea se modificaría la naturaleza de los centros activos por el efecto del agregado de un segundo metal. Dicho efecto electrónico parecería ser algo más acentuado para los catalizadores que contienen Sn que aquéllos que contienen Ge cuando el soporte usado es ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, menores diferencias hubo con ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

Al mismo tiempo, el agregado de Sn o Ge disminuye alrededor de un orden de magnitud los valores de R<sup>0</sup><sub>CH</sub>. De estos resultados se concluye que el agregado de Sn o Ge a los catalizadores de Pt soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> disminuye la actividad deshidrogenante como se observa por la caída en la velocidad inicial de reacción R<sup>0</sup><sub>CH</sub>, esto indicaría un efecto geométrico de bloqueo del Pt por el Sn o Ge, disminuyendo la cantidad de átomos de Pt expuestos, además de un posible efecto electrónico, tal como se determinó anteriormente.

Con respecto a la hidrogenólisis de ciclopentano, es una reacción sensible a la estructura, influenciada por el tamaño y la estructura de las partículas metálicas y necesita de la formación de estructuras atómicas superficiales especiales para llevarse a cabo [11]. Los resultados de hidrogenólisis de ciclopentano de los catalizadores de Pt, PtSn y PGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, se presentan en las Tablas 9 y 10. Los

catalizadores monometálicos preparados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> muestran una actividad hidrogenolítica a partir de los 500°C, (en comparación con otros soportes, ej: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) por lo cual puede inferirse que el soporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> conduce a estructuras metálicas superficiales con baja densidad de aristas y bordes, que son los centros activos para dicha reacción.

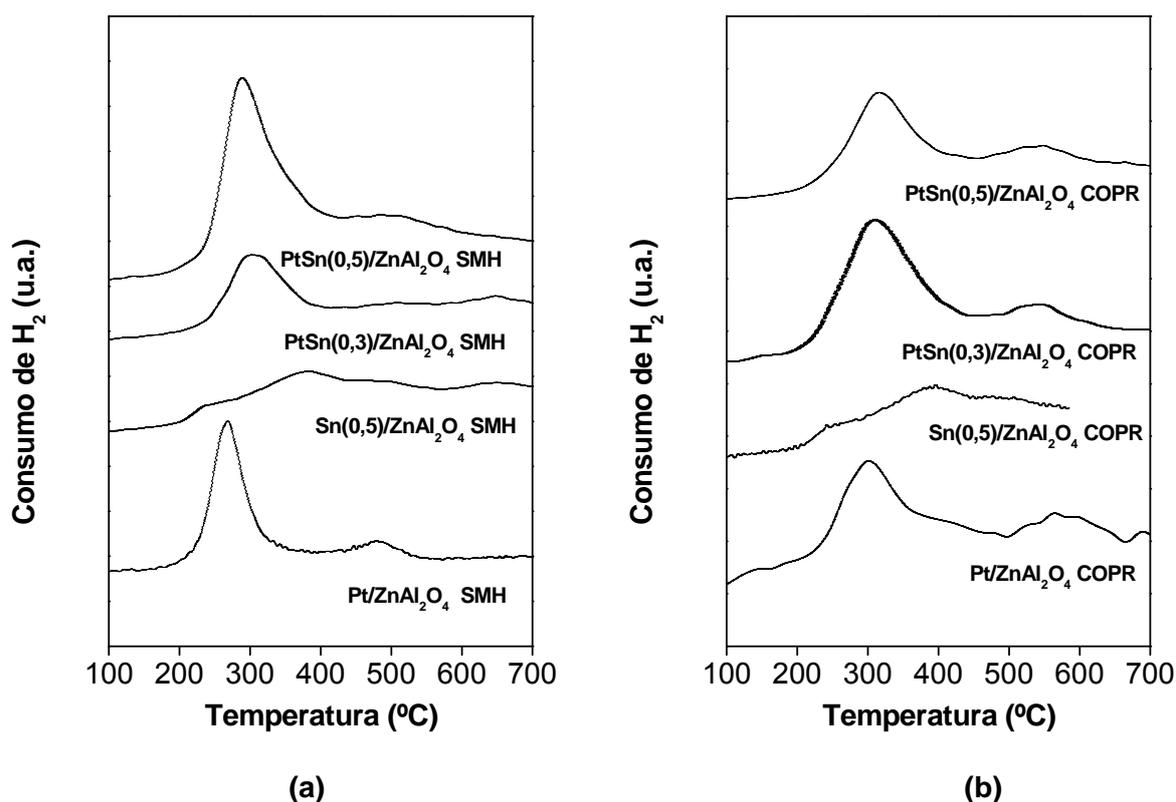
En los catalizadores bimetálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH o ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR se observó que al agregar el segundo metal (Sn o Ge) al Pt se inhibe la actividad hidrogenolítica. Esto puede deberse no solo a una modificación electrónica del Pt por el Sn o Ge sino también a efectos geométricos (dilución y/o bloqueo), los cuales producen la disminución de los ensambles metálicos necesarios para la hidrogenólisis de ciclopentano.

En conclusión, los resultados de ambas reacciones sonda indicarían que el segundo metal produce modificaciones electrónicas y geométricas (dilución y/o bloqueo) de la fase metálica.

#### V.5.7.2. Reducción a Temperatura Programada.

La técnica de reducción a temperatura programada (RTP) nos permite, a través de la medida del consumo de hidrógeno, obtener un perfil de reducción del catalizador en el que cada pico corresponde a la reducción de una dada especie metálica. Las experiencias de RTP se realizaron en las condiciones operativas mencionadas en el capítulo III. En las Figuras V.15 a y b se muestran los perfiles de RTP de los catalizadores PtSn (0,3 y 0,5%) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.COPR. Se agregan a modo de comparación los catalizadores monometálicos de Pt y Sn. Luego, en las Figuras V.16 a y b se muestran las experiencias de RTP de los catalizadores bimetálicos PtGe (0,18 y 0,3%) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.SMH (a) y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.COPR (b). Se agregaron los catalizadores monometálicos de Pt y Ge a modo comparativo.

El aluminato de Zn no se reduce en el intervalo de 25 a 700°C [5]. Como puede observarse en la Figura V.15 a y b el catalizador monometálico de Pt soportado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparado por SMH presenta un pico de reducción bien definido localizado a 260°C, mientras que el pico de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR es más ancho y aparece a aproximadamente a 300°C. Estos picos pueden corresponder a la reducción de compuestos de Pt oxiclорados originados durante la impregnación con H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y posteriores tratamientos térmicos [15]. Este corrimiento a mayores temperaturas, en el catalizador soportado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.COPR, podría ser debido a menores tamaños de partículas como a una variación en la interacción Pt-soporte [5].



**Figura V.15.** Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores bimetalicos PtSn (0,3 y 0,5%) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH (a) y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR (b).

Además aparece un pico más pequeño en ambos catalizadores monometálicos, cercano a los 550°C, que no se debería a la reducción parcial del soporte pero podría deberse a la reducción de Zn para formar aleaciones PtZn [5]. Este segundo pico fue menos significativo en el soporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. Los resultados de RTP indican similares perfiles de reducción de ambos catalizadores monometálicos.

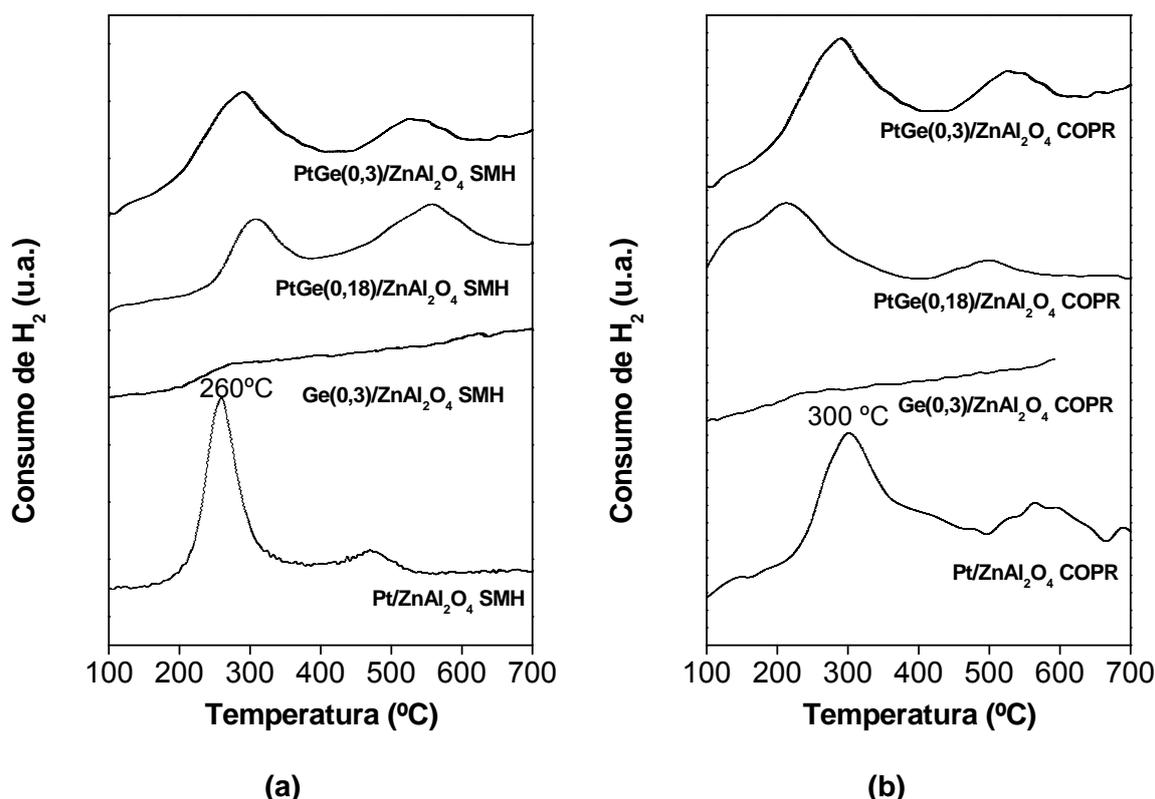
Pakhomov [16] atribuye ese segundo pico a la reducción de ZnO presente como impureza en el soporte, conduciendo a la formación de aleaciones PtZn (dicha impureza se encontraría como pequeños agregados atómicos diluidos en la matriz del soporte por lo cual no sería visible mediante DRX).

Por otro lado, cualquiera sea el aluminato usado, el perfil de Sn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> presenta una zona de reducción bastante pequeña y muy ancha que comienza a partir de los 200-250°C y se extiende a mas alta temperatura. En los catalizadores bimetalicos PtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, el pico principal de reducción del Pt en los catalizadores de PtSn está ubicado a temperaturas entre 280-300°C cuando se usó soporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y aproximadamente a 300°C para el soporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, lo cual indicaría una correducción de ambos metales que podrían formar aleaciones Pt-Sn. Al mismo tiempo, se observó otro pico de reducción ancho y bajo

alrededor de 500-550°C que corresponde a la reducción separada de especies SnOx. En consecuencia, la fase metálica de estos catalizadores se compondría de diferentes especies y que una parte de las mismas correspondería a compuestos intermetálicos o partículas de aleaciones Pt-Sn.

En los catalizadores PtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR aparecen los mismos picos mas corridos y es mas marcado el pico de 550°C que podría deberse a la presencia de pequeñas cantidades de Sn libre estabilizadas en el soporte.

Asimismo, el catalizador Ge(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> presenta una zona de reducción muy ancha y poco definida que comienza alrededor de los 200°C y se extiende a una temperatura superior a los 700°C. Dicho pico podría ser atribuido a la reducción de Ge<sup>4+</sup> [17] para ambos soportes. En el caso de los catalizadores bimetálicos PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH (Figura V.16 a y b), aparecen dos zonas de reducción importantes, la primera con su máximo a 220-280°C y para el otro a 300°C. La segunda zona de reducción se produce un máximo a aproximadamente a 550 °C. El pico principal de reducción del Pt en el monometálico se ensancha con el agregado de Ge.



**Figura V.16.** Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores bimetálicos PtGe (0,18 y 0,3%) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH (a) y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR (b).

Los efectos de ensanchamiento de los picos observados en los perfiles de RTP cuando se agrega un segundo metal puede deberse a la co-reducción del Pt con el Ge con probable formación de aleaciones o aun efecto catalítico del Pt metálico en la reducción del segundo metal, cualquiera sea el soporte. El segundo pico podría ser atribuido a la reducción de especies de GeOx, las cuales se encontrarían en la proximidad del Pt metálico.

### V.5.7.3. Quimisorción de hidrógeno.

Las experiencias de quimisorción se llevaron a cabo según la metodología descrita en el capítulo III sobre las dos series de catalizadores presentadas en la Tabla V.7. En la Tabla V.11 se resumen de los valores obtenidos en las experiencias de quimisorción.

**Tabla V.11.** Valores de volumen de H<sub>2</sub> total quimisorbido por los Pt, PtSn y PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR

Catalizador	VH <sub>2</sub> total (mL H <sub>2</sub> PTN/g cat)	
	SMH	COPR
Pt/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,98	3,13
PtSn(0,5)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,450	0,750
PtGe(0,3)/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,265	0,445

Como se mencionó previamente, la secuencia de áreas de la superficie específica de las diferentes espinelas es otro factor importante para definir la dispersión final. El catalizador monometálico soportado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR dio mayores valores de H<sub>2</sub> quimisorbido respecto del catalizador soportado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH que posee menor área y esto es compatible con su mayor dispersión (ver Tabla V.11).

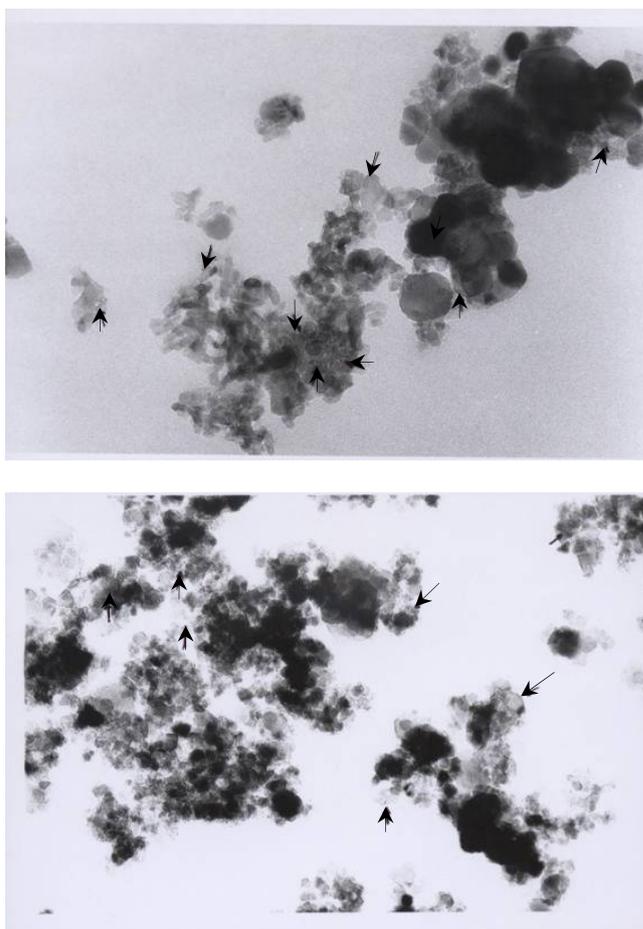
En general se observó una disminución de la quimisorción de H<sub>2</sub> en los catalizadores bimetalicos. Estos resultados están en concordancia con los de distintos autores [18-20] que estudiaron catalizadores de Pt y PtSn soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pudiendo este efecto ser debido a la presencia simultánea de tres factores importantes:

- Existencia de interacciones electrónicas entre el Pt y el Sn con probable formación de aleaciones intermetálicas, con baja capacidad de quimisorber H<sub>2</sub>.
- Enriquecimiento superficial de Sn debido a que como tiene baja energía superficial comparada con el Pt, puede tender a migrar de las partículas de PtSn y posiblemente cubrir el Pt superficial,
- Efecto de dilución/bloqueo del Pt por el Sn.

En el caso de los catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR al agregar el segundo metal, se redujeron los valores de H<sub>2</sub> quimisorbido. Pero para igual concentración del segundo metal agregado (Sn o Ge), los catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR quimisorbieron más que los soportados sobre del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. Con el agregado del segundo metal, podrían existir dos posibilidades: por un lado la formación de aleaciones Pt-Sn o Pt-Ge y por el otro el cubrimiento de los cristalitos de Pt por el Sn o Ge, ya que ambos efectos inhiben la quimisorción de H<sub>2</sub>.

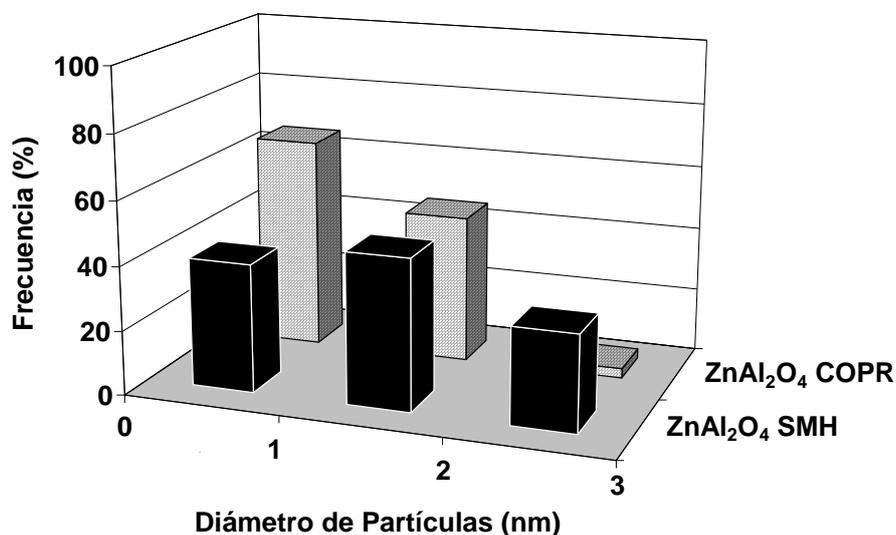
#### V.5.7.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Con las microfotografías de TEM (Figura V.17) no es posible distinguir las formas de las partículas, pero es de esperar que cuando más chicas sean las partículas tendría que haber una mayor conversión. No se realizaron observaciones sobre catalizadores PtGe ya que presentaron un comportamiento catalítico más pobre.



**Figura V.17.** Fotos de TEM de los catalizadores PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH (a) y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR (b).

La Figura V.18 muestra la distribución de tamaños de partículas metálicas (detectado por TEM) correspondiente a los catalizadores de PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.



**Figura V.18.** Distribución de tamaños de partículas metálicas correspondiente a los catalizadores PtSn(0,5) soportado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR

El catalizador PtSn soportado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH tiene partículas metálicas de tamaños de 1,5 nm (34%), de 2 nm (40%) y de 2,5 nm (26%). El diámetro promedio de partículas en este catalizador es **1,49** nm. La caracterización por TEM de PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR muestra un diámetro promedio de las partículas levemente menor (**1,25** nm), teniendo partículas metálicas con tamaños de 1,5 nm (57%), de 2 nm (40%) y de 2,5 nm (sólo 3,5%).

Si se comparan los tamaños de partículas de estos catalizadores bimetálicos con los correspondientes monometálicos (ver Tabla V.4 y Figura V.6) no se observan diferencias apreciables lo cual indicaría que la caída de la quimisorción no sería debido a un efecto del tamaño de partículas sino a efectos electrónicos/o geométricos.

#### V.5.7.5. Espectroscopía fotoelectrónica por Rayos-X.

Se realizaron experiencias de XPS a fin de determinar las energías de enlace de los niveles de Sn3d<sub>5/2</sub> para el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR y Ge3d<sub>5/2</sub> para el catalizador PtGe(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. Previamente a la medida de caracterización, los catalizadores fueron reducidos previamente en corriente de H<sub>2</sub> a 530 °C.

Por otro lado, la señal de Pt4f en estos catalizadores coincide con la del Al2p proveniente de ambos soportes, por lo cual en la deconvolución de la señal se tuvo en cuenta el aporte del Al2p. A fin de eliminar la interferencia del Al, se intentó determinar las señales del Pt4d (la segunda en intensidad después del Pt4f) en los catalizadores

bimetálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMHy ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR sin obtener resultados exitosos debido a la baja intensidad de la señal y al ruido de la línea de base. Sin embargo, y a pesar de la señal ruidosa del Pt4d<sub>5/2</sub>, pudo determinarse en ambos catalizadores bimetalicos, que dicha señal aparecía a energías de enlace entre 314,1 y 316 eV, que coincide con el estado metálico del Pt. A partir de la deconvolución de los espectros del Pt4f en ambos catalizadores reducidos, además de las señales del Al2p, se observa un doblete (Pt4f<sub>7/2</sub> y Pt4f<sub>5/2</sub>) correspondientes a Pt estado zerovalente, lo que es indicativo de la presencia de todo el Pt en estado metálico en estos catalizadores luego del tratamiento con H<sub>2</sub> a 530°C.

Luego, en la Tabla VIII.12 se presentan las energías de enlace y valores de relaciones atómicas superficiales Sn/Pt y Ge/Pt determinadas mediante la caracterización por XPS.

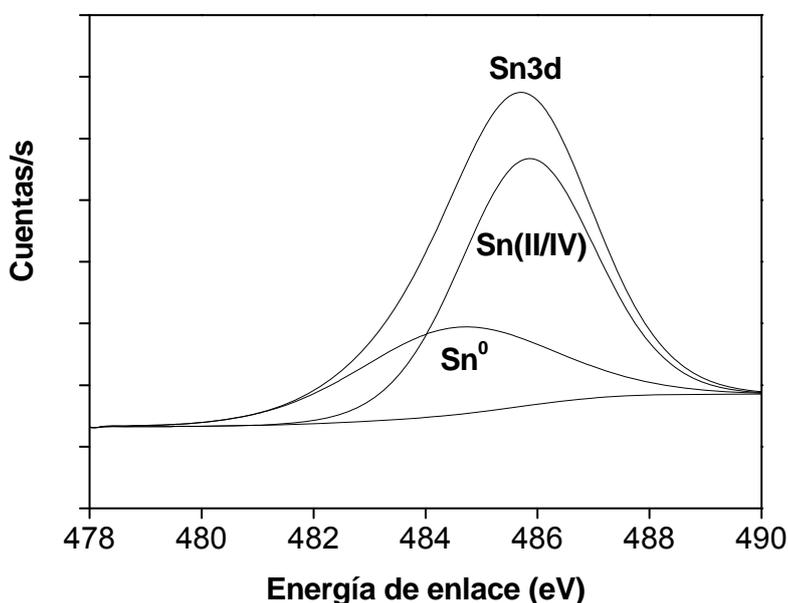
**Tabla VIII.12.** Energías de enlace y valores de relaciones atómicas superficiales determinadas mediante la caracterización por XPS.

Catalizador	Energía de enlace Sn3d <sub>5/2</sub> (eV)	Energía de enlace Ge3d <sub>5/2</sub> (eV)	Relación atómica superficial Sn/Pt o Ge/Pt
PtSn/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SMH	486,5 (74,1%)		34,8
	484,6 (25,9%)		
PtSn/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR	485,8 (66,6%)		36,5
	484,5 (33,4%)		
PtGe/ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> COPR		30,6 (64%)	28
		32,4 (21%)	
		29,1 (15%)	

Es de notar que la diferencia entre especies oxidadas de Sn(II) y Sn(IV) no es posible de determinar a partir de los resultados de XPS ya que ambas especies tienen una muy pequeña diferencia en la energía de enlace (486-487 eV) [21].

Por su parte los espectros de XPS (señal de Sn3d<sub>5/2</sub>) de los catalizadores PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, presentados en la figura anterior muestran la presencia de dos picos. La mayor proporción de Sn se encuentra oxidado en dos especies diferentes (probablemente especies de Sn oxidado en contacto con el Pt y especies de Sn oxidado en contacto con el soporte) y una proporción menor se encuentra como Sn(0), posiblemente aleado con el Pt.

En la Figura VIII.19 se observa el espectro de XPS (señal de Sn3d<sub>5/2</sub>) del catalizadores PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.

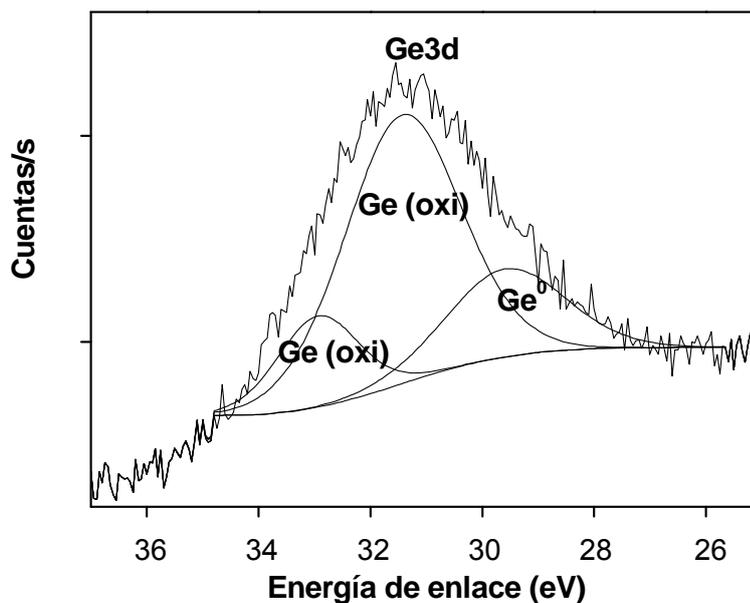


**Figura VIII.19.** Espectro de XPS del catalizador bimetalico PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH reducido en H<sub>2</sub> a 530°C.

En este caso el porcentaje de Sn metálico (que podría estar formando aleaciones con el Pt) fue de 26% del total de especies de Sn para el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y de 33% para el PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. Asimismo puede observarse en la Tabla VIII.12 que existe un importante enriquecimiento superficial de Sn, tal como se desprende de la alta relación atómica superficial Sn/Pt, que fue de 35 para el catalizador de PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y 36,5 para el PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

En conclusión se puede afirmar que la superficie de los catalizadores reducidos de PtSn soportado estaría compuesta de platino metálico, especies de Sn (II) y/o Sn(IV) en altas concentraciones (algunas de ellas en contacto con Pt), y menor cantidad de Sn metálico probablemente formando fases aleadas con el Pt metálico que confirman los resultados obtenidos por RTP y reacciones sondas. No se produjeron grandes diferencias al cambiar de soporte.

En la Figura VIII.20 se observa el espectro de XPS (señal de Ge3d<sub>5/2</sub>) para PtGe(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.



**Figura VIII.20.** Espectros de XPS (señal de Ge3d<sub>5/2</sub>) para PtGe(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

El Ge3d desarrolla un doblete 3/2 y 5/2. La diferencia entre especies oxidadas de Ge(II) y Ge(IV) también fue imposible de determinar a partir de los resultados de XPS ya que ambas especies tienen una muy pequeña diferencia en la energía de enlace [28]. Del mismo modo, los espectros de XPS (señal de Ge3d) del catalizador PtGe(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, mostrado en la figura revelan la presencia de tres picos. La mayor proporción de Ge se encuentra oxidado en dos especies diferentes (probablemente especies de Ge oxidado en contacto con el Pt y especies de Ge oxidado (Ge(II) o Ge(IV)) en contacto con el soporte en proporciones de 64 y 21 % y el resto como Ge(0) fue de 15 % del total de especies de Ge, muy posiblemente aleado con el Pt, que confirman los resultados obtenidos por RTP y reacciones test. Asimismo puede observarse en la Tabla VIII.12 que existe un enriquecimiento superficial de Ge, tal como se desprende de la relación atómica superficial Ge/Pt, que fue de 28 para el catalizador de PtGe(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

#### V.5.8. Conclusiones de la caracterización de los catalizadores.

De la caracterización de la fase metálica de los catalizadores es posible sacar algunas conclusiones:

⇒ En los catalizadores PtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, al agregar el segundo metal, disminuye la  $R_{CH}^0$ ,  $R_{CP}^0$  y quimisorción de H<sub>2</sub>. Además hubo modificaciones de la energía de activación de la reacción de deshidrogenación de CH, por lo que habría modificaciones electrónicas en los catalizadores. Dicho efecto electrónico parecería ser algo más acentuado para los catalizadores que contienen Sn cuando el soporte usado es ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. SMH, menores

diferencias hubo con ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. Los átomos de Pt superficiales estarían bloqueados por el segundo metal y ello afecta tanto la actividad como la quimisorción de H<sub>2</sub>. Los resultados de la quimisorción de H<sub>2</sub> como la velocidad de deshidrogenación de CH estarían relacionados con efectos geométricos de dilución y bloqueo del Pt por el Sn y también posible formación de aleaciones o compuestos intermetálicos Pt-Sn como se observó en los perfiles de RTP y XPS y no a un efecto del tamaño de partículas como se vio con TEM. Los catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR (mayor área específica) dieron mayores valores de H<sub>2</sub> quimisorbido respecto de los catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH que posee menor área. Además, el agregado del Sn también favoreció la actividad y selectividad a butenos totales pero desfavoreció la selectividad a butadienos que son potenciales precursores de coque y ejerció un efecto estabilizante respecto del monometálico. El Sn envenena la acidez del soporte, interactúa con el Pt y reduce la concentración de ensambles, que favorece la formación de coque. Asimismo, el agregado de Sn, disminuye la energía de adsorción de las olefinas en el sitio metálico activo en los catalizadores bimetalicos con respecto a los monometálicos, lo que redundaría en una desorción más fácil y rápida de las olefinas ni bien se forman. También es de remarcar, la importancia y la potencialidad de las espinelas ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> para su uso como soportes, que impedirían que la fase metálica promueva reacciones indeseables de hidrogenólisis y formación de coque.

⇒ En los catalizadores PtGe/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, de acuerdo a los valores de energía de activación, R<sup>0</sup><sub>CH</sub>, R<sup>0</sup><sub>CP</sub> y quimisorción de H<sub>2</sub> se produjeron modificaciones electrónicas y geométricas (bloqueo y/o dilución) del Pt por el Ge. Por lo que habría menos sitios Pt disponibles y en la menor actividad respecto de los catalizadores PtSn. Aparecen señales de reducción definida en el catalizador PtGe/ ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por lo cual el Ge estaría segregado como también se correduciría con el Pt con probable formación de aleaciones o un efecto catalítico del Pt metálico en la reducción del segundo metal, cualquiera sea el soporte. También se encontró que habría efectos electrónicos como se observó en DCH. Las partículas aleadas en parte poseen baja actividad de deshidrogenación e hidrogenólisis. Esta composición de la fase metálica fue propuesta a partir de los resultados de reacciones sondas, RTP y XPS.

⇒ En general, los catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR tuvieron un desempeño catalítico ligeramente superior en actividad (a excepción del PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH) aunque muy similares en rendimiento a butenos. Esto pudo ser debido a que las partículas metálicas soportadas sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR sean más esféricas lo cual llevaría a menor capacidad hidrogenolítica, que esta de acuerdo con los valores de hidrogenólisis de ciclopentano (sobretudo para el catalizador monometálico). Aguilar Ríos et al [22,23]

hicieron un estudio usando medidas de TEM sobre Pt/ ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con alta carga de Pt y no observaron ninguna orientación sistemática de entre los planos cristalográficos del soporte y aquellos de las partículas de Pt, por lo que esas partículas metálicas tendrían formas redondeadas con baja densidad de “aristas” y “bordes” que son sitios activos para la reacción de hidrogenólisis. Mientras que en los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH es posible que las partículas sean más cúbicas y habría en ese caso una mayor concentración de “aristas” y “bordes”. Por otro lado, estos catalizadores bimetálicos (tanto para Sn como para Ge) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fueron más activos durante las primeras etapas de la reacción que los correspondientes a los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, lo que justifica la mayor retención de carbón observada en las experiencias de pulsos. Sin embargo es de indicar que los resultados encontrados hasta el momento si bien indican un buen comportamiento de la cupla PtSn, no son contundente en cuanto a cual de los soportes sería el mejor.

#### **V.6. Ensayos de estabilidad en ciclos operativos sucesivos.**

A medida que se suceden los ciclos de reacción-regeneración, las propiedades catalíticas del catalizador pueden modificarse de modo tal que se pueden ir perdiendo paulatinamente actividad, rendimiento, etc.. y deja de ser económicamente aceptable.

Las reacciones formadoras de coque son muy complejas y el depósito carbonoso formado está constituido por anillos polinucleares [24, 25]. La cantidad total de coque se debe a la combinación de la formación de precursores de coque (compuestos insaturados) y su polimerización (sobre la fase metálica o el soporte).

El coque puede depositarse tanto sobre la función metálica como sobre la función ácida [26-28]. Por otro lado la velocidad de formación de coque para una dada reacción puede variar con la estructura del catalizador, tipo de metal, soporte, promotores, tamaño de los cristales, etc. [29]. En este caso, la deshidrogenación de n-butano a butenos, la desactivación es causada por la deposición de coque sobre el catalizador que se origina en una reacción secundaria. El proceso de regeneración consiste en una oxidación del carbón depositado a dióxido de carbono utilizando una mezcla oxidante compuesta de oxígeno diluido por un inerte. Los parámetros más importantes a tener en cuenta para evaluar la modificación de las propiedades catalíticas después de las etapas de regeneración son: la conversión de n-butano, la selectividad y el rendimiento a butenos.

Los ensayos de estabilidad en ciclos operativos de reacción-reducción se realizaron para seguir la evolución de la actividad y selectividad a lo largo de sucesivos ciclos operativos en la deshidrogenación de butano en el equipo de flujo continuo, intercalando etapas de regeneración entre los ciclos operativos de reacción. Este tipo de estudios tienden

a asemejarse en buena medida a las condiciones de uso a nivel industrial y pueden ser decisivos en el momento de la selección de una determinada formulación catalítica.

Considerando que las reacciones de oxidación del carbón depositado y la subsiguiente reducción de la fase metálica se deben efectuar sobre la superficie del catalizador y de la fase metálica soportada, se pueden producir en las mismas efectos térmicos altamente localizados (dado que son reacciones fuertemente exotérmicas), lo que a su vez puede traer como consecuencia cambios importantes en la estructura de la fase metálica soportada [30-31]. Es por ello que deben ser considerados fenómenos tales como la sinterización de las partículas metálicas activas, cambios en la composición superficial, variación en la interacción entre metales, entre otros.

Los resultados de los ensayos de estabilidad son de gran importancia ya que pueden ser decisivos en el momento de la selección de una determinada formulación catalítica, de allí la necesidad de incluir estos experimentos para ver la potencialidad a escala industrial de estos catalizadores desarrollados y presentados en esta tesis. En este sentido deben destacarse que solo existen escasos trabajos publicados sobre el particular [28,29,30], por lo que los estudios efectuados sobre este tema pueden contribuir a un mejor conocimiento sobre el comportamiento de este tipo de catalizadores en condiciones más cercanas a las industriales.

Padró et al. [32] estudiaron las propiedades estabilidad y selectividad del PtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparada por el método cerámico usando ciclos de reacción-regeneración. Los estudios de RTP del PtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> realizados por dichos autores indican modificaciones de la estructura metálica después de los ciclos. También se ha informado una elevada actividad y buena selectividad para un catalizador de Pt soportado en MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en un estudio de estabilidad comparativo llevado a cabo por Rennard and Freel [33]. Para ambos catalizadores, Pt/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y PtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la elevada estabilidad observada ha sido explicada en términos de las propiedades de los soportes, debido a sus características ácido-base y comportamiento reversible de la fase metálica. Bocanegra et al. [34] también estudiaron el desempeño catalítico de PtSn/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y PtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, después de los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano-regeneración. Las formulaciones bimetálicas soportadas sobre MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mostraron una excelente estabilidad de la fase metálica de acuerdo a los resultados de los perfiles de RPT después de los ciclos.

## Metodología.

El equipo es el mismo que el que se utilizó en los ensayos de reacción en flujo continuo. Cada ciclo de reacción-regeneración constó de las etapas que se consignan a en la Tabla V.13.

**Tabla V.13.** Resumen de las etapas de reacción-regeneración en flujo continuo.

---

<b>Etapas y condiciones de operación</b>
<b>1. REDUCCIÓN:</b> Temperatura, T = 530 °C Presión, P = 1 atm Caudal de Hidrógeno, QH = 60ml/min Masa de catalizador, m = 0,5 g Tiempo: 3 h
<b>2. REACCIÓN:</b> Caudal de Butano, Qb = 8 ml/min Caudal de Hidrógeno, QH = 10 ml/min Temperatura, T = 530 °C Presión, P = 1 atm Tiempo: 6 h
<b>3. PURGA CON INERTE:</b> Caudal de Nitrógeno, QN <sub>2</sub> = 100 ml/min Temperatura, T = 400 °C Tiempo: 0,5 h
<b>4. OXIDACIÓN- REGENERACIÓN:</b> Gas utilizado: mezcla oxígeno (5 %) y nitrógeno (95 %) Caudal de la mezcla, Q O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> = 70 ml/min Temperatura, T = 500 °C Tiempo: 6 h
<b>5. PURGA CON INERTE:</b> Caudal de Nitrógeno, QN <sub>2</sub> = 100 ml/min Tiempo: 20 min.

---

Debe destacarse que en estos ensayos se utilizó una masa de catalizador mucho mayor (m= 0,5 g). Esta elección se realizó con el objetivo de magnificar los efectos térmicos

en todas las etapas. Se llevaron a cabo para cada catalizador cinco ciclos de reacción-regeneración. Para cada ciclo de reacción los productos fueron analizados periódicamente.

### V.6.1. Ensayos de estabilidad de los catalizadores PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

De los catalizadores estudiados en esta tesis se seleccionaron dos catalizadores bimetalicos para realizar los ensayos de reacción-regeneración en razón de que fueron los que mostraron mejor desempeño catalítico. Estos catalizadores fueron: PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. Resulta de sumo interés realizar los ensayos de estabilidad para comparar el comportamiento entre el catalizador soportado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR con el soportado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. En base a los resultados que se obtengan se puede decidir finalmente cual es el mejor de los soportes que se usa para depositar la cupla PtSn.

Para estos catalizadores se estudió la actividad a través de la conversión de n-butano, la selectividad a butenos totales y rendimiento a butenos totales, en cada ciclo de reacción. En la Figura V.21 se agrupan los resultados de la conversión de n-butano (a), selectividad a butenos totales (b) y rendimiento a butenos (c) en los cinco ciclos de reacción-regeneración (ciclos I-V) para el catalizador **PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH**. (Ver página próxima).

En la Tabla V.14 se resume el comportamiento del catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano en cuanto a conversión inicial y final ( $X_0$  y  $X_f$ ), selectividad inicial y final a todos los butenos ( $S_0$  y  $S_f$ ) y rendimiento inicial y final ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos a lo largo de cada ciclo.

**Tabla V.14.** Comportamiento del catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano: Conversión inicial y final ( $X_0$  y  $X_f$ ), selectividad inicial y final a todos los butenos ( $S_0$  y  $S_f$ ) y rendimiento inicial y final ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos a lo largo de cada ciclo.

Nº ciclo	$X_0$	$X_f$	$S_0$	$S_f$	$Y_0$	$Y_f^*$
1	34,6	20,5	93,1	95,3	32,2	19,6
2	31,2	19,4	92,5	95,2	28,8	18,5
3	33,3	16,2	92,5	95,4	30,8	15,4
4	29,7	12,7	92,9	94,9	27,6	12,0
5	29,8	12,2	93,4	94,4	27,9	11,5

\*  $X_0$ ,  $S_0$  y  $Y_0$ : tomada a los 10 min de reacción.  $X_f$ ,  $S_f$  y  $Y_f$ : tomada a las 6 h de reacción.

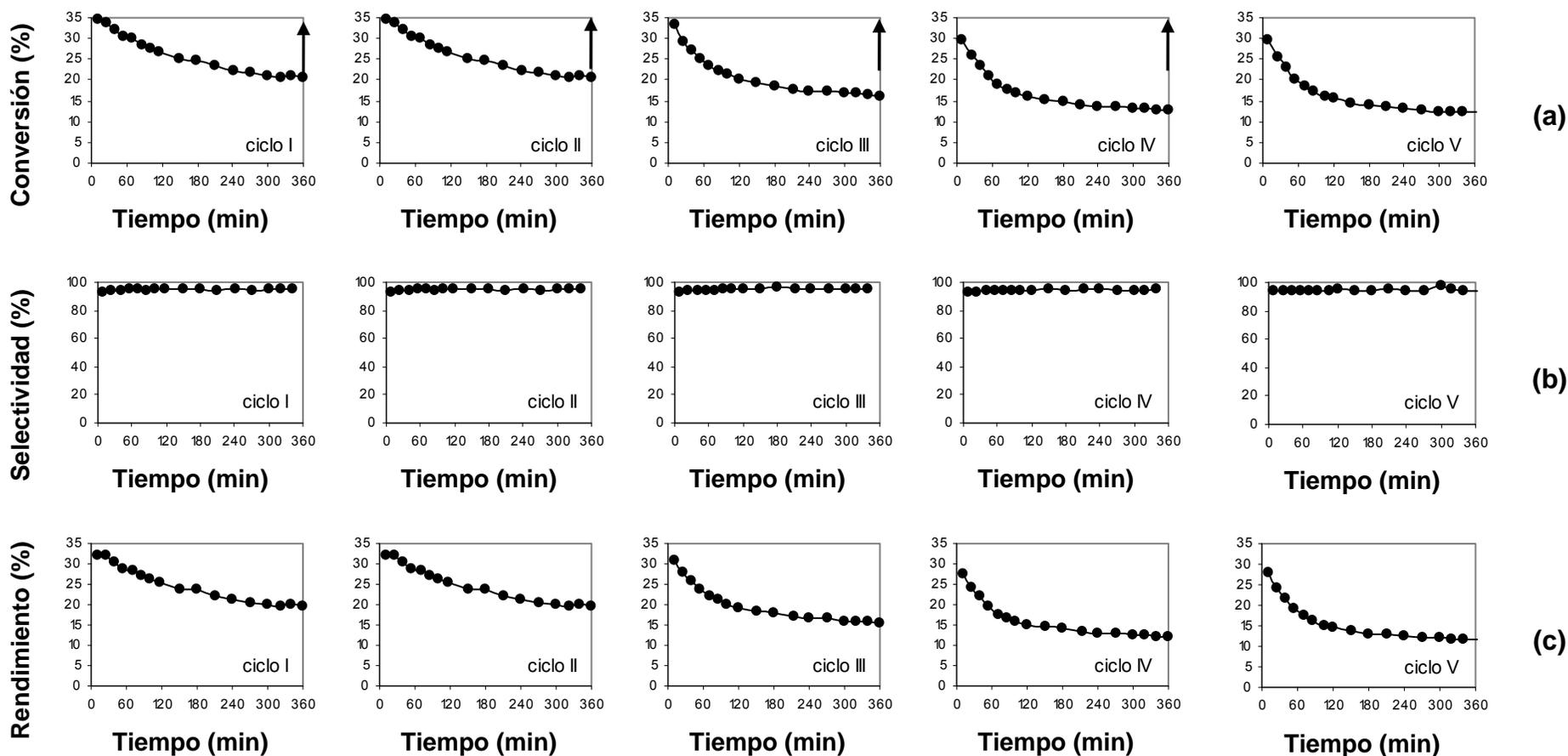


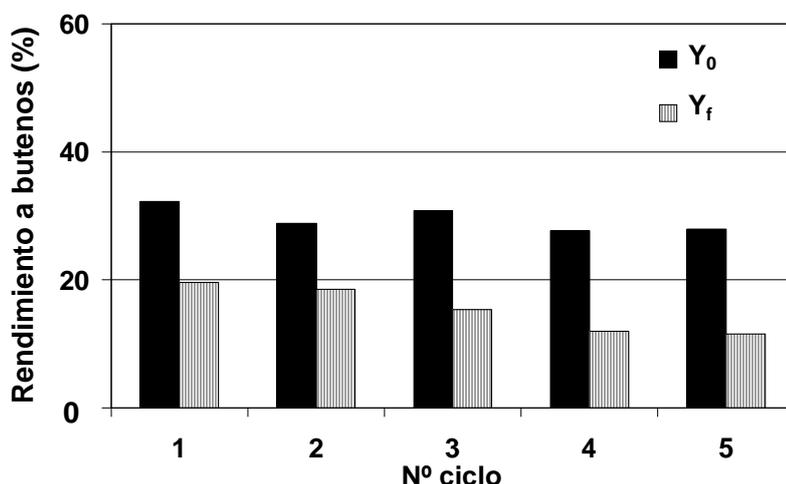
Figura V.21. Conversión de butano (a), selectividad a butenos totales (b) y rendimiento a butenos totales (c) en los cinco ciclos de reacción (I-V) para el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH (↑ = Regeneración)

Como se puede observar en la Figura V.21.a y en la Tabla V.14, el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH presenta conversiones iniciales que se mantienen constante entre el primer y tercer ciclo de reacción, caen levemente en el cuarto y se mantiene en el quinto ciclo. Las conversiones finales decaen ciclo a ciclo, siendo más pronunciada la caída a partir del tercer ciclo.

También, a partir de estos resultados es posible determinar la capacidad de recuperación de la actividad entre las etapas iniciales del primer y quinto ciclo ( $\Delta R$ ) que se define como:  $\Delta R = (X^0_{\text{quinto ciclo}} / X^0_{\text{primer ciclo}}) \times 100$  que en el caso particular de este catalizador fue de 86,1.

La Figura 21b y en la Tabla V.14 muestran las selectividades iniciales y finales a través de los sucesivos ciclos de reacción. Como puede apreciarse en este catalizador presenta selectividades iniciales a butenos en el primer y segundo ciclo con valores superiores al 93% y luego varía muy poco a partir del tercero. Las selectividades finales (~95%) son algo mayores respecto a las iniciales. y se mantienen casi constantes desde el primer al tercer ciclo y luego sufre una muy leve caída (94,9- 94,4%) en lo dos últimos ciclos. El pequeño incremento de la selectividad se debería a que el coque depositado produciría una dilución de la superficie metálica, disminuyendo la actividad hidrogenolítica.

En la Figura V.22 se observan los rendimientos iniciales y finales ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a todos los butenos a lo largo de cada ciclo.

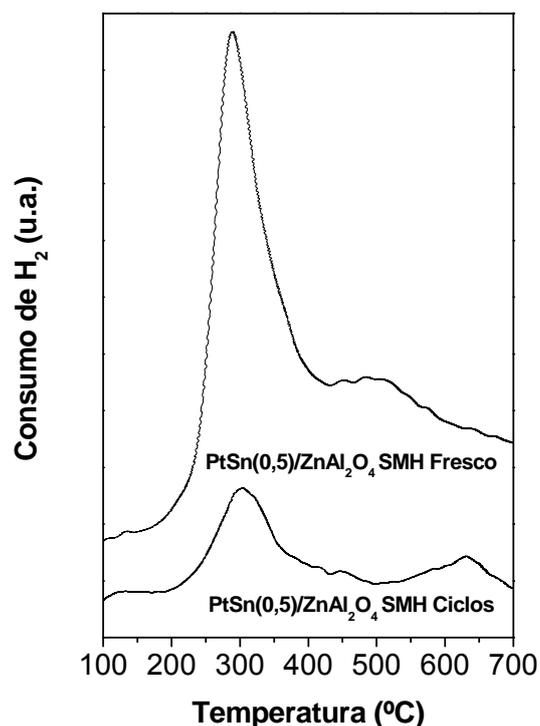


**Figura V.22.** Rendimientos ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos iniciales y finales a lo largo de cada ciclo de los catalizadores PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.

Al observar los rendimientos ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos iniciales y finales a lo largo de cada ciclo (Tabla V.14 y la Figuras V.22) podemos decir que los rendimientos iniciales a butenos

se modifican ligeramente a través de los sucesivos ciclos mientras que los rendimientos finales decrecen de 19,6% (primer ciclo) a 11,5% (quinto ciclo).

Al mismo tiempo, el PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH fue caracterizado por reducción a temperatura programada luego de finalizados los cinco ciclos de reacción-regeneración. La Figura V.23 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada para el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH fresco y luego de los 5 ciclos de reacción y regeneración en la reacción de deshidrogenación de n-butano.



**Figura V.23.** Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH fresco y luego de los cinco ciclos de reacción\* y regeneración en la reacción de deshidrogenación de n-butano.

\*Nota: el catalizador después del ciclo V fue enfriado en atmósfera de H<sub>2</sub>, y luego transferido del reactor de reacción al de RTP.

El perfil de reducción del catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH fresco muestra un pico de reducción principal a 290°C y una zona de reducción menor a temperaturas más elevadas (500°C). El primer pico corresponde a una correducción del Pt y de una fracción del Sn, mientras que el segundo correspondería a la reducción de especies de Sn libre. En el catalizador sometido a los ciclos aparecen los dos picos antes mencionados, pero el primero está desplazado a una mayor temperatura ligeramente mayor (305 °C) y es de una magnitud mucho menor, indicando que luego de los ciclos de reacción-regeneración, la fase

bimetálica o de íntimo contacto entre Pt y Sn sería muy difícil de oxidar durante el tratamiento de oxidación previo a la RTP.

El segundo pico también está desplazado a mayores temperaturas (635°C) y parece ser un poco mayor que el del catalizador fresco, lo cual señalaría un aumento del Sn segregado.

También se llevo a cabo una experiencia de estabilidad consistente en cinco ciclos de reacción-regeneración para el catalizador **PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR**. Los resultados se agrupan en la Figura V.24 donde se presenta la conversión de n-butano (a), selectividad a butenos totales (b) y rendimiento a butenos (c) a lo largo de los cinco ciclos de reacción-regeneración (I-V) para este catalizador. (Ver página próxima).

En la Tabla V.15 se resume el comportamiento del catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano en cuanto a conversión inicial y final ( $X_0$  y  $X_f$ ), selectividad a butenos inicial y final ( $S_0$  y  $S_f$ ) y rendimiento inicial y final ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos a lo largo de cada ciclo.

**Tabla V.15.** Comportamiento del catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano: Conversión inicial y final ( $X_0$  y  $X_f$ ), selectividad a butenos inicial y final ( $S_0$  y  $S_f$ ) y rendimiento inicial y final ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos a lo largo de cada ciclo.

Nº ciclo	$X_0$	$X_f$	$S_0$	$S_f$	$Y_0$	$Y_f^*$
1	45,3	14,9	72,2	95,3	32,8	14,3
2	40,5	12,5	81,4	89,6	33,0	11,2
3	37,6	9,11	82,1	93,8	30,9	8,55
4	36,8	9,70	85,4	88,1	31,4	8,55
5	37,4	9,36	78,3	81,2	29,3	7,60

\*  $X_0$ ,  $S_0$  y  $Y_0$ : tomada a los 10 min de reacción.  $X_f$ ,  $S_f$  y  $Y_f$ : tomada a las 6 h de reacción.

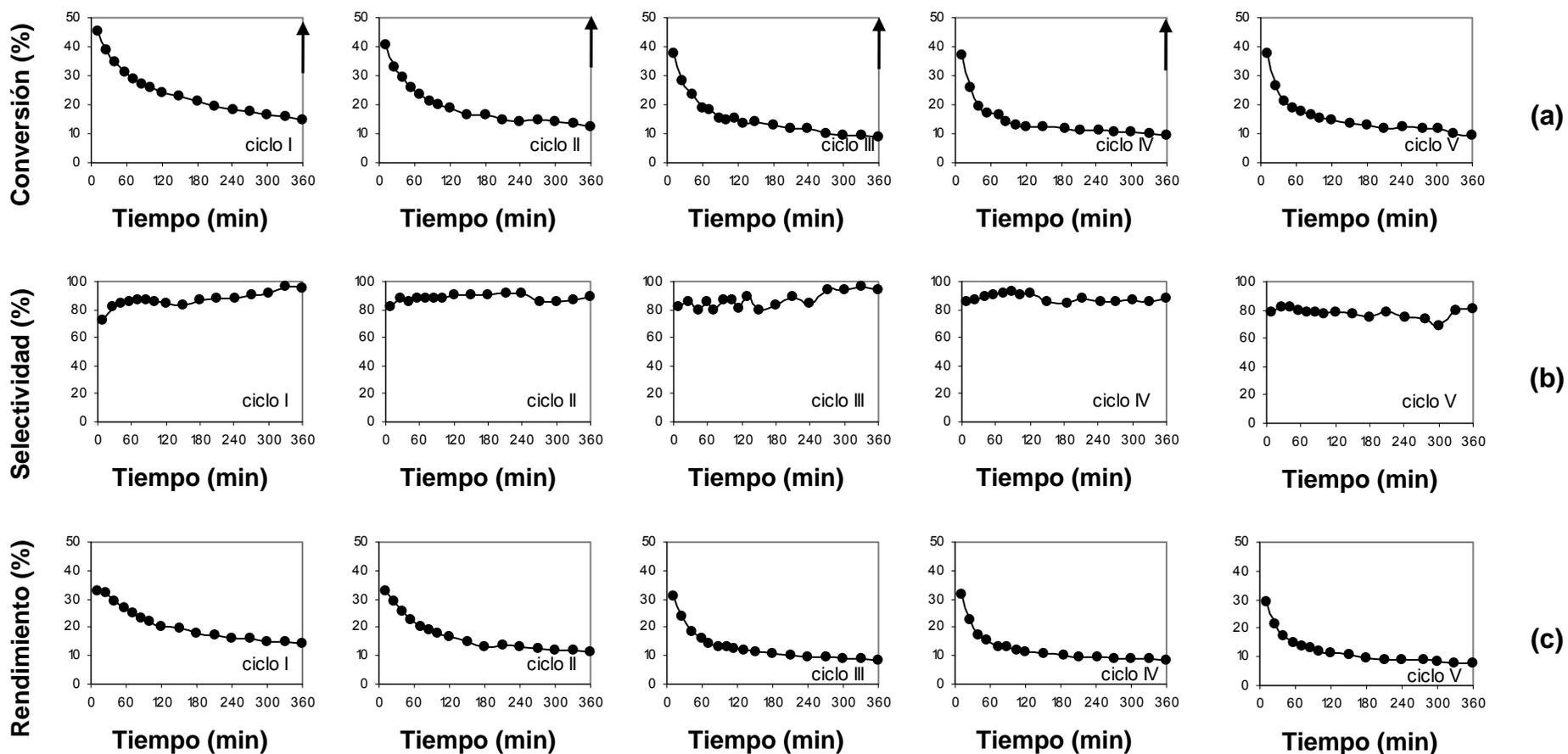


Figura V.24. Conversión de butano (a), selectividad a butenos totales (b) y rendimiento a butenos (c) en los cinco ciclos de reacción (I-V) para el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR (↑= Regeneración)

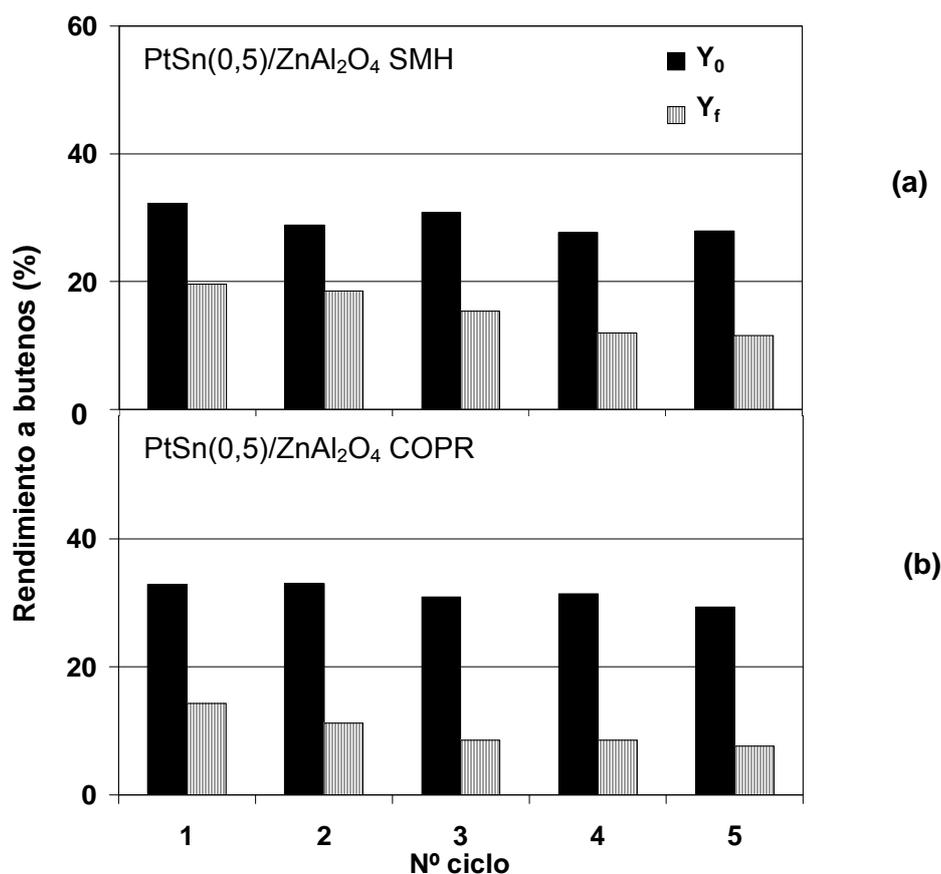
Como se puede observar en la Figura 23 a y en la Tabla V.15, el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR presenta conversiones iniciales que caen paulatinamente desde el primer al quinto ciclo de reacción. Las conversiones finales caen en el primer y segundo ciclo y se mantienen prácticamente constantes a partir del tercer ciclo.

Es posible determinar la capacidad de recuperación de la actividad entre las etapas iniciales del primer y quinto ciclo ( $\Delta R$ ) como se definió anteriormente, que en el caso particular de este catalizador fue de 82,6% por lo que también tuvo una efectiva regeneración a lo largo de los ciclos.

La Figura V.23 b y en la Tabla V.15 muestran las selectividades iniciales y finales a través de los sucesivos ciclos de reacción. Como puede apreciarse este catalizador presenta selectividades iniciales a todos los butenos que aumentan paulatinamente desde el primer ciclo hasta el cuarto ciclo (90%) y luego baja en el quinto. Las selectividades finales son mayores respecto que las iniciales y varían a lo largo de los ciclos (de 95% en el primer ciclo cae hasta 81% en el quinto ciclo).

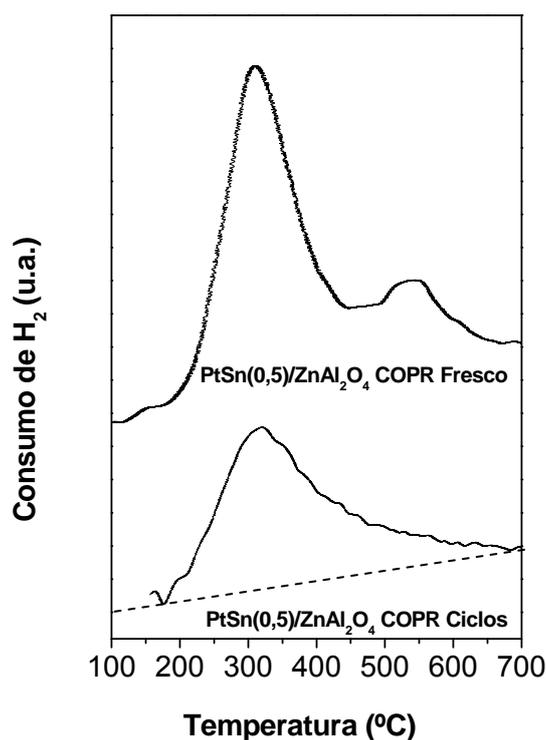
Al observar los rendimientos iniciales y finales ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos a lo largo de cada ciclo (Tabla V.15 y la Figura V.25) podemos decir que el rendimiento inicial a butenos se modifica ligeramente a través de los sucesivos ciclos cayendo desde 33 a 29% mientras que el rendimiento final decrece de 14% (primer ciclo) a 8% (quinto ciclo).

También, es posible decir que el rendimiento inicial a butenos del catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR se mantuvo prácticamente constante a través de los sucesivos ciclos mientras que el rendimiento final decrece paulatinamente a través de los ciclos. Tuvo buenos rendimientos iniciales pero muy bajos rendimientos finales. Por otro lado el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH presentó rendimientos iniciales levemente menores que el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR pero sus rendimientos finales fueron superiores.



**Figura V.25.** Rendimientos ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos iniciales y finales a lo largo de cada ciclo de los catalizadores PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH (a) y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR (b).

Al mismo tiempo, el PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fue caracterizado por reducción a temperatura programada luego de finalizados los cinco ciclos de reacción-regeneración de igual manera en que se realizó el experimento para el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. La Figura V.26 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada para catalizadores de PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fresco y luego de los 5 ciclos de reacción y regeneración en la reacción de deshidrogenación de *n*-butano.



**Figura V.26.** Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de  $PtSn(0,5)/ZnAl_2O_4$  COPR fresco y luego de los cinco ciclos de reacción y regeneración en la reacción de deshidrogenación de n-butano.

El perfil de reducción del catalizador  $PtSn(0,5)/ZnAl_2O_4$  COPR fresco (Figura V.15) muestra un pico de reducción principal que corresponde a una co-reducción de fracciones de Pt y de Sn. La zona de reducción más pequeña que se presenta a temperaturas más elevadas ( $>500^{\circ}C$ ) correspondería a la reducción de especies de Sn libre. En el catalizador sometido a los ciclos aparece un solo pico ancho y chato que se prolonga a altas temperaturas lo cual puede verse a la reducción de especies de Sn libre.

Del análisis del comportamiento del catalizador  $PtSn(0,5)/ZnAl_2O_4$  COPR podemos concluir que presenta un desempeño catalítico inferior al del catalizador  $PtSn(0,5)/ZnAl_2O_4$  SMH. A pesar de alta actividad inicial presenta gran desactivación a lo largo de cada ciclo.

### V.6.2. Conclusiones del comportamiento de los catalizadores en los ciclos de reacción-regeneración

De la comparación de ambos catalizadores respecto a su comportamiento en los ciclos de reacción-regeneración es posible decir que:

⇒ El comportamiento de PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH a lo largo de los cinco ciclos fue muy bueno, ya que este catalizador mostró una conversión y selectividad a butenos inicial (en el primer ciclo) de 34% y 93%, respectivamente, y una conversión y selectividad final (en el quinto ciclo) de 12% y 94%, respectivamente. Se logró en forma exitosa la regeneración de ambos catalizadores a medida que se suceden los ciclos, aunque la actividad inicial disminuye al cabo de las 6 h de cada ciclo de reacción. Por otro lado, el desempeño catalítico de PtSn(0,5)/ ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR a lo largo de los ciclos no fue tan bueno comparada con el anterior, ya que este catalizador mostró una conversión y selectividad a butenos inicial (en el primer ciclo) de 45% y 72%, respectivamente, y una conversión y selectividad final (en el quinto ciclo) de 9,6% y 81%, respectivamente. En el primer catalizador fue cayendo la conversión a través de los ciclos mientras que la selectividad inicial se mantuvo constante. En el segundo catalizador comenzó con una mayor conversión inicial, la que cayó bastante en cada ciclo y al mismo tiempo la selectividad inicial fue aumentando debido a la deposición de coque y la modificación de las especies activas durante la regeneración. Estos resultados nos indican que este catalizador PtSn(0,5)/ ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR no sería el mas adecuado para esta reacción de deshidrogenación, ya que si bien presenta valores de actividades iniciales interesantes, muestran bajos valores de selectividades deshidrogenantes que disminuyen con los ciclos operativos, como así también una pronunciada pérdida de actividad tanto en cada período de reacción como a lo largo de los diferentes ciclos, producidas por la deposición de coque y una posible modificación de las especies activas durante la regeneración. Además, si comparamos las capacidades de recuperación de la actividad entre la etapa inicial y la etapa final de los ciclos ( $\Delta R$ ) de ambos catalizadores, puede observarse que para el catalizador de PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH tuvo un  $\Delta R$  de 86,1%, la cual es mayor que para el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR ( $\Delta R = 82,6\%$ ) probablemente haya mayor modificación de las especies activas durante la regeneración que sería la causa de una menor estabilidad.

⇒ Al analizar los rendimientos, se observaron rendimientos iniciales comparables para ambos catalizadores en el primer ciclo, luego decayeron. El catalizador de PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH finalizó con un mejor rendimiento final (11%) (FiguraV.25).

⇒ El catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR sufrió gran desactivación inicial que se debería a la fuerte deposición de carbón sobre el metal o en regiones próximas al metal, tal

como se observó en los experimentos de pulsos de estos catalizadores. Al efectuar la oxidación del carbón (luego de la reacción), la combustión de esas cantidades importantes de carbón produciría un sensible aumento localizado de la temperatura que podría inducir una sinterización del metal. Estos efectos parecen repetirse en los ciclos regenerativos subsiguientes aunque en forma más atenuada. Por otro lado, el catalizador bimetálico soportado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH retiene menos carbón que el soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR tal como pudo observarse en experimentos de pulsos, siendo ese carbón pasible de ser eliminado durante los tratamientos de oxidación en aire. Esto podría ser debido al efecto del Sn (para ambos catalizadores) que incrementa la movilidad de las especies adsorbidas facilitando el transporte de los precursores de coque hacia el soporte, lo cual mantendría más limpio al metal. Asimismo es de notar que las posibles modificaciones de la fase metálica en estos catalizadores bimetálicos durante los procesos regenerativos parecen ser reversibles, lo cual sería compatible con la elevada estabilidad observada en los experimentos de sucesivos ciclos operativos.

⇒ El uso de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como soportes en catalizadores para deshidrogenación le conferiría buena estabilidad catalítica y por ende mejoraría la vida útil del catalizador, **especialmente en aquéllos preparados por el método SMH.**



## V.7. Bibliografía.

- [1] K. Foger. "Catalysis Science and Technology", J.R. Anderson and M. Boudart (Eds.), Springer Verlag, V. 4 (1981) 228.
- [2] J. Margitfalvi, M. Hegedus, S. Gobolos, E. Kern- Talas, P. Szedlacseck, S. Szabó and F. Nagy, 8th International Congress on Catalysis, Berlín, 1984,V .4, p. 903.
- [3] J.P. Brunelle, in B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs and G. Poncelet (Eds.), "Preparation of Catalyst II (Studies in Surface Science and Catalysis)", Elsevier, Amsterdam, 1978, V .3, p.211.
- [4] N.A. Pakhomov and R.A. Buyanov. Preprints of Scientifics Bases on the Preparation of Heterogeneous Catalysts, IV International Symposium, V .3 (1994), 323.
- [5] M.A. Valenzuela. Tesis de Maestría en Ciencias, ESIQIE-IPN, México (1990).
- [6] A.D. Cinneide and J.K.A. Clarke. Catal. Reviews, 7 (1972) 233.
- [7] A. Balandin. Khim 31 (1957) 745.
- [8] J. von Schaik, R. Dessing and V. Ponec. J. Catal. 38 (1975), 293.
- [9] M. Boudart. Adv. Catal. 20 (1969) 153.
- [10] F. G. Gault. Adv. Catal 30 (1981) 1.
- [11] B. Biolen, J.N. Helle, H. Verbeek, F. M. Dautzembverg and W. M. H. Sachtler. J. Catal. 63 (1980) 112.
- [12] D. Sanfilippo and I. Miracca Cat. Today 111(2006)133-139.
- [13] G. J. Siri, G.Bertolini, M. L. Casella and O. A. Ferretti, Mat. Lett. 59 (2005) 2319-2324.
- [14] M. P.Gonzáles –Marcos, B.Iñarra, J.M. Guil and M.A. Gutiérrez Ortíz. Appl. Catal. A., 273, 2004, 259-268.
- [15] S. A. Bocanegra; S. R. de Miguel; A.A. Castro and O.A. Scelza. Appl. Catal. A., 277, 2004, 1-22.
- [16] A. Pakhomov, R.A. Buyanov, and G.R. Kotelnikov. React. Kint. Cattal. Lett. 14, 3 (1980) 329-334.
- [17] R. Mariscal, J. Fierr, J.Yori, J. Parera and J. Grau. Appl. Cat. A: general 327(2007)123-131.
- [18] K. Balakrishnan; J. Schwank. J. Catal. 127, 287 (1991).
- [19] A. C. Muller; P.A. Engelhard; J.E. Weisang. J. Catal. 56, 65 (1979).
- [20] H. Volter and G. Lietz. React. Kinet. Catal. Lett. 16, N°1, (1981).
- [21] L.Yong-Xi, J. Stencel and B. Davis. React. Kinet. Catal. Lett. 37(1988) 2.
- [22] G. Aguilar Ríos, M.A. Valenzuela, D.R. Acosta and Y. Schieffer, Proc. 10th International Congress on Catalysis, Budapest (Hungría), 1992 p.1851.

- [23] G. Aguilar Ríos, M.A. Valenzuela, H. Armendáriz , P Salas, J. Dominguez, D. Acosta, I. Schifter. *J. Appl. Catal. A: General* 90(1992) 25.
- [24] B. Gates, J. Katzer and G. Schuit. *Chemistry of Catalytic Process*, Mc Graw-Hill, New York, 1979.
- [25] J. Barbier, *Catal. Deactivation*, B. Delmon, G. Froment (Eds.), Elsevier Amsterdam, 1987, p.1.
- [26] J. Barbier, E. Chiun and P Marecot. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 6 (1987) 910.
- [27] J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. Bourbounville and J. Franck. *Appl. Catal.* 13 (1985) 245.
- [28] J. Parera, N. Fígoli, E. Traffano, J. Beltraminiand and E. Martinelli. *Appl. Catal.* 5 (1983) 33.
- [29] C. Batholomew. *Appl. Catal. A: General* 212(2001)17.
- [30] V. I. Kuznetsov, A. S. Belyi, E. N. Yurchenko, M. D. Smolikov, M. T. Protasova, E. V. Zatolokina and V. K. Duplyakin. *J. Catal.* 99 (1986) 879.
- [31] Y. N. Fan, Z. S. Xu, J. L. Zang and L. W. Lin *Catal. Deactivation*, Elsevier, Amsterdam (1991) 683.
- [32] C. Padró, O. Scelza and A. Castro. *Actas del XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Colombia, volumen II (1998)1001.
- [33] R.J. Rennard and J. Freel, *J. Catal.* 98 (1986) 235.
- [34] S. Bocanegra, S. de Miguel, A.A. Castro and O. Scelza. *Catal.Lett.*, 96 (2004) 129-140.

**Capítulo VI**

**COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE LOS  
CATALIZADORES Pt, PtSn Y PtGe SOPORTADOS SOBRE  
ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> EN LA  
REACCIÓN DE DESHIDROGENACIÓN DE n-DECANO**

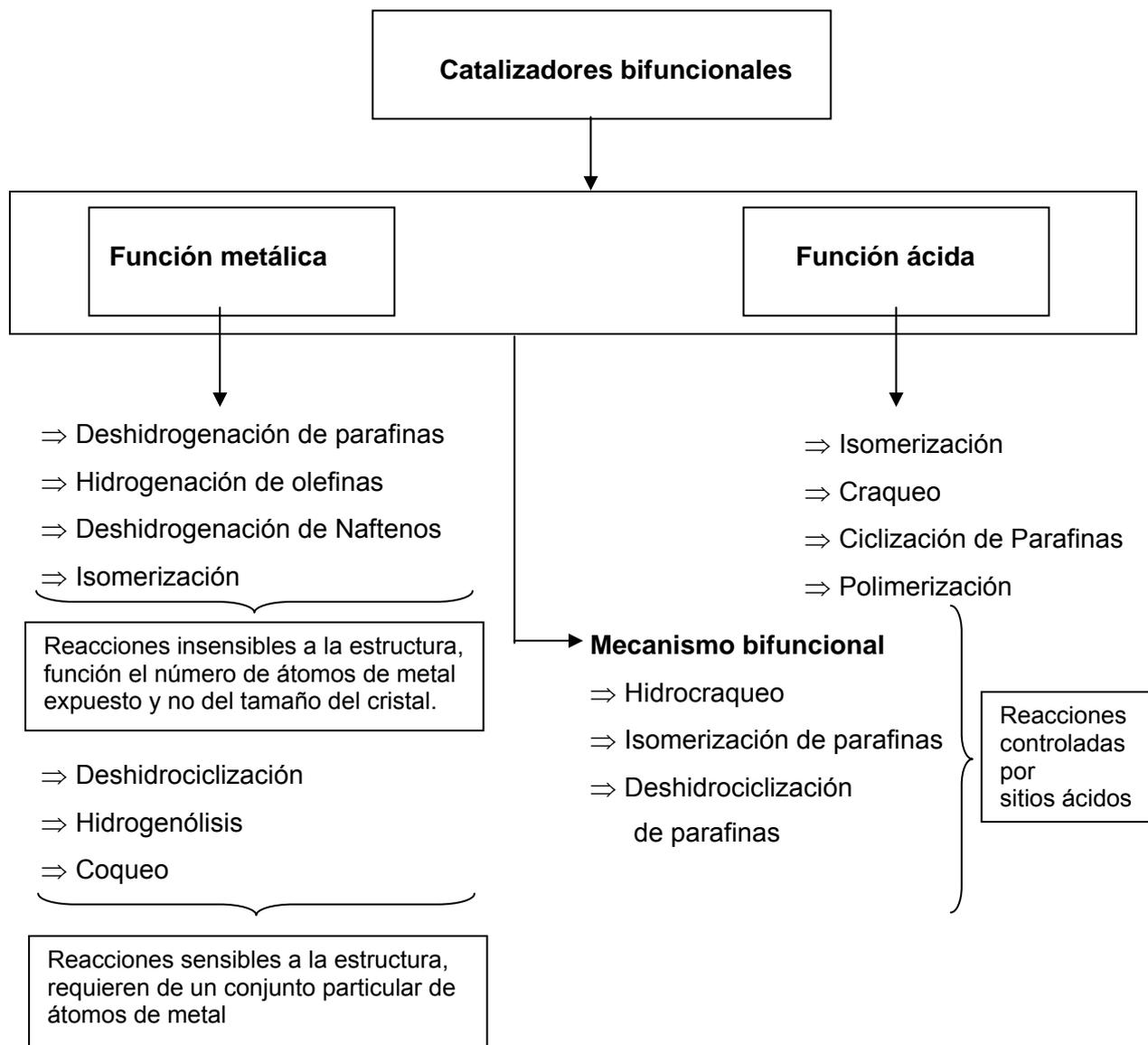
---

## VI.1. Introducción

En capítulos anteriores se mencionó que la deshidrogenación selectiva de parafinas (C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>) a sus correspondientes monoolefinas utilizando catalizadores Pt/alúmina es un proceso industrial muy importante y una etapa clave en la fabricación de detergentes biodegradables [1,2]. La deshidrogenación de parafinas de cadena larga a su correspondiente n-monoolefina se puede llevar a cabo utilizando metales del grupo 10, como es el Pt. Esta reacción, como se menciona en capítulos anteriores, está siempre acompañada de reacciones laterales de craqueo, aromatización y coqueo, que merecen especial atención por la importante longitud de la cadena. Además es de suma importancia el agregado de modificadores como son los elementos metálicos del grupo 14 (Sn y Ge) que tienen influencia sobre la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador [3-10]. Por otro lado, el coqueo se puede disminuir parcialmente diluyendo el reactivo con hidrógeno [11]. En el presente capítulo se evaluarán los catalizadores monometálicos de Pt y bimetálicos de PtSn y PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR en la reacción de deshidrogenación selectiva de parafinas de alto peso molecular (n-decano). Con respecto a esta temática existen algunos trabajos que mencionan ciertos catalizadores útiles para la deshidrogenación de parafinas pesadas, pero no se ha encontrado información bibliográfica abierta sobre catalizadores que utilizan ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como soporte. Se mencionan en general el uso de estos óxidos en procesos de deshidrogenación sobre catalizadores metálicos no ácidos o bien como soporte de catalizadores multimetálicos [12-17].

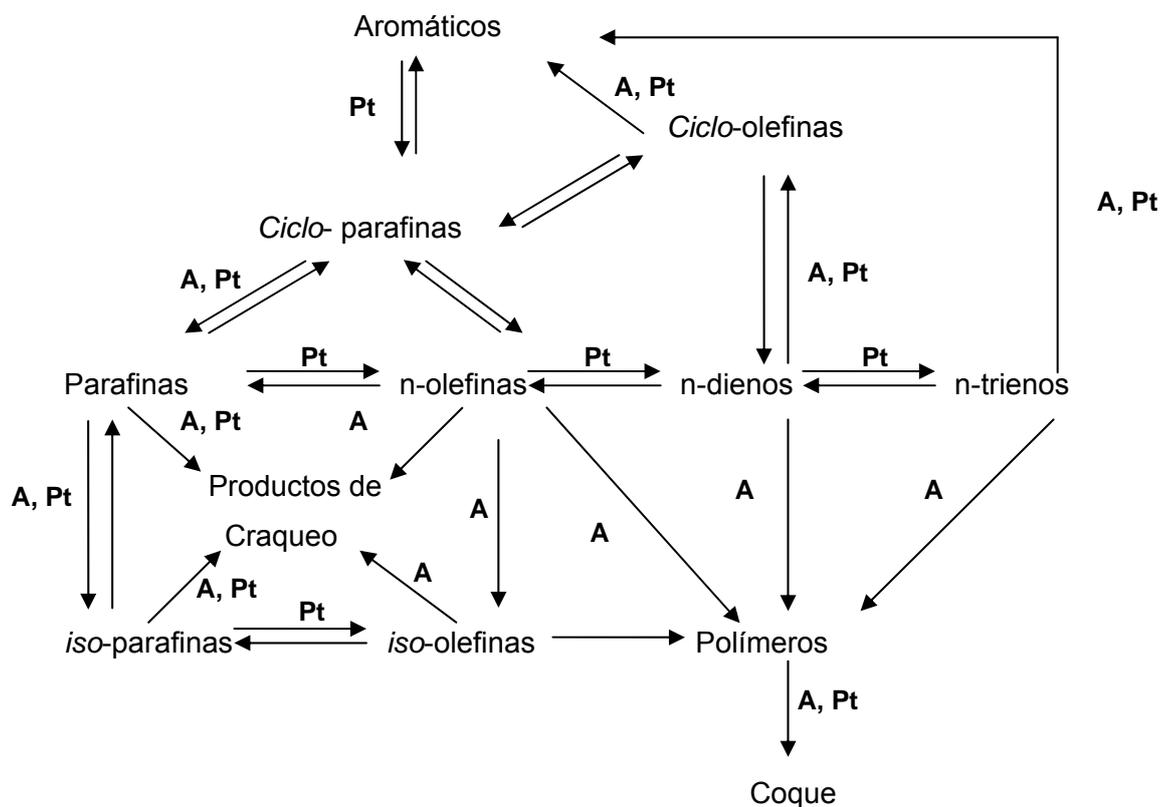
Como ya se señaló anteriormente, estos óxidos con estructuras tipo espinelas son apropiados para este tipo de reacciones por su estabilidad térmica y baja capacidad de sinterización metálica del Pt debido a una fuerte interacción metal-soporte [18-20]. Además, es de remarcar que estos soportes presentan características apropiadas desde el punto de vista ácido-base como ya se vio en el capítulo IV y V.

A continuación se resumen las principales reacciones que se llevan a cabo en la deshidrogenación de parafinas largas y el tipo de sitios que las catalizan [21-23]. Un esquema más detallado del sistema reaccionante puede verse en la siguiente figura:



**Figura VI.1.** Esquema de reacción detallado de la deshidrogenación de parafinas largas y los sitios que las catalizan.

Luego, el siguiente esquema, se muestra a modo de ejemplo un esquema de la deshidrogenación catalítica donde se involucran las funciones ácidas (**A=** Sitio ácido) y metálicas (**Pt=** Sitio metálico activo). Es de destacar que el esquema reaccionante para parafinas cortas es bastante sencillo, pero aumenta considerablemente su complejidad al aumentar el número de átomos de C en la parafina de partida.



**Esquema VI.1.** Principales reacciones que ocurren junto a la deshidrogenación de parafinas largas y los sitios que las catalizan.

## VI.2. Objetivos.

➤ Evaluar la incidencia del método de preparación de los soportes en la actividad, selectividad, rendimiento y estabilidad de los catalizadores bimetálicos de PtSn y PtGe soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  sintetizada por los métodos síntesis mecanoquímica en medio húmedo (SMH) y coprecipitación (COPR) en la reacción de deshidrogenación de n-decano para la obtención de 1-deceno.

➤ Estudiar el efecto de la carga del segundo metal: Sn (0,3 y 0,5%) y Ge (0,18 y 0,3 %) en catalizadores soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  sintetizada por los métodos SMH y COPR sobre las propiedades catalíticas en dicha reacción.

➤ Relacionar las propiedades estructurales de estos soportes y las características fisicoquímicas de los catalizadores con las propiedades catalíticas.

### VI.3. Evaluación catalítica - Equipos de reacción.

#### VI.3.1. Ensayos para evaluación de la reacción de deshidrogenación de parafinas de alto peso molecular.

Para evaluar los catalizadores en la reacción de deshidrogenación de parafinas de alto peso molecular, específicamente n-decano, se utilizó un equipo de flujo continuo. Las condiciones para la reacción se determinaron teniendo en cuenta el estudio termodinámico realizado en el capítulo II y los resultados obtenidos en ensayos preliminares.

##### VI.3.1.1. Metodología.

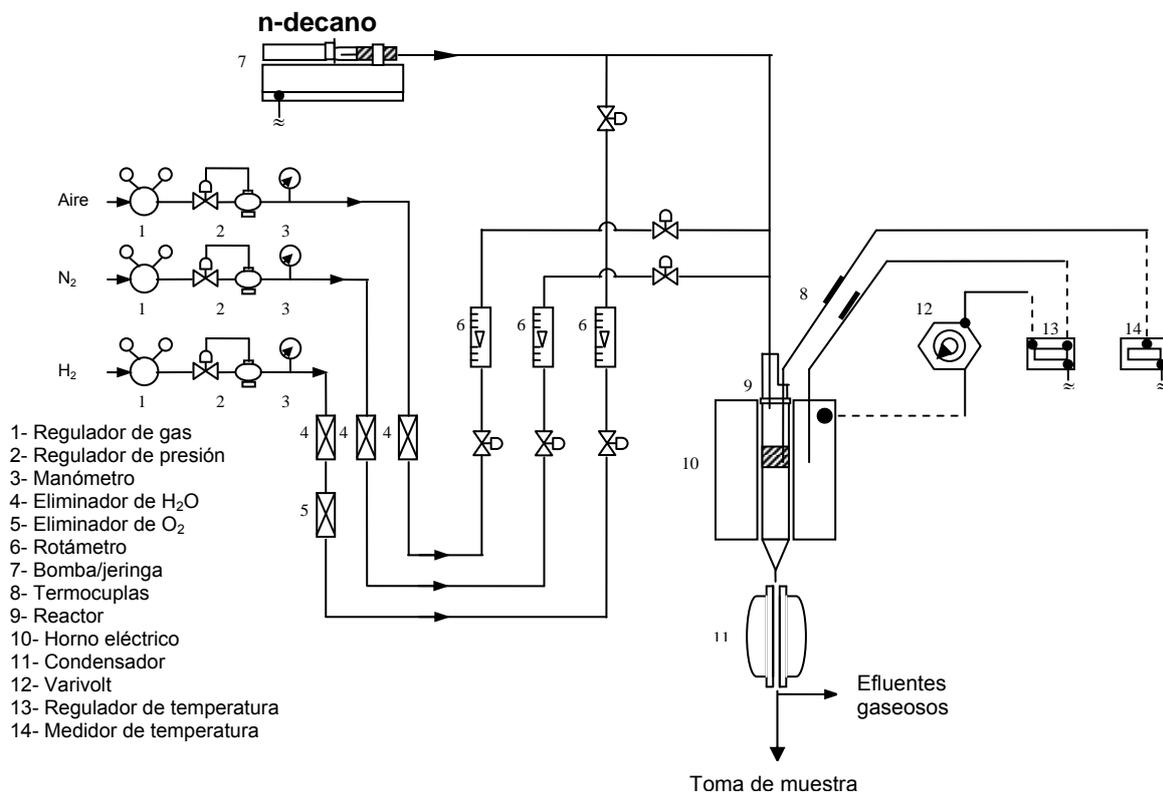
La reacción se realizó en el equipo mostrado en la Figura VI.2 que se compone de un reactor tubular de cuarzo donde se coloca el catalizador. Este reactor es calefaccionado por un horno eléctrico. El equipo posee distintas líneas de gases, como hidrógeno, nitrógeno y aire. La alimentación de la parafina 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. Además, el equipo está diseñado de tal modo que permite la entrada de hidrógeno al reactor para reducción y la de nitrógeno para purga. Los gases utilizados son de alta pureza (99,95% mínima). La mezcla H<sub>2</sub>/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 Varian STAR 3400CX 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 μm de espesor del film. La temperatura de la columna es 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.

Mediante el análisis cromatográfico fueron identificados cinco grupos de compuestos de acuerdo al orden de retención de la columna:

- 1) Parafinas livianas de C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub> de las reacciones de craqueo, [ $< C_{10}$ ];
- 2) n-decano (usado como pico de referencia); [n-C<sub>10</sub>]
- 3) 1-deceno o  $\alpha$ -monolefina de C<sub>10</sub>; [1-C<sub>10</sub>=]
- 4) Otras monoolefinas (isómeros posicionales) y diolefinas conjugadas y no conjugadas, n-dienos, n-trienos, [C<sub>10</sub>=] (no incluye a 1-deceno);
- 5) Cadenas no lineales (este grupo incluye: cadenas ramificadas, isoparafinas, isoolefinas, productos de ciclización, aromáticos, alquil aromáticos, etc.), [i-C<sub>10</sub>].

**En todos los casos el rendimiento líquido ( $< C_5$ ) obtenido estuvo en el rango**

del 97- 98%.



**Figura VI.2.** Equipo de deshidrogenación de parafinas de alto peso molecular.

A través de ensayos previos se encontró que una alimentación de una mezcla de n-decano e hidrógeno con una relación molar  $H_2/C_{10}H_{22} = 4$  puede atenuar significativamente la desactivación y permitir realizar un buen seguimiento de la reacción en el tiempo. En la Tabla VI.1 se presentan las condiciones elegidas para la reacción en estudio tanto derivadas de ensayos previos como de la literatura sobre las condiciones de reacción en escala industrial.

**Tabla VI.1.** Resumen de las condiciones de la reacción de deshidrogenación de n-decano.

### Condiciones de operación

**Temperatura, T = 465 °C**

**Presión, P = 1 atm**

**Caudal de n-decano, Qd = 0,24 mL/min**

**Caudal de Hidrógeno, Qh = 100 mL/min**

**R  $H_2/C_{10}H_{22} = 4$  (molar)**

**LSVH ( $h^{-1}$ ) = 40**

**Masa de catalizador: 0,35 g**

La conversión n-decano 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<sub>2</sub>.

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

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

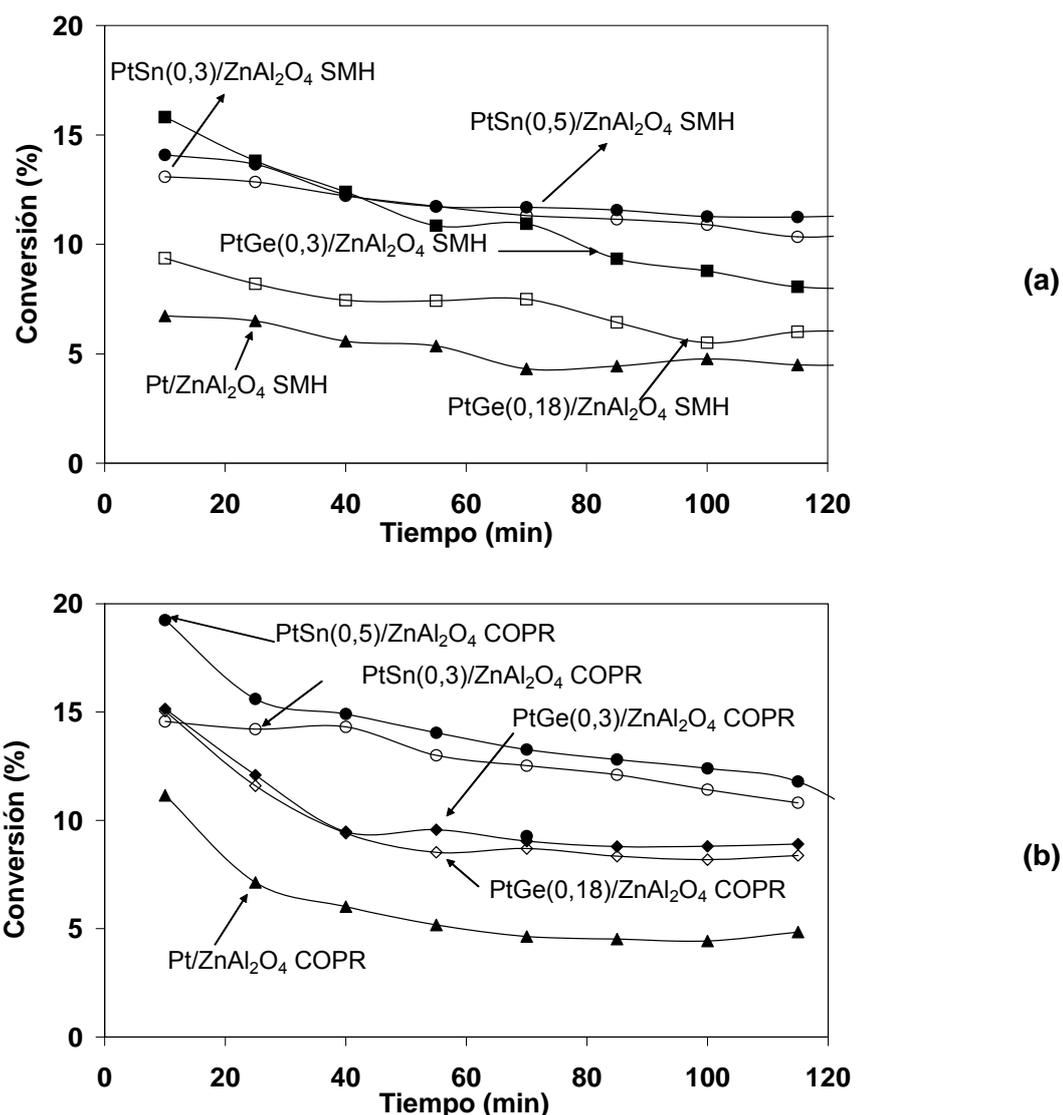
El rendimiento a 1-deceno se definió como:

$$Y_{1\text{-deceno}} = \text{conversión} \times \text{selectividad a 1-deceno}$$

### VI.3.2. Resultados de los ensayos de evaluación en la reacción de deshidrogenación de n-decano.

A continuación se resumen los resultados de conversión, selectividad y rendimiento a olefinas de C<sub>10</sub> obtenidos en la deshidrogenación de n-decano en el equipo continuo de los catalizadores bimetalicos a fin de evaluar la influencia del segundo metal y la incidencia del método de preparación del soporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR en el desempeño catalítico. En las figuras VI.3. a y b se muestra la variación de la conversión total de n-decano en función del tiempo de reacción para los catalizadores bimetalicos de PtSn y PtGe soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR respectivamente. A modo de comparación, se agrega en dichas figuras el comportamiento de los catalizadores monometalicos Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

Como se observa en la Figura VI.3 a y b que si bien el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR tuvo una conversión inicial de n-decano superior al catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, ambos tuvieron una actividad en promedio (a lo largo de la reacción) no muy diferente, aunque este último tuvo menor desactivación. La caída de la actividad del catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fue de 56,6% mientras que la del catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH fue del 40,6%. Asimismo determinaciones de OTP arrojaron valores de C depositado de 0,75% para el soportado sobre la espinela COPR y de 0,27% para el preparado sobre la espinela SMH.



**Figura VI.3.** Conversión de n-decano en función del tiempo de reacción para los catalizadores mono y bimetalicos de PtSn (0,3 y 0,5%) (a) y PtGe (0,18 y 0,3%) (b) soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  sintetizada por los métodos SMH y COPR.

Al mismo tiempo, los catalizadores bimetalicos de PtSn y PtGe resultaron ser más activos que los monometalicos ya sean que estén soportados tanto sobre  $ZnAl_2O_4$  sintetizada por SMH como preparadas por COPR.

Es de destacar que en los primeros instantes de la reacción, los catalizadores monometalicos soportados sobre ambas espinelas deberían ser más activos que los bimetalicos de Sn y Ge, pero al existir una deposición inicial de carbón mucho mayor que en los bimetalicos, ello haría caer rápidamente la actividad de los catalizadores monometalicos de modo tal que a los primeros 10 min. de iniciada la reacción la actividad medida en los catalizadores bimetalicos sea superior al del monometalico correspondiente.

Para los catalizadores de PtSn soportados sobre la espinela ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH la actividad aumenta ligeramente con el contenido de Sn. Igual comportamiento se da para los catalizadores de PtSn soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

El mismo resultado se tuvo con los catalizadores PtGe, es decir se incrementa la actividad al aumentar el contenido de Ge.

Asimismo, los catalizadores PtSn resultaron ser mas activos que los PtGe y los catalizadores bimetálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR resultaron ser ligeramente más activos que los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH aunque con mayor desactivación. La caída de actividad del catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fue de 38,7% mientras que la del catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH fue de 19,4%.

**Resumiendo:**

**ACTIVIDAD**

PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR>PtSn(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR>PtGe(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR>PtGe(0,18)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR > Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR

PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH≥PtSn(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH>PtGe(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH>PtGe(0,18)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH > Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH

El objetivo de usar soportes de espinela de Zn, es lograr que se minimicen las reacciones posteriores de las monoolefinas formadas. Asimismo, en el capítulo V se presentaron los valores de hidrógeno quimisorbido por los catalizadores y se observó que los catalizadores monometálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR quimisorbieron mayores cantidades de H<sub>2</sub> que los ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, indicando que hay mas centros de Pt capaces de adsober H<sub>2</sub> que, por otra parte, resultarían además ser activos para la deshidrogenación de las n-parafinas largas. El catalizador monometálico preparado con ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR posee mayor dispersión metálica, mayor área del soporte y menor tamaño de partículas determinados por TEM que favorecería la reacción de deshidrogenación.

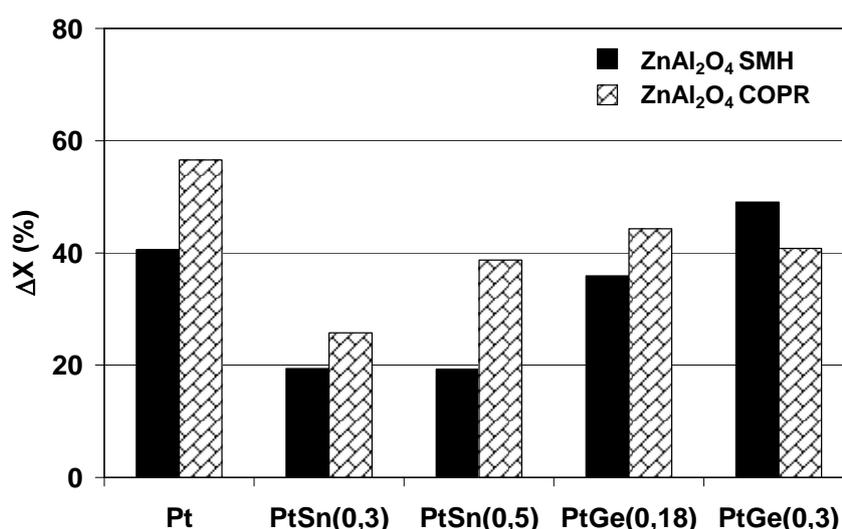
El agregado de un segundo metal (Sn o Ge) produce el aumento de la energía de activación en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano, lo que indica una modificación electrónica de la fase activa debido probablemente a la formación de aleaciones, habiéndose encontrado que este efecto parecería ser algo más acentuado para los catalizadores que contienen Sn que aquéllos que contienen Ge cuando el soporte usado es ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. Es de notar que menores diferencias hubo en los catalizadores bimetálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. Al mismo tiempo, el agregado de Sn o Ge a los catalizadores de Pt soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, disminuye la actividad deshidrogenante como se observa por la caída en la velocidad inicial de reacción R<sup>o</sup><sub>CH</sub>, que indicaría un efecto geométrico de bloqueo del Pt por el Sn o Ge, disminuyendo la cantidad de átomos de Pt expuestos, además de un posible efecto electrónico.

Esto es compatible con los resultados de quimisorción, los catalizadores de PtSn soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR (mayor área específica) dieron mayores valores de H<sub>2</sub> quimisorbido de respecto de los catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH que posee menor área. En el caso de los catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR al agregar el segundo metal, se redujeron los valores de H<sub>2</sub> quimisorbido. Además este decrecimiento de la quimisorción de H<sub>2</sub> en los catalizadores PtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH es también compatible con el mayor tamaño de partícula del metal observado por TEM y por el gran enriquecimiento superficial de Sn determinado por XPS

Esto se hace extensivo a los catalizadores PtGe soportados sobre las espinelas de Zn. El más pobre desempeño catalítico de los catalizadores PtGe pudo ser debido a que se bloqueó el componente activo con Ge, evidenciado también por la menor capacidad de quimisorber H<sub>2</sub> comparada con la dupla PtSn.

De acuerdo a los perfiles de RTP, XPS y reacciones sondas, habría Sn(II) y/o Sn(IV) en altas concentraciones (algunas de ellas en contacto íntimo con Pt), y menor cantidad de Sn metálico probablemente formando fases aleadas con el Pt metálico y gran enriquecimiento superficial de Sn. No se produjeron grandes diferencias en la fase metálica al cambiar de soporte. En el caso de los catalizadores de PtGe, la mayor proporción de Ge se encuentra oxidado (Ge(II) o Ge(IV)) en contacto con el Pt y con el soporte y el resto como Ge(0), muy posiblemente aleado con el Pt.

Además se estudió la caída de la actividad a lo largo de la reacción, definida de la misma manera que en el Capítulo V. Los resultados se condensan en la Figura IV.4.



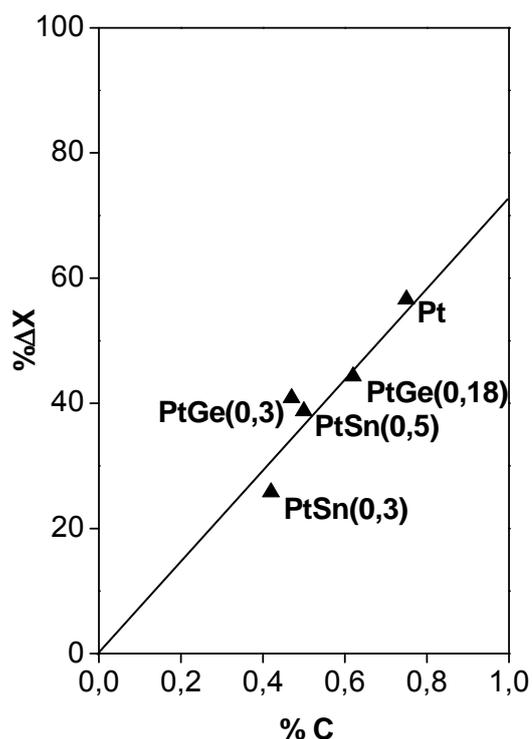
**Figura VI.4.** Caída de la actividad para los catalizadores mono y bimetalicos: PtSn (0,3 y 0,5%) y PtGe (0,18 y 0,3%) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

Tal como se observa en la figura VI.4 el catalizador Pt/ $ZnAl_2O_4$  SMH tuvo menor caída de actividad que el catalizador Pt/ $ZnAl_2O_4$  COPR. También, los catalizadores bimetálicos soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  COPR tuvieron mayor caída de actividad que los soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  SMH. Al mismo tiempo, estos catalizadores bimetálicos muestran menor pérdida de actividad que el monometálico correspondiente (excepto para el PtGe (0,3)/ $ZnAl_2O_4$  SMH).

El catalizador PtSn(0,5)/ $ZnAl_2O_4$  SMH fue el que tuvo menor caída de la actividad mientras que PtGe(0,3)/ $ZnAl_2O_4$  SMH tuvo la mayor desactivación de todos los catalizadores bimetálicos.

En términos generales, puede decirse que los catalizadores de PtGe soportados sobre ambas espinelas tuvieron una mayor desactivación que los PtSn. Esto es más marcado para los catalizadores preparados sobre el soporte sintetizado por SMH.

A continuación en la Figura VI.5 se muestra la relación entre la caída de la actividad y los resultados de contenido de carbón (%) medido por OTP al final de la reacción para los catalizadores mono y bimetálicos: PtSn y PtGe soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  COPR y  $ZnAl_2O_4$  SMH.



**Figura VI.5** Relación entre caída de la actividad ( $\Delta X$ ) y contenido de carbón (% C) al final de la reacción para los catalizadores mono y bimetálicos: PtSn y PtGe soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  preparados por los métodos COPR.

De la gráfica de  $\Delta X$  en función de I contenido de carbón hallado por OTP se concluye que hay una correlación directa entre la desactivación con el coque depositado en los catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. En cuanto a la serie de catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH no se pudo correlacionar la pérdida de actividad con el contenido de C depositado porque los valores de % C son mucho menores y están en el rango de mayores errores.

Como se mencionó, debido a las características termodinámicas de este proceso y a la elevada temperatura, adquieren gran importancia las reacciones indeseables y paralelamente la formación de coque puede ser elevada. Cuando la olefina es fuertemente adsorbida sobre el metal a través del enlace  $\pi$ , existe la posibilidad de continuar la deshidrogenación particularmente a bajas presiones de H<sub>2</sub>. La reacción de polimerización es catalizada tanto por los sitios ácidos como por el metal. En esta última vía, la reacción se comporta como demandante, llevándose a cabo preferencialmente sobre el mismo tipo de sitios que la hidrogenólisis, es decir que requiere determinados ensambles de átomos de Pt. Esto conduce a la formación de depósitos carbonosos poliméricos que cubren la superficie del catalizador y producen su desactivación [21-23].

Al mismo tiempo, los catalizadores preparados con espinelas de Zn parecen tener baja velocidad de formación de coque puesto que este soporte conduce a estructuras metálicas superficiales con baja densidad de aristas y bordes, que son los centros activos para la reacción de hidrogenólisis y formación de coque.

También se realizó la determinación de coque a los 10 min de iniciada la reacción en algunos catalizadores. En el caso de Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH la mayor cantidad de coque se deposita a los 10 min (aproximadamente el 70%) respecto del que se obtiene al final de la reacción. Este carbón se depositaría bloqueando sitios que favorecen la hidrogenólisis por lo cual se vería favorecida la selectividad deshidrogenante, como se verá mas adelante y además produce una fuerte caída en la actividad. Como se vio en el capítulo V en las experiencias de pulso, la caída de la actividad, según los valores de la conversión, es muy importante en el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR y también en el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. Esto indicaría una fuerte deposición de C en el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, mayor que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.

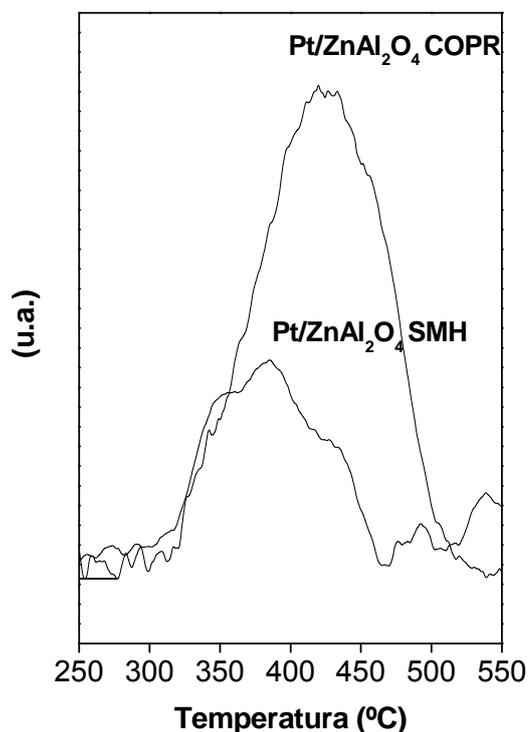
Por otro lado, el agregado del segundo metal disminuye la cantidad de carbón formado respecto de los monometálicos correspondientes. La adición de Sn o Ge favorece la deshidrogenación de n-decano inhibiendo las otras reacciones laterales, ya que hay efectos geométricos y posiblemente exista una modificación electrónica del Pt, que parecería ser mayor para Sn que para Ge (ver Capítulo V). Esto puede alterar la fuerza de interacción de las olefinas con los sitios metálicos, debilitando la unión y manteniendo la

superficie libre de precursores de coque y tendería a prevenir su deposición sobre el platino, más aún al aumentar el porcentaje del segundo metal, haciendo que de esta manera mejore la estabilidad de los catalizadores. S. de Miguel et al [24] vieron un efecto similar para los catalizadores de PtSn soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO. Esto también ocurriría con PtGe pero en menor medida.

También se hicieron similares experiencias de OTP a los 10 min de iniciada la reacción sobre los catalizadores de PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR y los valores del contenido de coque a los 10 min fueron despreciables (< 0,1%), por lo que en estos catalizadores bimetalicos fue muy poca la cantidad de C depositada al inicio de la reacción.

En conclusión, los catalizadores de PtSn soportados sobre ambas espinelas presentan menor deposición de carbón respecto a los correspondientes monometálicos.

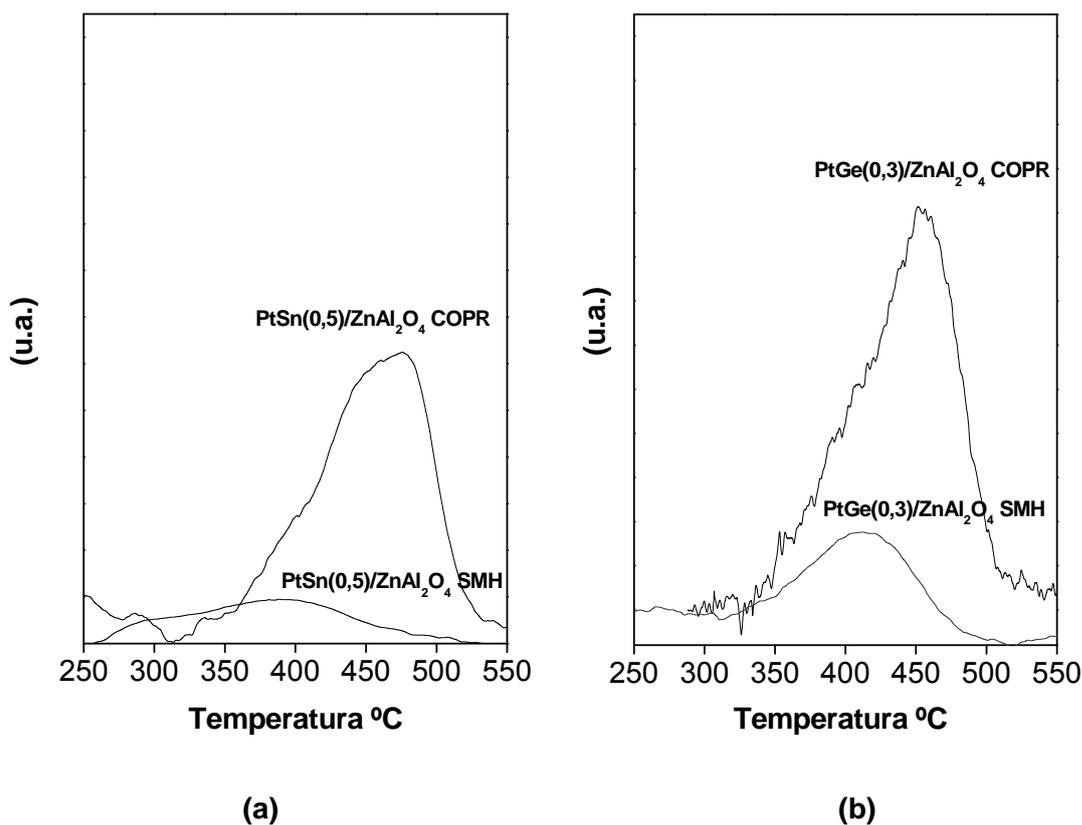
A continuación se muestran los perfiles de OTP para los catalizadores de Ptsoportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR luego de terminada la reacción de deshidrogenación de n-decano. (Figura VI.6).



**Figura VI.6.** Perfiles de OTP para los monometálicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR luego de terminada la reacción de deshidrogenación de n-decano.

En la Figura VI.6 se aprecia claramente el efecto negativo, más marcado que tiene el soporte ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH frente al ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, sobre la cantidad de carbón depositada luego de terminada la reacción de deshidrogenación de n-decano. Recordar que el contenido de carbón depositado sobre el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR es notoriamente superior a aquel depositado sobre el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SMH. Además, es de notar la mayor toxicidad del C en el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SMH, que tal como se dijo, produce poco carbón respecto al soportado sobre la espinela COPR. En efecto, los OTP muestran una claramente mayor deposición a baja temperatura en el Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SMH, lo cual es indicativo de que una importante fracción de C se depositaría sobre el metal. En contraposición el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR muestra que la deposición del carbón afecta primordialmente al soporte.

A continuación, en la Figura VI.7 se muestran los perfiles de OTP para los catalizadores PtSn (a) y PtGe (b) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR luego de terminada la reacción de deshidrogenación de n-butano.



**Figura VI.7.** Perfiles de OTP para los catalizadores PtSn (a) y PtGe (b) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR luego de terminada la reacción de deshidrogenación de n-butano.

En la Figura VI.7 a se muestra el perfil de OTP de los catalizadores PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH donde primeramente se aprecia no solo el efecto del soporte sino también el efecto positivo de la adición del segundo metal. Puede

apreciarse para PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR un pico ancho desde 310-550°C que corresponde al coque depositado tanto sobre la función metálica (en menor proporción) como depositado, primordialmente, sobre el soporte [25-28]. Mientras que para el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, se observa muy poca cantidad de carbón depositada aunque parece afectar más a la fase metálica y su efecto tóxico es pequeño.

En la figura VI. 7 b se muestran el perfil de OTP para el catalizador PtGe/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR y puede observarse un pico con un máximo en 470° C que se atribuye al coque depositado en su mayoría sobre el soporte [25-28], que a su vez muestra una alta deposición de carbón. En el caso del catalizador PtGe/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH se observó un pico ancho y pequeño que empieza a baja temperatura. El perfil de OTP parece indicar que existe una considerable cantidad de carbón que se depositaría sobre el metal, con alta toxicidad y el resto lo haría sobre el soporte. **En el caso del catalizador preparado sobre la espinela SMH la cantidad de carbón depositada es notoriamente menor al del preparado sobre la espinela COPR pero la caída de actividad del primero es superior a la del segundo, lo cual habla de una alta toxicidad del C depositado sobre PtGe/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.**

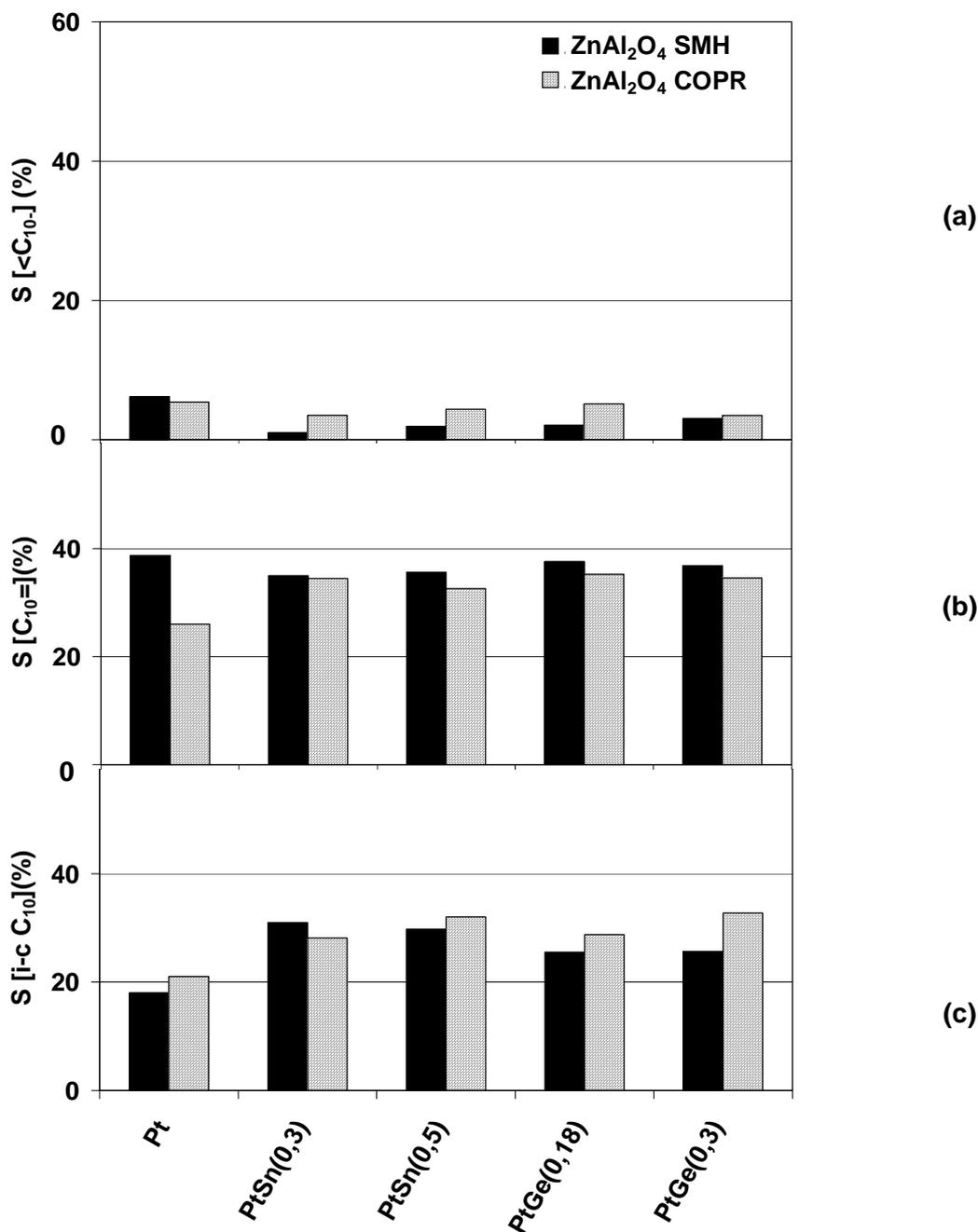
Los catalizadores de PtSn soportados sobre ambas espinelas tuvieron baja caída de actividad, más aún para el preparado sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, coincidente con la baja deposición de carbón. Cuando se trata de catalizadores de PtGe la pérdida de actividad es superior a los de PtSn y ello podría deberse a que el carbón depositado en la fase metálica tenga una mayor toxicidad. Esto indicaría que el soporte y la naturaleza del segundo metal tienen un efecto indirecto sobre la toxicidad o grado de polimerización del coque.

Por otro lado, la figura VI.8 a, b y c resume los resultados obtenidos de selectividad promedio en el tiempo de reacción a [ $< C_{10}$ ], a [ $C_{10=}$ ] y a [ $i-c C_{10}$ ] en la deshidrogenación de n-decano para los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. Es posible presentar estos valores de selectividad promedio en el tiempo de reacción ya que varían muy poco a lo largo del tiempo de reacción.

Como puede observarse en la Figura VI.8 a, se muestran los resultados obtenidos de selectividad a [ $< C_{10}$ ] promedio en el tiempo de reacción de la deshidrogenación de n-decano para los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

Estas parafinas más livianas producidas por reacciones de ruptura de enlaces C-C pueden obtenerse por dos vías: ácida (craqueo de olefinas producidas por deshidrogenación en la fase metálica) o metálica (hidrogenólisis) [21-23], ambas reacciones son muy lentas. Las olefinas sufren las reacciones de craqueo e isomerización de una forma más rápida que las parafinas lineales. Por otro lado, debido a las características neutras de este soporte,

desde el punto de vista ácido-base, hay una baja participación del soporte en las reacciones de craqueo.



**Figura VI.8.** Resultados obtenidos de selectividad promedio a [ $< C_{10}$ ] (a), [ $C_{10}=\text{]$  (b) y [ $i\text{-}c C_{10}$ ] (c) en la deshidrogenación de n-decano para los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH y ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR.

Es de remarcar que ambos catalizadores monometálicos dieron una selectividad a [ $< C_{10}$ ] prácticamente igual, lo cual esta en concordancia con la capacidad hidrogenolítica de los mismos, que fue prácticamente la misma y muy pequeña y la diferencia de la acidez del

soporte (muy bajas para ambos soportes) no parecería jugar un papel importante en esta reacción.

Además, tanto el agregado de Sn o Ge al catalizador monometálico correspondiente reduce la selectividad a [ $< C_{10}$ ] aunque este efecto es levemente más notorio para los catalizadores soportados sobre la espinela obtenida por SMH. También es de notar que los catalizadores de PtSn son algo menos selectivos a  $< C_{10}$  que los catalizadores de PtGe, principalmente para la serie SMH. Asimismo en el caso de la serie SMH, las diferencias entre selectividades a [ $< C_{10}$ ] entre los catalizadores de PtSn y PtGe son menores.

Por lo tanto es coherente que los catalizadores monometálicos den más selectividad a productos livianos que los catalizadores bimetalicos, como así también que los catalizadores bimetalicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH den menos productos de  $< C_{10}$  que los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR (debido a una pequeña diferencia en la acidez). En efecto, la levemente mayor acidez del ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR respecto del otro aluminato podría favorecer algo (en muy baja proporción) esta reacción de degradación, lo que explicaría la ligeramente mayor selectividad promedio a [ $< C_{10}$ ] en los catalizadores bimetalicos basados en ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR respecto a los preparados con ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. Asimismo el agregado del segundo metal tiene un cierto efecto envenenante de la acidez del soporte [3, 23, 29] lo cual hace que los catalizadores bimetalicos tengan en general menor capacidad de degradación de la parafina de partida.

La otra vía de degradación es la hidrogenólisis metálica [21-23], pero debido a la adición del Sn o Ge se modifica la fase metálica por efectos geométricos y electrónicos [3, 23, 25], reduciendo la concentración de los ensambles de Pt, necesarios para la reacción. Es así como en los catalizadores bimetalicos se observó una baja actividad hidrogenolítica.

Del mismo modo, las selectividades promedio en el tiempo de reacción a otras monoolefinas (excepto la  $\alpha$ -monoolefina), diolefinas, dienos, trienos, etc; [ $C_{10=}$ ] se muestran en la Figura V.8 b. Estas reacciones son muy rápidas y se llevan a cabo sobre los sitios metálicos.

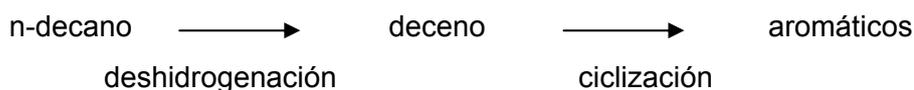
Es de observar que el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH presentó una selectividad a [ $C_{10=}$ ] mayor que con el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, lo cual en parte puede deberse a la menor acidez del soporte. De igual forma, fue posible observar que tanto el agregado de Sn o Ge al catalizador monometálico Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH o Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR no modifican en una magnitud importante la selectividad a [ $C_{10=}$ ]. Es de destacar además que, en general, tanto para los catalizadores monometálicos como bimetalicos, aquellos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH fueron más selectivos que los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. Es de notar también que para los catalizadores bimetalicos la selectividad a [ $C_{10=}$ ] es poco influenciada por la variación de la carga del segundo metal.

Luego, los catalizadores de PtGe fueron ligeramente más selectivos que los de PtSn, no obstante las diferencias fueron mínimas, cualquiera sea el soporte usado.

También se estudiaron las selectividades promedio en el tiempo de la reacción a cadenas no lineales (este grupo incluye: cadenas ramificadas, isoparafinas, isoolefinas, productos de ciclización, aromáticos, alquil aromáticos, etc.), [i-c C<sub>10</sub>] que se muestran en la Figura V.8 c.

En lo concerniente a la reacción de aromatización (deshidrociclización de parafinas) es una reacción lenta y sensible a la estructura [21] y debe tenerse presente que la misma puede llevarse a cabo a través de un mecanismo bifuncional, donde las olefinas producida sobre el metal migran a la función ácida para su ciclización. Esta reacción es promovida por la acción simultánea de los dos tipos de sitios catalíticos del catalizador, pero por ser una reacción más fácil que la hidrogenólisis (llevada a cabo sobre sitios metálicos), se produce un desplazamiento hacia la formación de productos secundarios como son los aromáticos.

El mecanismo de deshidrogenación consecutiva primeramente sobre los sitios metálicos y luego sobre los ácidos se puede representar de acuerdo al siguiente esquema:



Aquí también se engloban los productos de isomerización (cadenas no normales o ramificadas) que surgen de la isomerización esquelética de parafinas, las cuales se llevan a cabo sobre los sitios ácidos del soporte y en menor medida sobre el metal y es una reacción rápida en cuanto a su cinética.

Es de remarcar que en las selectividades promedio a [i-c C<sub>10</sub>] el catalizador monometálico Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH resulto ser ligeramente menos selectivo a estos productos que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, favorecido por la menor acidez del soporte.

La selectividad a [i-c C<sub>10</sub>] para todos los catalizadores bimetálicos es mayor que para los catalizadores monometálicos, cualquiera sea el soporte, ya que estos últimos tendrían mayor acidez y mayor capacidad de hidrogenólisis. Entonces el efecto que surge del agregado del segundo metal es al revés de lo esperado, y ello puede deberse a que los valores promedios de selectividades fueron calculados después de los diez minutos de iniciada la reacción, lapso en el cual tiene una importante incidencia la deposición de carbón en el catalizador monometálico (tanto sobre el metal como el soporte) que inhibiría mucho la formación de n-olefinas (por bloqueo que ejerce el carbón) y los procesos de isomerización y ciclización que serían inhibidos por el carbón depositado sobre el soporte.

En general los catalizadores (mono y bimetálicos) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fueron mas selectivos a [i-c C<sub>10</sub>] que los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. Además, al agregar Sn o Ge al catalizador monometálico puede favorecerse la reacción de producción de

monoolefinas que se desorberían inmediatamente para que parcialmente se aromaticen en la fase ácida. En cambio en los catalizadores monometálicos a los 10 min de iniciada la reacción se produce una alta deposición de carbón que afecta los sitios deshidrogenantes y puede además producirse mayor cantidad de diolefinas las cuales pueden luego polimerizarse dando mayor carbón y desfavorecer la actividad aromatizante, lo cual trae aparejado menor formación de olefinas y menor capacidad aromatizante que los catalizadores bimetalicos.

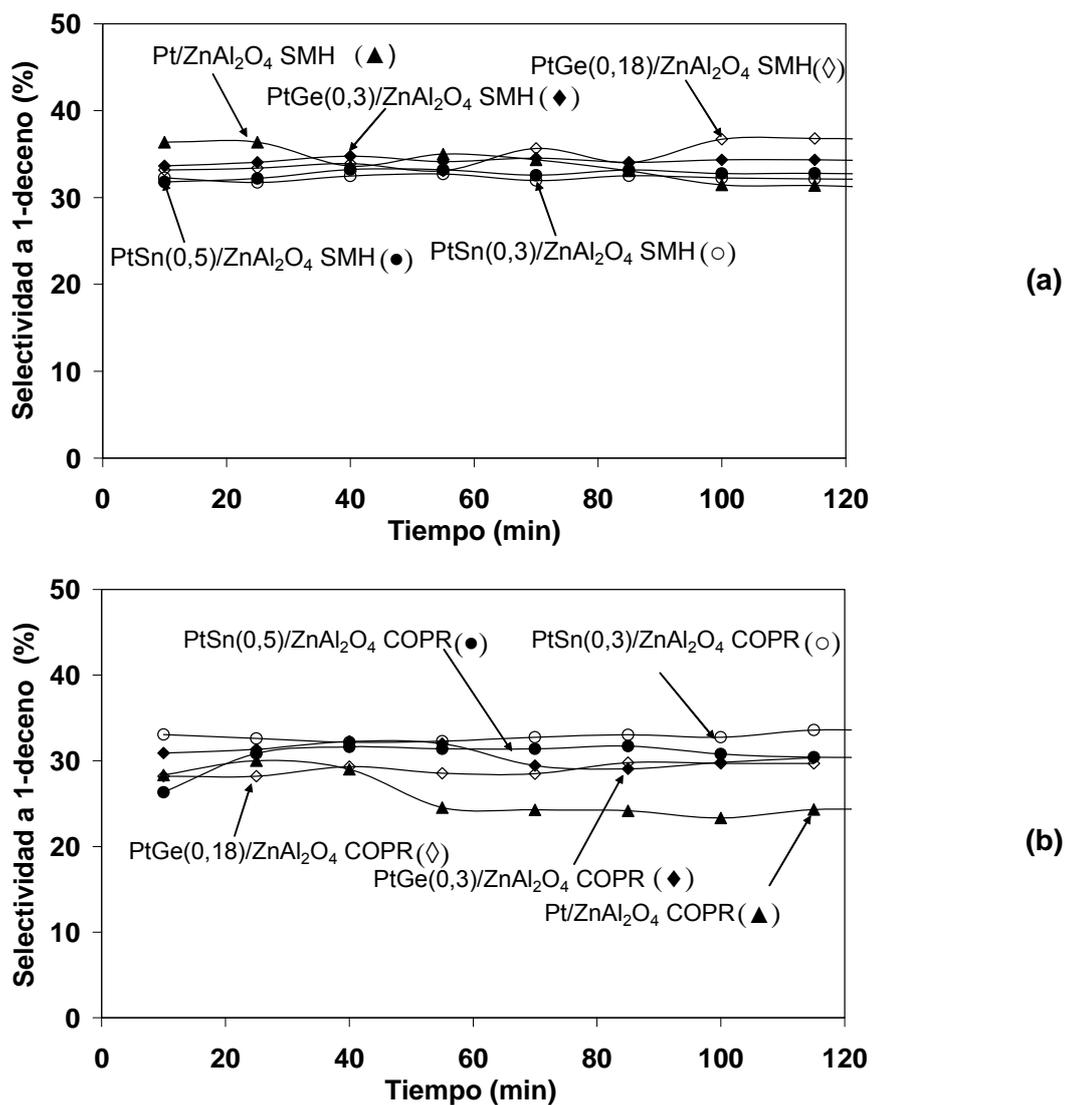
Finalmente, las selectividades a 1-deceno en función del tiempo de reacción para los catalizadores mono y bimetalicos se muestran en la Figura VI.9 a y b.

Los catalizadores bimetalicos resultaron ser más selectivos que los monometálicos cualquiera sea el soporte. Al mismo tiempo, el catalizador Pt/ $ZnAl_2O_4$  SMH fue más selectivo a 1-deceno que el soportado sobre  $ZnAl_2O_4$  COPR. El Pt/ $ZnAl_2O_4$  COPR mostró una selectividad inicial elevada, la que luego fue cayendo a lo largo de la reacción.

Además hay que indicar que según la Figura VI.3 (conversión) los niveles de conversión de los catalizadores monometálicos, aún al inicio de la reacción son muy bajos comparados con los bimetalicos y ello se debe tal como se ha demostrado a la mayor deposición de C que sufren los catalizadores monometálicos al inicio de la reacción, en contraposición a lo que ocurre con los sistemas bimetalicos donde la deposición inicial de carbón es prácticamente despreciable.

Por otra parte, se observó que las selectividades a las olefinas prácticamente no cambian a través del tiempo de reacción en los catalizadores bimetalicos ensayados. Pudo observarse también que tanto el agregado de Sn o Ge al Pt incrementa la selectividad a 1-deceno respecto al monometálico correspondiente, preferentemente en los catalizadores preparados sobre el soporte obtenido por SMH.

***En general los catalizadores bimetalicos soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  SMH resultaron ser ligeramente más selectivos a 1-deceno que los soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  COPR debido a las características del soporte desde el punto de vista ácido base que beneficiaron esta reacción.***



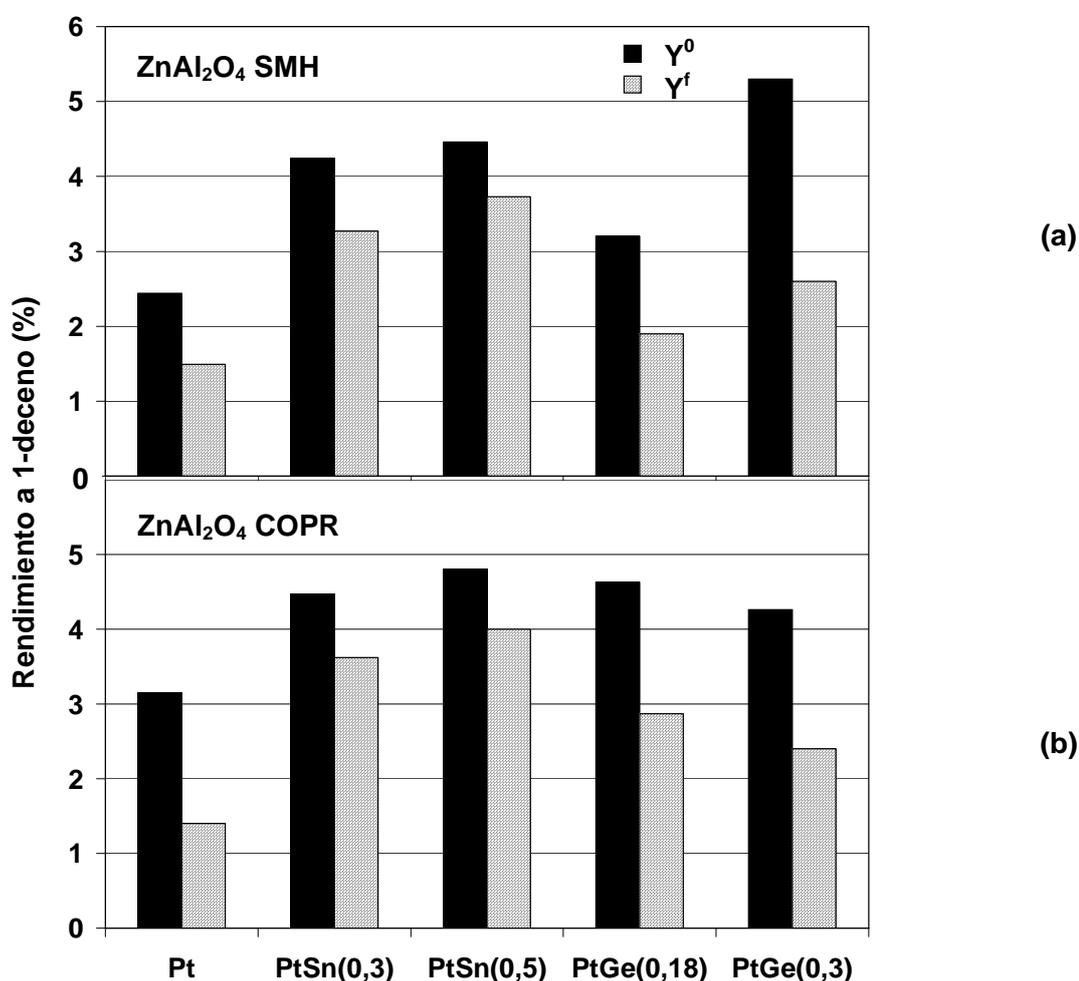
**Figura VI.9.** Selectividad a 1-deceno en función del tiempo de reacción para los catalizadores mono y bimetalicos: PtSn (0,3 y 0,5%) y PtGe (0,18 y 0,3%) soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizada por los métodos SMH (a) y COPR (b).

En cuanto a los catalizadores bimetalicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, los de PtSn mostraron una selectividad mayor a la de los catalizadores de PtGe. Además la selectividad a 1-deceno aumentó al reducirse la concentración de Sn.

En cuanto a los catalizadores bimetalicos soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, los catalizadores de PtGe fueron ligeramente más selectivos (pero en muy poca extensión) que los catalizadores de PtSn. En los catalizadores PtGe/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, al aumentar la concentración del segundo metal disminuyó la selectividad a 1-deceno del mismo modo que ocurrió con la selectividad a [C<sub>10</sub>=]. Mientras que la selectividad a 1-deceno en los catalizadores PtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH prácticamente no se modificó al incrementar la concentración de Sn.

Como se mencionó, el Pt se modifica por adición del Sn o Ge y conduciría a una interacción débil de las olefinas ya que afecta la interacción olefina-Pt. El segundo metal inhibe la deshidrogenación consecutiva de la monoolefina. Estos resultados indicarían que con la adición de un promotor como el Sn o Ge, el tamaño de los ensambles son tales que inhiben la adsorción parcial de olefinas que daría lugar al segundo paso de deshidrogenación a dienos. Esto puede ser atribuido a la dilución, bloqueo o efectos de formación de aleaciones como se vio en el capítulo V.

Se puede observar en la Figura VI. 10 a y b los rendimientos iniciales y finales a 1-deceno en función del tiempo de reacción de los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  COPR y sobre  $ZnAl_2O_4$  SMH respectivamente.



**Figura IX.10.** Rendimiento iniciales ( $Y^0$ ) y finales ( $Y^f$ ) para los catalizadores monometálicos y bimetalicos de PtSn (0,3 y 0,5%) y PtGe (0,18 y 0,3%) soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  SMH (a) y  $ZnAl_2O_4$  COPR (b).

\*  $Y^0$ : tomado a los 10 min de reacción y  $Y^f$ : tomado a los 120 min de reacción definido en el Item IX.3.

En dichas figuras es posible observar que el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR tuvo un mayor rendimiento inicial y pero el rendimiento final fue comparable con el del catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH aunque con mayor desactivación.

Los catalizadores bimetalicos mostraron rendimientos superiores a los monometalicos cualquiera sea el soporte. Por otro lado, los catalizadores de PtGe tuvieron mayor rendimiento cuando estuvieron soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR lo cual podría ser atribuido a la mayor conversión de estos catalizadores. **Además el rendimiento a 1-decano para los catalizadores de PtSn soportados sobre ambas espinelas fue superior a los de PtGe.**

En cuanto al efecto del contenido del segundo metal se pudo observar que, cualquiera sea el soporte, hay un efecto positivo del aumento de la carga metálica sobre el rendimiento.

**El PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH tuvo un rendimiento a 1-decano bastante similar que PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, sin embargo el primer catalizador resultó ser más estable en el tiempo y sufrió menor desactivación, por lo cual resulta ser una buena formulación catalítica.**

**Resumiendo:**

**PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SMH>PtSn(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SMH>PtGe(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>SMH>PtGe(0,18)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH > Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH**

**PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>COPR>PtSn(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>COPR>PtGe(0,18)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>COPR>PtGe(0,3)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR > Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR**

El mayor rendimiento inicial y final en los catalizadores de PtSn/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR, se debe a la acción promotora del Sn que no solo inhibe reacciones laterales sino que también produce modificaciones electrónicas y geométricas entre el Pt y Sn. Cambia la longitud del enlace entre los hidrocarburos quimisorbidos y los átomos de Pt superficial debido a la transferencia de electrones del Sn al Pt (efecto electrónico) y además disminuye el tamaño de los ensambles del Pt debido al efecto de dilución del Sn que actúa como “spacer” o bloqueo (efecto geométricos). Este efecto modificaría la fuerza de interacción entre las olefinas y el sitio metálico, haciéndola más débil y conservando los sitios metálicos más libres de precursores de coque. Al respecto podría indicarse que el Ge ejerce igual efecto aunque, al parecer, de una magnitud menor que la del Sn.

#### VI.4. Conclusiones

⇒ El catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR tuvo mejor desempeño catalítico que el Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH aunque con mayor caída de actividad. Del estudio de las selectividades surge que el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH tuvo una selectividad similar a productos de craqueo y ligeramente inferior a cadenas no lineales que Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR pero mayor a 1-deceno y otras monoolefinas, diolefinas y dienos; [C<sub>10</sub>=]. Finalmente, el catalizador Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR tuvo un mayor rendimiento que Pt/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH a expensas de su mayor actividad.

⇒ Los catalizadores bimetalicos fueron más activos que los monometalicos y con menor desactivación. Los catalizadores de PtSn soportados sobre ambas espinelas fueron más activos y tuvieron una menor caída de actividad que los PtGe siendo este efecto más notable cuanto mayor es la cantidad de Sn. Además los catalizadores soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR fueron más activos que los soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. En el caso de los catalizadores PtSn soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH se produjo un mayor efecto estabilizante.

⇒ El agregado de un segundo metal produce un mejor rendimiento ya que aumenta la actividad y la selectividad a 1-deceno. Además, mejora la selectividad a todas las olefinas tanto monoolefinas y/o diolefinas.

⇒ Los catalizadores bimetalicos PtSn soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH tuvieron rendimientos muy similares a los preparados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR aunque los primeros fueron más estables. Por otro lado, los catalizadores PtGe tuvieron mayor rendimiento cuando estuvieron soportados sobre ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR lo cual podría ser atribuido a la mayor conversión de estos catalizadores aunque con gran caída de la actividad. Además el rendimiento a 1-deceno para los catalizadores de PtSn soportados sobre ambas espinelas fue superior a los de PtGe. **En ese caso hubo un efecto positivo del aumento de la carga metálica sobre el rendimiento.**

⇒ **El PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH resulta ser una buena formulación catalítica ya que produjo el mayor rendimiento a 1-deceno y en forma más estable en el tiempo y con menor desactivación.**



## VI.5. Bibliografía.

- [1] UOP PACOL DEHYDROGENATION PROCESS, Peter R. Pujadó, UOP LLC Des Plaines, Illinois. Copyright © 2004, 1997, 1986 by The McGraw-Hill Companies, Inc., McGraw-Hill.
- [2] A. K. Kocal, B. V. Vora & T. Imai. Applied Catalysis A: General 221 (2001) 295-301.
- [3] A. A. Castro. Catalysis Letters 22, (1993)123-133.
- [4] N.M. Podkletnova, S.B. Kogan, G.B. Bursian. Neftekhimiya, 60, (9), (1987), 2028
- [5] G D.T. Gokak.; A.G. Basrur; D. Rajeswar; G.S. Rao & K.R. Krishnamurthy. React. Kinet. Catal. Lett. 59 (2), 315-323, (1996).
- [6] D. Sterligov and G.V. Isagulyants. Petrol Chem., U.R.S.S., (20), 3, (1980) 134-140
- [7] B. Kogan, N.M. Podletnova, O. M. Oranskaya, I.V. Semenskaya and N.R. Bursian. Kinet. and Katal. 22,(3), (1981), 663-667.
- [8] G. García Cortez, S.R. de Miguel, O.A. Scelza & A.A.Castro. (1992) Actas de XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia. Vol 1. 379-382
- [9] G. Padmavathi; K.K. Chaudhuri; D. Rajeshwer, G. Sreenivasa Rao; K.R. Krishnamurthy; P.C Trivedi.; K.K. Hathi & N. Subramanyam. Chem. Eng. Science 60, (2005) 4119-4129.
- [10] D. Sanfilippo and I. Miracca. Cat. Today 11 (2006) 133-139.
- [11] G.J. Antos and A. Arlington UOP Inc. (des Plaines, IL) United States Patent: 4079097 (1978).
- [12] G.J. Antos and I. Barlett UOP Inc. (des Plaines, IL) United States Patent: 4210769 (1980)
- [13] R. Mc Geminis, L. Drehman, E. Pitzer Philip (Petroleum company) United States Patent: 450223 (1985)
- [14] G.J. Antos and I. Barlett UOP Inc. (des Plaines, IL) United States Patent: 4243558 (1981)
- [15] G. Hayes and I. Palatine UOP Inc. (des Plaines, IL) United States Patent: 4083883 (1978)
- [16] G.J. Antos and I. Barlett UOP Inc. (des Plaines, IL) United States Patent: 4235755 (1980)
- [17] T. Imai, M Prospect and I Hung UOP Inc. (des Plaines, IL) United States Patent: 4506035 (1985)
- [18] M.E. Olbrich and J.H. Kolts, presented at the AIChE Spring National Meeting, New Orleans, Louisiana, April 16-10 (1980).

- [19] R.J. Rennard and J. Freel. *J. Catal.*, 98 (1986) 235.
- [20] G. Aguilar Rios, M.A. Valenzuela, H. Armendariz, J. M. Dominguez, D.R. Acosta and I. Schifter. *Appl. Catal. A: General*, 90 (1992) 94.
- [21] J. M. Parera, N. S. Fígoli, G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera (Ed.), *Catalytic Naptha Reforming: Science and Tecnology*. New York: Marcel Dekker Inc (1995).
- [22] M. Bhasin, J. McCain, B. Bora, T. Imai and P. Pujadó. *Appl. Catal.* 221 (2001)397-419.
- [23] G. García Cortéz. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, INCAPE-FIQ-UNL, Argentina (1992).
- [24] de Miguel, A.A. Castro, O. Scelza, J.L. García Fierro ang Javier Soria, *Catal. Lett.*, 36 (1996) 201-206
- [25] J. Barbier, P. Marecot, N. Martin, L. Ellassal, R. Laurel, "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elseiver Publ. Co., Amsterdam, 1980, p. 53.
- [26] F. Carusso, E. L. Joblonski, J. M. Grau, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 61 (1989) 195.
- [27] B. B. Zharkov, L. B. Galperin, V. L. Medzkinskii, L. Boutochnikova, A. N. Frasilnikov, I. D. Yukova, *React. Kinet. Catal. Lett.* 32 (1986) 457.
- [28] J. Barbier, E. J. Churin, J. M. Parera, J. Rivieri. *React. Kinet. Catal. Lett.* 29 (1985) 323.
- [29] I. Coletto, R. Roldán, C. Jiménez Sanchidrián, J. P. Gómez and F. Romero Salguero.

**Capítulo VII**

**SOPORTES PREPARADOS POR COATING**

---

## VII.1. Introducción

El creciente interés hacia la utilización de catalizadores preparados por "coating" se ha volcado principalmente a la preparación de catalizadores estructurados, que ha ganado importancia en los últimos años [1]. Este atractivo es debido a las ventajas que brindan en los procesos químicos: mejora en la transferencia de masa y de calor [2]. Al mismo tiempo, los procesos catalíticos a alta temperatura presenta numerosas aplicaciones industriales, y persigue objetivos tales como incrementar la eficiencia energética, mejorar la recuperación de calor [3], entre otros.

Varios métodos pueden ser usados para depositar un catalizador sobre una superficie de un soporte dependiendo de las propiedades de la superficie y de las características del catalizador que ha de ser depositado. Estos soportes están diseñados para proporcionar una adecuada resistencia mecánica, baja caída de presión con altas velocidades de flujo en condiciones normales de operación del catalizador y bajo coeficiente de dilatación [3,4]. Al mismo tiempo los recubrimientos deben ser estables y poseer la mayor superficie específica posible [5,6]. El principal problema de los recubrimientos es mantener una elevada área superficial, apropiada distribución del tamaño de poros y una firme cohesión al soporte a elevada temperatura [7].

De acuerdo a la literatura se han encontrado diferentes métodos para la producción de "coatings"<sup>1</sup>. Como se señaló en el capítulo I, la industria de coating cerámicos utiliza varias técnicas de deposición que incluyen: "washcoating"<sup>2</sup> [8-11], "dip coating", [6,9-15], "spraying" [8], plasma "spraying" [11,16], granulación [17], deposición sin electrodos [18], recubrimientos basadas en polímeros [19], deposición de vapores físicos (PVD) y químicos (CVD) [9], etc.

El desarrollo de nuevos métodos de deposición tiene por objetivo mejorar la performance del "coating", pero se presentan problemas tales como el alto costo de los equipos, la complejidad del proceso y la dificultad en el control. Como resultado de esto, el costo del producto es mucho mayor que el de aquellos soportes no cubiertos.

Todos los métodos persiguen el mismo objetivo, obtener una delgada capa uniforme, con resistencia térmica y mecánica, libre de grietas, que no se desprenda ni se descascare y que permita mantener la integridad y durabilidad del sistema sustrato<sup>3</sup>/*"coating"* bajo

---

<sup>1</sup> Coating: capa, recubrimiento o material a depositar que va a formar la capa.

<sup>2</sup> Washcoating: acción de depositar las capas, puede realizarse a través de distintos métodos. A veces se usa como equivalente de dip-coating.

<sup>3</sup> Sustrato: nombre general que se le da al soporte, matriz, estructura donde se deposita la capa.

condiciones de operación severas. Al mismo tiempo se busca que la técnica a utilizar sea reproducible y lo más simple posible.

Como se mencionó anteriormente, existen diferentes procedimientos para depositar una capa o catalizador sobre superficies estructuradas, Meille [9] propone clasificarlos en métodos físicos tal como PVD o químicos (sol-gel, CVD, síntesis directa, etc.). A continuación se describen brevemente las metodologías de “coating” según como se disperse la fase, en forma líquida, gaseosa, etc. (Tabla VII.1)

Las metodologías antes mencionadas pueden ir acompañadas de pretratamientos de los soportes inertes a cubrir, el cual resulta muy conveniente ya que permite modificar la textura, área específica y/o acidez, etc. [13] del soporte inerte con el fin de incrementar la adherencia de la capa y así el tiempo de vida útil del catalizador estructurado. Existen diversos pretratamientos los cuales podemos mencionar: oxidación anódica, oxidación térmica o los tratamientos químicos (con ácidos inorgánicos (HCl, HNO<sub>3</sub>, HF) u orgánicos (fórmico, cítrico, acético, oxálico y EDTA), bases, etc..) [9,10,12,13].

De acuerdo a la bibliografía puede decirse que las metodologías usadas para soportes estructurados cubiertos con alúmina son raramente reportadas, especialmente si la geometría del soporte es esférica. Según la escasa literatura existente, las capas de  $\gamma$ -alúmina se puede depositar sobre diferentes materiales estructurados que presentan diferentes formas y distintos tipos de estructuración (micro y macroscópica) [9].

***En el presente desarrollo de tesis se sintetizaron soportes que contienen capas delgadas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (del orden de los 10-20 micrones) depositadas sobre las esferas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de muy baja porosidad y núcleos cerámicos no porosos por el método por inmersión o dip-coating y al mismo tiempo utiliza un gel como material de coating.***

La técnica de dip-coating consiste en que el soporte se sumerge en un recipiente con el líquido de impregnación o material de coating, con el objetivo de obtener un cubrimiento uniforme y un espesor de película reproducible y predecible. Los soportes deben ser sumergidos lentamente para permitir que el material del “coating” desplace el aire que rodea los componentes y debe permanecer inmerso en una solución, dispersión o gel hasta que el burbujeo haya cesado y luego se extrae [20]. Este método es ampliamente usado para depositar los materiales ya que permite obtener capas uniformes sobre soportes inertes estructurados complejos. Luego, el film húmedo depositado, se seca y calcina y se transforma en un sólido adherido al soporte. Este método fue desarrollado para preparar catalizadores estructurados y monolíticos que se aplican en procesos catalíticos del medio ambiente como la purificación de gases de “exhaust” de los automóviles (“honeycomb”) y en áreas tales como la producción de energía y el control de la contaminación [4, 5].

Tabla VII.1. Métodos de coating.

	Tipos	Características
<p><b>Métodos de coating basados en fase líquida</b></p>	<p>➤ Suspensión</p>	<p>Basado en la dispersión de un material final (soporte catalítico o catalizador mismo). A veces implica algunos pasos de gelificación. Polvos (soporte catalítico o catalizador mismo), ácidos, binders y agua (u otro solvente) son ingredientes estándares.</p> <p>Ej. <math>\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math> y Pd/óxido sobre cerámicos monolíticos.</p>
	<p>➤ Deposición sol-gel</p>	<p>El punto de partida es una solución (o dispersión coloidal) de un precursor químico del material a depositar. Importante: El tiempo de gelación del sol (peptización) dependiendo de la concentración del sol y del tamaño del objeto a cubrir. Permite obtener una fina capa pero expuesta a quebraduras.</p> <p>Ej. <math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math> depositada sobre espumas de FeCrAl, placas de vidrio, cerámicos monolíticos, tubos de <math>\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, fibras de FeCrAl, tubos, microreactores de acero inoxidable.</p>
	<p>➤ Método híbrido entre suspensión y sol-gel</p>	<p>No difiere mucho del método de suspensión. Un sol actúa como binder pero también participa en las propiedades químicas y texturales de la capa final depositada.</p> <p>Ej. <math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math> y otros óxidos depositado sobre sobre mallas de FeCrAl</p> <p><math>\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3</math> y Pd/óxido depositado sobre cerámicos monolíticos.</p>
	<p>➤ Deposición sobre objetos estructurados de suspensión, sol-gel o métodos híbridos</p>	<p>La suspensión y el sol-gel son aplicados a objetos estructurados mediante dip-coating (se sumerge la estructura en un slurry). Una alternativa del dip-coating es spray coating (se aplica un spray de polvo suspendido).</p>
	<p>➤ Deposición electroforética</p>	<p>Es un proceso coloidal donde se aplica un campo de corriente eléctrica continua a través de una suspensión estable de partículas cargadas que son atraídas por un electrodo cargado opuestamente.</p> <p>Ej. <math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math> depositada sobre láminas microestructuradas de acero inoxidable.</p>

	<p>➤ Deposición electroquímica electroless plating y</p>	<p>Usa soluciones iónicas. La electrodeposición o electroplating producen un coating, generalmente metálico sobre una superficie por acción de corriente eléctrica. Se coloca una carga negativa sobre el objeto a ser cubierto (cátodo) y se sumerge en una solución que contiene sales del metal a depositar (iones metálicos cargados positivamente alcanzan el objeto, que provee los electrones y se reducen a la forma metálica).</p> <p>Ej. Cu-Zn sobre platos de Al.</p>
	<p>➤ Impregnación</p>	<p>La deposición del soporte catalítico o precursor catalítico sobre objetos estructurados se puede realizar por impregnación en el caso de estructuras cerámicas macroporosas.</p> <p>Ej. Rh sobre monolitos FeCrAl o espumas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</p>
<p><b>Otros</b></p>	<p>➤ Deposición física de vapor (PVD)</p>	<p>Requiere el uso de precursores químicos del material a ser depositado. Puede ser el mismo usado en sol-gel pero no requiere de solvente. Solo el precursor volátil y el objeto estructurado están en la cámara de deposición. Incluye un <i>método mecánico</i> (dispersión catódica: se genera un plasma entre la superficie a cubrir y un blanco hecho del material a depositar) y <i>métodos térmicos</i> (evaporación y evaporación de un haz de electrones, deposición laser pulsada (PLD)).</p> <p>Ej. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositada sobre discos de Si.</p> <p>Pt sobre chips o microreactores de Si.</p>
	<p>➤ Deposición de vapor asistida por llama (FADV), Deposición de spray de llama (FSD), Dispersión de plasma de polvo.</p>	<p>FADV: El proceso de deposición puede hacerse a atmósfera abierta sin que requiera una cámara compleja o sistema de vacío como utiliza (CVD o PVD). El precursor químico atomizado del catalizador es quemado en la llama. En un método seco de deposición para el sustrato que es puesto en la zona de combustión a distancia y temperatura controlada. A veces las finas capas se quiebran.</p> <p>Ej. NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositada sobre tubos de acero inoxidable.</p> <p>Au/TiO<sub>2</sub> sobre microreactores de Si.</p>

La literatura indica que esta metodología se utiliza también en materiales de acero inoxidable, los cuales fueron cubiertos con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para protegerlos de la corrosión [9] o para dar resistencia al desgaste en herramientas [21].

Según Valentini [22, 23], las variables importantes para la deposición a través del método dip-coating son las velocidades de inmersión y extracción del soporte y la viscosidad del material impregnante. Las velocidades de inmersión y extracción dependen del tamaño y de la geometría del soporte empleado. Además el espesor de los “coatings” que se aplican depende de la viscosidad del medio, las velocidades de inmersión y extracción, el tiempo de secado, entre otros.

Como ejemplos de aplicación de esta técnica se pueden citar trabajos que describen la deposición de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre soportes como  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , aluminio y/o aleaciones FeCrAl [22, 23] y sobre soportes metálicos de FeCrAl [12]. También, Wu et al. [6] estudiaron la deposición de un “coating” de capas de alúmina-titania y alúmina depositada sobre soportes metálicos de FeCrAl mediante la técnica de “plasma spaying” y por “dip-coating”. Asimismo, Motanaro et al. [15] trabajaron en la deposición de “coating” sobre filtros catalíticos para caños de escape de automóviles.

Para depositar el material de la capa se usa un precursor de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a depositar en forma de gel. Tal como se mencionó en el capítulo I, de las metodologías halladas en la bibliografía, el método de sol-gel [24, 25] aparece como una técnica ventajosa, simple, barata y permite el “coating” de geometrías complejas como láminas cerámicas y coatings funcionales de varias geometrías tales como: placas, discos, cilindros, tubos huecos y “honeycombs” [7, 8, 14, 22, 23, 26]. Además este método provee alta pureza, baja temperatura de síntesis y especialmente un control preciso de la composición del mismo. En este método se emplean polvos y materiales precursores líquidos (soles), de esta forma es sencilla la incorporación de otras fases como promotores, estabilizantes, “binders”, etc.. La deposición puede hacerse directamente con el gel; luego se seca y calcina para formar la capa.

Un área superficial elevada de una estructura, es por supuesto beneficiosa, por esto una capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es usada ya que contribuye al incremento del área superficial requerida y a distribuir el metal/es sobre la superficie del soporte. Por esto, la naturaleza de los precursores tiene una influencia fundamental en las características fisicoquímicas de las alúminas de transición preparadas [15]. A fin de lograr una capa final de alúmina, el precursor del gel puede ser:

- Óxido de aluminio hidratado (pseudo bohemita,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  o bohemita  $\text{AlO}(\text{OH})$ ).
- Alcóxidos de aluminio.
- Cloruro de aluminio+aluminio.
- Hidróxido de aluminio.
- Nitrato de Aluminio.

Las alúminas hidratadas (pseudo bohemita  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y gibsita  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) son usadas frecuentemente como precursores de alúmina para la deposición de la capa debido a su gran dispersabilidad en agua [7].

Se utiliza una solución, dispersión coloidal (“slurry coating”) o gel del precursor químico del material a depositar. Un factor importante en la tecnología sol-gel es el tiempo de envejecimiento que permita la gelación del sol o formación del gel [9,21]. Por otro lado las partículas coloidales poseen gran energía superficial específica que conduce a una fuerte tendencia de adhesión [9].

Asimismo, la calidad de las capas depositadas es gobernada por las propiedades del gel como son: naturaleza y tamaño de partículas del polvo, naturaleza y concentración de los dispersantes, temperatura del gel, uso de ligantes en el gel y deposición de una primera capa sobre el material [27]. Al mismo tiempo se encontró que las principales variables relacionadas con la preparación influyen en la masa específica de la capa depositada y su adherencia [9,10].

El tiempo de envejecimiento del gel puede variar desde unos pocos minutos hasta semanas dependiendo de su concentración y del tamaño característico del objeto a cubrir. Las condiciones de formación del gel deben ser elegidas a fin de obtener oligómeros con el grado de entrecruzamiento deseado que permite depositar un capa fina que no se rompa o descascare.

Valentín [22, 23] y Agrafiotis et al. [7] encontraron que era importante además, realizar deposiciones múltiples (Múltiples capas) y de este modo aumentar el espesor de la capa depositada pero manteniendo una buena adherencia de la misma.

## **VII.2. Desarrollo de los soportes preparados por coating.**

Luego de una intensa búsqueda bibliográfica, se propusieron una serie de pasos a fin de desarrollar dichos soportes preparados por coating que consisten de las siguientes etapas:

- 1) Elección y acondicionamiento de soportes inertes y no porosos:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial CERALOX y un núcleo cerámico comercial.
- 2) Acondicionamiento de los soportes.
  - a. Tratamiento térmico del soporte.
  - b. Tratamiento del soporte con diferentes ácidos.
- 3) Preparación del gel de bohemita.
- 4) Deposición del “coating” de bohemita.
- 5) Tratamientos térmicos a fin de transformar la bohemita en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### **VII.2.1. Soportes a utilizar: $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial CERALOX y un núcleo cerámico comercial.**

Esta etapa consistió en la selección de los soportes inertes y de baja área más adecuados para efectuar el “coating” de una capa de una alúmina porosa, la cual a su vez va a cumplir el papel de soporte de catalizadores metálicos utilizados para procesos de deshidrogenación de parafinas de bajo y alto peso molecular. Se decidió trabajar con dos tipos de soportes esféricos:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial CERALOX no porosa y un núcleo cerámico comercial (NC). La  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A) es un óxido de baja porosidad y anhidro que se lo utiliza por su resistencia mecánica.

#### **VII.2.1.1. Caracterización de los soportes elegidos.**

##### **VII.2.1.1.1. Determinación de propiedades físicas y texturales de los soportes $\alpha$ -alúmina y núcleo cerámico.**

Para la determinación de superficie específica y volumen de poros se utilizó la metodología descrita en el capítulo III.

En la Tabla VII.2 se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de superficie específica, volumen y diámetro de poros de la  $\alpha$ -alúmina y del núcleo cerámico usados como soportes para la preparación de catalizadores. Además se informan datos de densidad y radio medio de los soportes esféricos.

En dicha tabla se observa que ambos materiales presentan en general una área superficial muy baja, notándose que las esferas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son más pequeñas en tamaño que el núcleo cerámico pero con área BET un poco mayor y poros más grandes.

**Tabla VII.2.** Densidad ( $\delta$ ), radio medio (r medio) de partículas, superficie específica (Área BET), volumen y diámetro de poros de soportes

SOPORTE	$\delta$ (g/ml)	r medio (cm)	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cc.g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro (Å)
$\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,83	0,0953	4,70	1,69 E-03	14,4
NC	1,23	0,166	0,48	5,40 E-05	4,57

#### VII.2.1.1.2. Caracterización del soporte núcleo cerámico - Análisis por EDAX.

A fin de realizar la identificación de los elementos químicos en la muestra de núcleo cerámico se realizó un análisis por EDAX según la metodología descrita en el capítulo III. Los elementos químicos identificados y su distribución porcentual en peso (% p/p) se detallan a continuación en la Tabla VII.3. Es de notar que tal análisis fue realizado por la falta de información del fabricante acerca de su composición.

**Tabla VII.3.** Análisis químico cualitativo por EDAX del núcleo cerámico.

ELEMENTO	(% p/p)
Mg	0,9
Al	8,7
Si	31,0
K	3,7
Ca	0,5
Fe	0,9
O	54,3

#### VII.2.1.1.3. Análisis por DRX del núcleo cerámico y $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial.

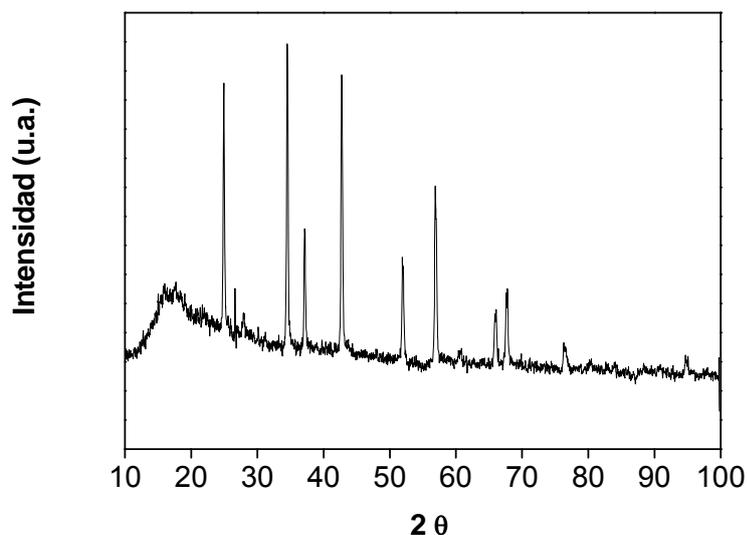
En la Tabla VII.4 se muestran los resultados del análisis por difracción de rayos-X del núcleo cerámico realizado según la metodología descrita en el capítulo III.

**Tabla VII.4.** Análisis por Difracción de Rayos-X del Núcleo Cerámico.

NÚCLEO CERÁMICO			
Nº	Pico	2 $\theta$ (seg)	d (Å)
1	7	26,6	3,35
2	8	20,7	4,28
3	6	26,9	3,31

Analizando los resultados de caracterización del núcleo cerámico por EDAX (Tabla VII.3) y por Difracción de Rayos X (Tabla VII.4), se puede decir que los posibles componentes de este soporte son  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> en forma mayoritaria y MgAl<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> en menor proporción pudiendo estar presente además óxidos de Fe, óxidos de Ca y óxidos de K en pequeñas cantidades.

En el caso de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (CERALOX), los resultados de DRX confirmaron la presencia sólo de esta fase en la muestra de acuerdo a JCPDS File N° 82-1468. (Figura VII.1).



**Figura VII.1:** Análisis de difracción de rayos-X del soporte  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (CERALOX).

## VII.2.2. Acondicionamiento de los soportes.

### VII.2.2.a. Tratamiento térmico.

Se realizó una calcinación de los soportes esféricos en un reactor de cuarzo, en corriente de aire durante 3 horas a 500°C a fin de estabilizar la fase.

**VII.2.2.b. Tratamiento con diferentes ácidos.**

Este tratamiento tuvo como objetivo limpiar la superficie de material libre, la cual impide la deposición de una capa estabilizada en el tiempo. Además con este procedimiento se pretende desarrollar mayor rugosidad de manera de favorecer la deposición, adherencia y estabilidad de la capa. Se llevaron a cabo tratamientos de los soportes, ya sea de las esferas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como del núcleo cerámico, con diferentes ácidos basado en lo reportado en la literatura [13]. En la Tablas VII.5 y VII.6 se detallan las características de los tratamientos con ácidos inorgánicos que se han llevado a cabo utilizando diferentes tiempos de exposición para la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y del núcleo cerámico respectivamente.

Al mismo tiempo que se llevaron a cabo cada uno de los tratamientos ácidos a los soportes esféricos, se realizó un blanco para cada tipo de soporte, utilizando una solución de agua y siguiendo las mismas etapas de lavados y enjuagues en iguales condiciones como se detalla a continuación. A este ensayo realizado a los soportes esféricos se llamó **tratamiento mecánico húmedo o blanco** para verificar la influencia de la agitación y del medio

**Tabla VII.5.** Características y condiciones usadas en los tratamientos ácidos a 25°C de la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Soporte	Tratamiento	Ácido	Concentración	Tiempo de exposición (h)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1	HCl	0,5 N	24
	2	HCl	1 N	24
	3	HCl	2 N	24
	4	HNO <sub>3</sub>	0,5 N	24
	5	HNO <sub>3</sub>	1 N	24
	6	HNO <sub>3</sub>	2 N	24
	7	HF	10 (% p/p)	12
	8	HF	20 (% p/p)	12
	9	HF	40 (% p/p)	12
	10	HF	20 (% p/p)	24
	11	HF	40 (% p/p)	24

**Tabla VII.6.** Características y condiciones usadas en los tratamientos ácidos a 25°C del NC.

Soporte	Tratamiento	Ácido	Concentración	Tiempo de exposición (h)
NC	1	HCl	0,5 N	24
	2	HCl	1 N	24
	3	HCl	2 N	24
	4	HCl	6 N	24
	5	HNO <sub>3</sub>	32,5(% p/p)	24
	6	HNO <sub>3</sub>	65(% p/p)	24
	7	HF	20 (% p/p)	24
	8	HF	40 (% p/p)	24

#### VII.2.2.b.1. Metodología.

Se procedió a realizar la puesta a punto de la técnica de manera de optimizar los tiempos necesarios para cada lavado y enjuague. A continuación se describen las distintas etapas sucesivas del tratamiento ácido:

- Exposición de los núcleos inertes con la solución ácida durante el tiempo correspondiente (ver Tablas VII.5 y VII.6). Las soluciones ácidas fueron agregados en una relación volumen de solución /g de soporte de 1,4 mL/g.

- Lavado de los soportes esféricos inertes: Esta etapa se realizó el lavado de los núcleos inertes (pretratados con diferentes agentes) con agua bi-distilada en un recipiente con agitación magnética (a 250rpm) hasta alcanzar el pH de la misma. Este proceso se repitió por lo menos 5 veces, cada lavado se hizo por 1 hora, cambiando el agua entre lavado y lavado. Luego se dejó en reposo durante 12 h en agua y se repitieron los lavados al día siguiente. Con este procedimiento se logró alcanzar un pH estable, con lo cual se asegura que no quedan trazas de ácido en los núcleos.

- Secado en estufa. El secado se efectuó en estufa durante 12 h a temperatura de 120 °C.

- Calcinación. Esta etapa se lleva a cabo en un reactor de cuarzo a 500°C durante 3 h en corriente de aire. Dicho proceso tiene como finalidad estabilizar la estructura del núcleo inerte.

Como se indicó en el punto anterior, se tomo como referencia un blanco que llamamos **tratamiento mecánico húmedo**, que consistió en la exposición de los núcleos

inertes con agua bidestilada durante el tiempo correspondiente de acuerdo a las tablas VII.6 y VII.7, el lavado de los mismos y se continuó con la misma metodología descrita anteriormente.

### **VII.2.2.b.2. Caracterización de los soportes luego del tratamiento con diferentes ácidos.**

#### **VII.2.2.b.2.1. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)**

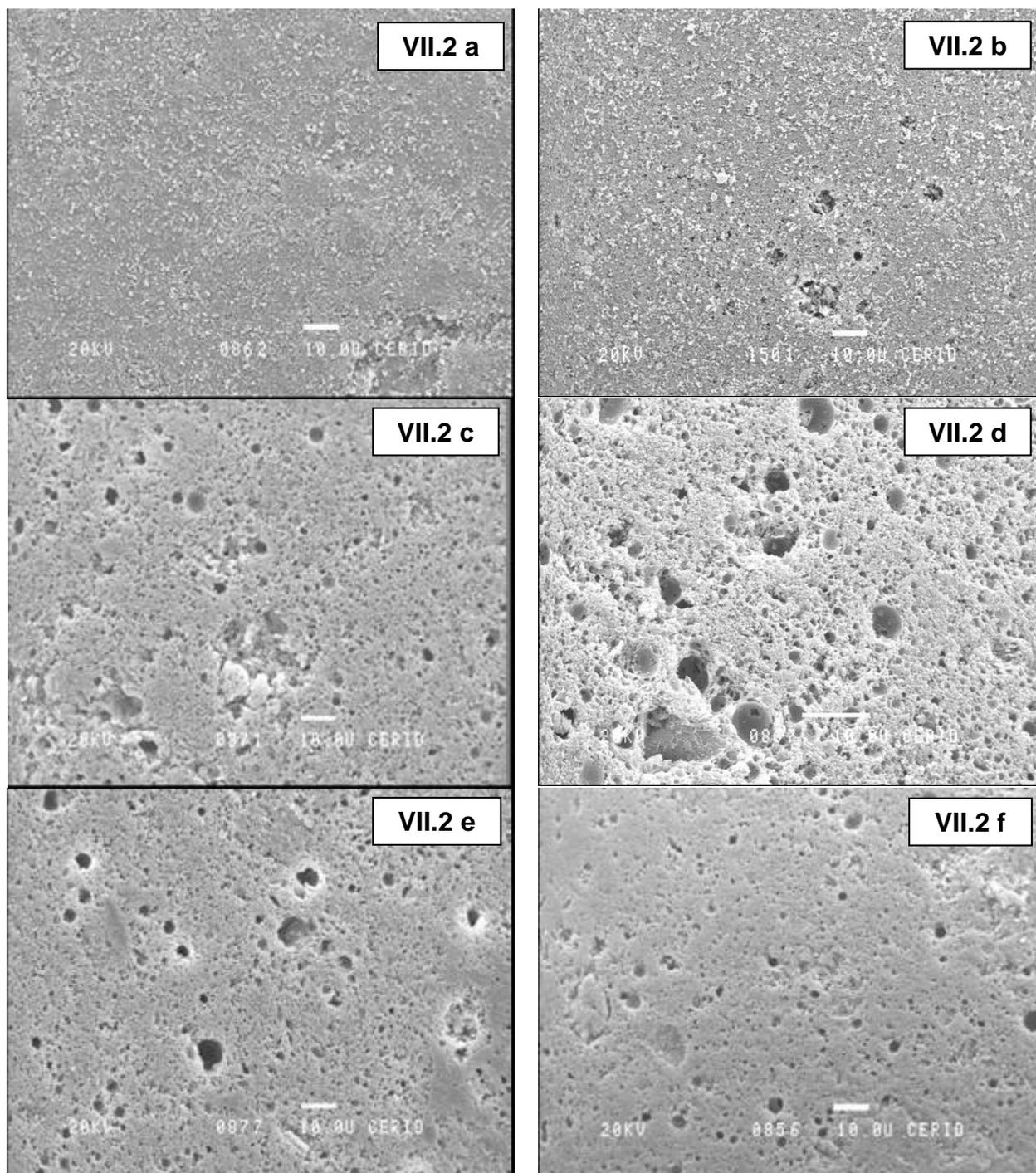
Como se mencionó anteriormente, se realizaron diferentes tratamientos ácidos sobre los núcleos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial y de NC resumidos en las Tablas VII.5 y VII.6 y a través de fotografías tomadas por la técnica SEM se analizaron los resultados obtenidos.

En la Figura VII.2 se observan micrográficas obtenidas por SEM de la superficie de las esferas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin tratamiento (a), con tratamiento mecánico húmedo, blanco (b), tratadas con HCl 0,5N (c), tratadas con HCl 1N (d), tratadas con HCl 2N (e), tratadas con HNO<sub>3</sub> 0,5N (f), tratadas con HNO<sub>3</sub> 1N (g), tratadas con HNO<sub>3</sub> 2N (h), tratadas con HF 10% (i), tratadas con HF 20% (j), tratadas con HF 40%,12h (k) y tratadas con HF 20%,24h (l).

En la Figura VII.2 a se observa una vista de la superficie de una esfera de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin ningún tratamiento, es posible ver pequeñas partículas de material superficial. Al realizar el tratamiento mecánico húmedo (solo con agua) (Figura VII.2 b), se observó que el enjuague con agitación prácticamente no modifica las características superficiales de las esferas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial, por lo cual resulta insuficiente para generar una rugosidad de la superficie.

Para el tratamiento con ácido de las esferas se utilizó primeramente HCl 0,5; 1 y 2 N. Al trabajar con HCl 0,5N (Figura VII.2 c) se observó un pequeño efecto de generación de rugosidad en la superficie y eliminación parcial de las pequeñas partículas superficiales. Luego, con el ácido 1 y 2 N (Figura VII.2 d y e) hubo un ataque mayor que con 0,5N. Con los ácidos más concentrados se observó que se producen similares efectos de limpieza de la superficie y formación de poros muy grandes cualquiera sea la concentración. En base a estas observaciones se eligió trabajar con HCl 1N por ser mas diluido.

Luego, se ensayó con HNO<sub>3</sub> 0,5; 1 y 2 N. (Figura VII.2 f, g y h respectivamente). Con HNO<sub>3</sub> 0,5N no se logró crear rugosidad. Se observó que el mejor efecto es alcanzado con el ácido en la concentración 1N, ya que limpió y creó buena rugosidad, pero tiene un efecto menor que con el HCl. Con los ácidos 1 y 2 N se produjo el mismo efecto.



**Figura VII.2 a.** Esfera de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sin tratamiento)

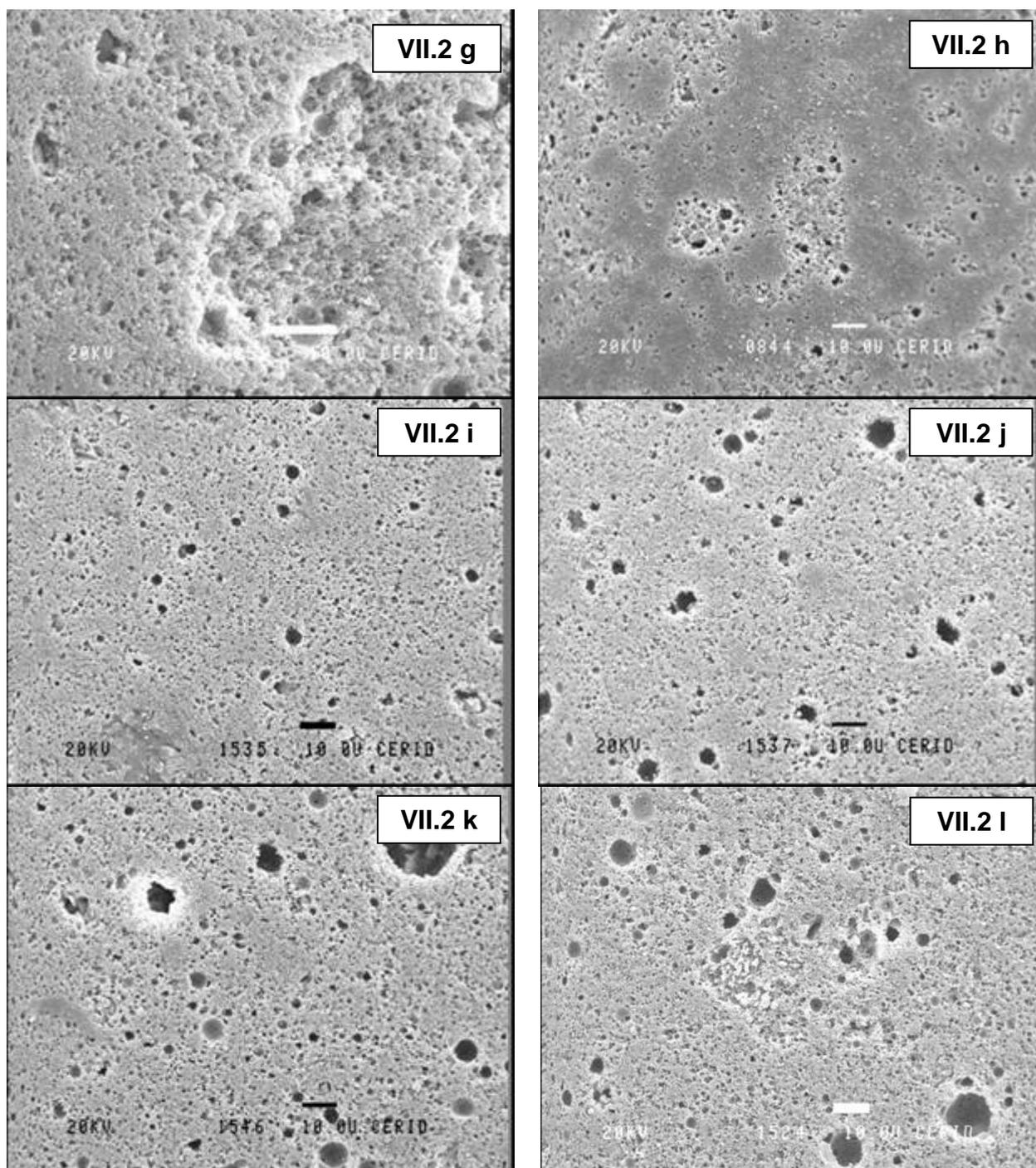
**Figura VII.2 b.** Esfera de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (con tratamiento mecánico húmedo, blanco)

**FiguraVII.2 c.** Esfera de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada con HCl 0,5N

**FiguraVII.2 d.** Esfera de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada con HCl 1N

**FiguraVII.2 e.** Esfera de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada con HCl 2N

**FiguraVII.2 f.** Esfera de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada con HNO<sub>3</sub> 0,5N



**Figura VII.2 g.** Esfera de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratada con  $\text{HNO}_3$  1N

**Figura VII.2 h.** Esfera de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratada con  $\text{HNO}_3$  2N

**Figura VII.2 i.** Esfera de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratada con HF 10%, 12 h

**Figura VII.2 j.** Esfera de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratada con HF 20%, 12 h

**Figura VII.2 k.** Esfera de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratada con HF 40%, 12 h

**Figura VII.2 l.** Esfera de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tratada con HF 20%, 24 h

Finalmente, las esferas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se pretrataron con HF 10, 20 y 40% de acuerdo a la Tabla VII.5. Al trabajar con 10% HF (Figura VII.2.i) por 12 h se observó la presencia de orificios. Con HF 20% por 12 h (Figura VII.2 j) se formaron huecos más grandes y en mayor cantidad que en el caso anterior, siendo la superficie más uniforme. Luego con el uso de HF 40% por 12 h (Figura VII.2 k) los huecos fueron pocos y muy grandes. Cuando se utilizó el ácido HF 20% por más tiempo (24 h) hubo un buen desarrollo de rugosidad y formación de huecos, es por eso que se eligió esta opción. Este tratamiento no difirió mucho del tratamiento con ácido HF 40% por 24 h.

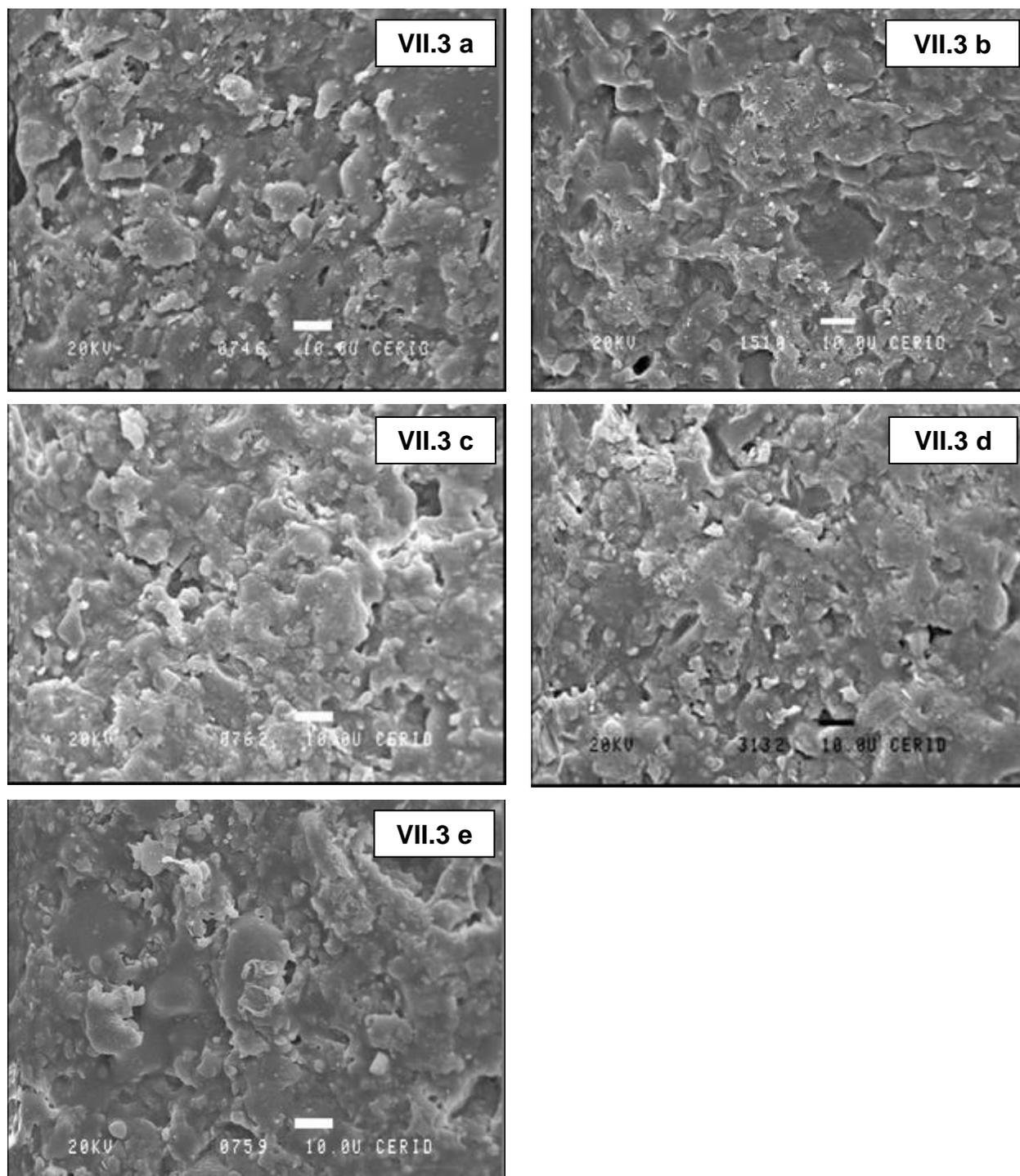
Luego, en la Figura VII.3. se observa una vista de las esferas de NC sin tratamiento (a), con tratamiento mecánico húmedo, blanco (b), tratadas con HCl 0,5N (c), tratadas con HCl 1N (d), tratadas con HCl 6N (e), tratadas con HF 20% (f), tratadas con HF 40% (g), tratadas con  $\text{HNO}_3$  32,5% (h), tratadas con  $\text{HNO}_3$  32,5% (i), de acuerdo a la Tabla VII.6.

En cuanto a los núcleos cerámicos, podemos observar en la micrografía VII.3.a que la superficie de los mismos ya presenta una determinada rugosidad. A partir de esto se observó que el enjuague con agua y agitación, si bien produce un rozamiento entre las esferas de NC, no altera mayormente la superficie (Figura VII.3 b).

Para realizar el análisis de la incidencia del tratamiento con ácido de las esferas de NC se utilizó HCl 0,5; 1, 2 y 6N. Al trabajar con HCl 0,5N (Figura VII.3 c) se observó que se limpia la superficie y mejora con el uso de ácido 1N. Con HCl 2 N y 6N (Figura VII.3 d y e) tienen efectos parecidos, producen gran limpieza de la superficie pero da la apariencia de menor rugosidad que con el tratamiento con ácido 1N. En conclusión, el tratamiento con HCl 1N por 24 h fue más efectivo.

Luego se realizó el pretratamiento de los núcleos con HF 20 y 40% de acuerdo a la Tabla VII.6. Al trabajar con HF 20% por 24 h (Figura VII.3 f) se observó limpieza y desprendimiento del material de la superficie. Luego, al tratar los núcleos con HF 40% por 24 h (Figura VII.3 g) se observó ruptura de la superficie pero el material desprendido no se elimina de la misma. Se eligió pretratar los núcleos con HF 20% por 24 h por ser más efectivo este tratamiento.

Al pretratar los NC con  $\text{HNO}_3$  32,5% (Figura VII.3 h) o 65% (Figura VII.3 i) no se logró desprender todo el material superficial pero parece ser mejor el tratamiento con el ácido más diluido. Este tratamiento no fue muy efectivo comparado con los llevado a cabo con otros ácidos.



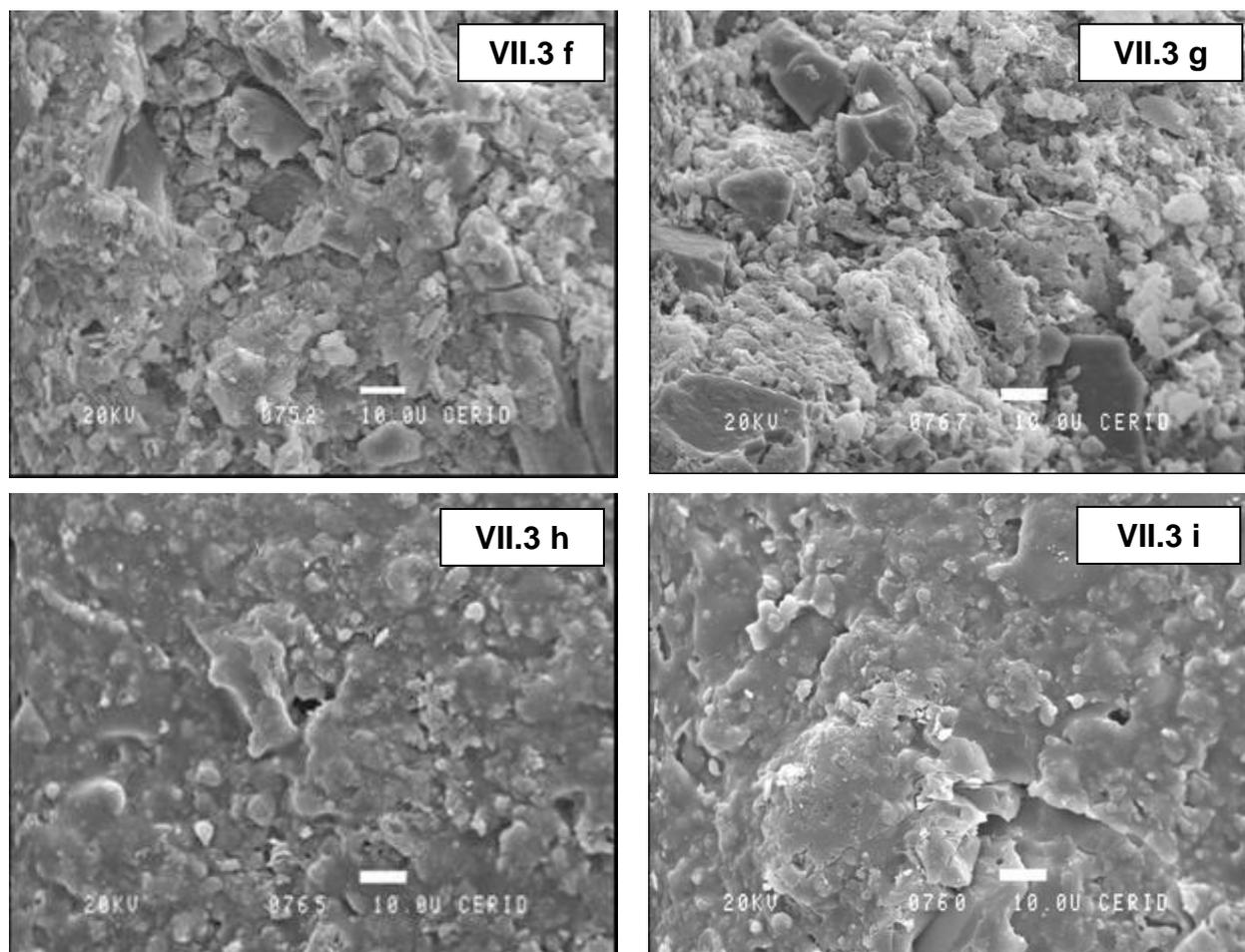
**Figura VII.3 a.** Núcleo cerámico sin tratamiento

**Figura VII.3 b.** Núcleo cerámico con tratamiento mecánico húmedo, blanco

**Figura VII.3 c.** Núcleo cerámico con tratamiento de HCl 0,5N

**Figura VII.3 d.** Núcleo cerámico con tratamiento de HCl 1N

**Figura VII.3 e.** Núcleo cerámico con tratamiento de HCl 6N



**Figura VII.3 f.** Núcleo cerámico con tratamiento de HF 20%, 24 h

**Figura VII.3 g.** Núcleo cerámico con tratamiento de HF 40%, 24 h

**Figura VII.3 h.** Núcleo cerámico con tratamiento de HNO<sub>3</sub> 32,5%

**Figura VII.3 i.** Núcleo cerámico con tratamiento de HNO<sub>3</sub> 65%

De los soportes tratados previamente se seleccionaron los siguientes:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratados con HF 20%, 24 h y con HCl 1N, 24 h y NC tratado con HF 20%, 24 h. Los soportes pretratados se simbolizaron:  $\alpha$ -A-HCl,  $\alpha$ -A-HF y NC-HF.

### VII.2.3. Preparación del gel de bohemita.

Para la preparación del gel, se consideraron las principales variables que influyen en la cantidad y el espesor del coating y en la adherencia de las capas depositadas. En cuanto a la carga o cantidad de la capa de coating que se deposita así como la adherencia de esta capa está influenciada por factores del tipo químico como es el pH y factores físicos asociados a la conducta fluidodinámica del gel durante el “coating”.

La formación de un gel consiste en el agregado de partículas coloidales cargadas para formar una red continua [14], para lo que primeramente, se puso a punto la técnica a fin de obtener un gel con características reológicas adecuadas que permitan la formación de la capa de precursor requerida. Para ello se preparó un gel de bohemita que consistió en una disolución de bohemita comercial (Disperal P2) en solución de HNO<sub>3</sub> seguida de reacciones de peptización y de gelificación. Dicho gel de bohemita se usó como precursor de la capa de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la superficie externa de los núcleos esféricos. Para tal fin se optimizó la cantidad de bohemita, ácido y agua.

Para llevar a cabo la preparación del gel se tuvo en cuenta:

**a)** Efecto del **contenido del sólido** en la dispersión.

Para ello, se prepararon dos dispersiones acuosas con el polvo de bohemita DISPERAL P2 del 10 y 20% p/p, a fin de llevar a cabo la optimización de las propiedades del gel y obtener una deposición uniforme. Resulta importante el contenido del sólido ya que influye directamente en la cantidad final de masa de bohemita que quedará depositada. Por este motivo se eligió 20% p/p, además, con mayor cantidad de sólido, se favoreció la formación del gel.

**b)** Efecto de la **concentración del HNO<sub>3</sub>** en la dispersión de la bohemita.

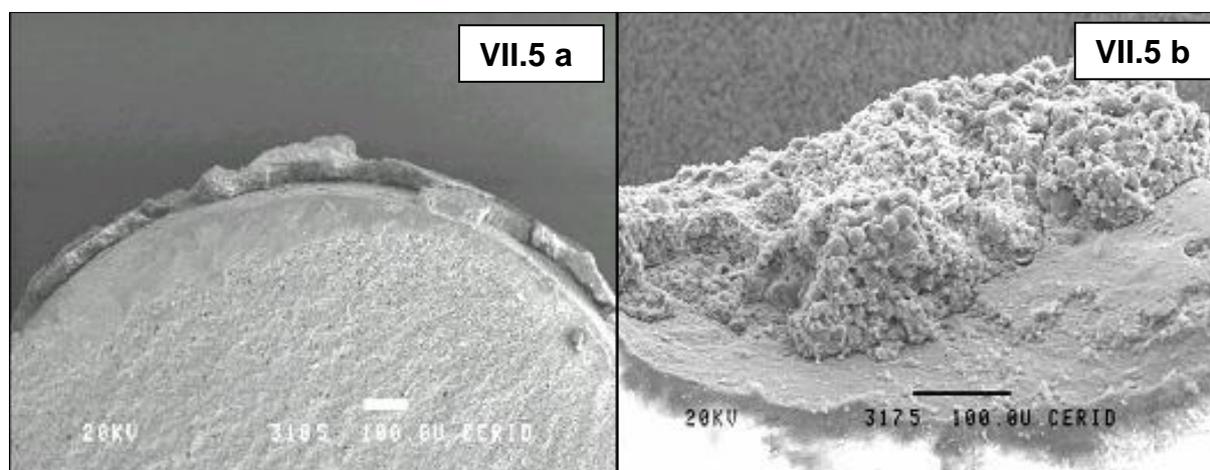
La adición de HNO<sub>3</sub> tiene como función mejorar la peptización y gelificación, dando estabilidad al gel. Afecta directamente las propiedades reológicas del gel obtenido. Aquí, parte de la bohemita es parcialmente disuelta conduciendo a la formación de un adhesivo (polímeros Al-O-Al) que ayudan a la cohesión de las partículas.

Se estudió la adición de HNO<sub>3</sub> a la dispersión, de manera de obtener: 0,1; 0,2 y 0,4% p/p. Con el agregado de 0,1% de HNO<sub>3</sub> no fue suficiente para formar el gel mientras que con 0,4% se formó un gel muy duro luego de la maduración. La viscosidad del gel es un parámetro crítico para la optimización del coating, con el aumento del contenido ácido, la viscosidad del “gel” aumentó. Se optimizó el agregado de 0,2% HNO<sub>3</sub> en dos etapas. El pH se redujo de 5,5-6 a 4,5.

Al mismo tiempo se observó que al aumentar de cantidad de HNO<sub>3</sub> en el gel, disminuye la adherencia de la capa ya que se forma un gel mas duro que da mayor espesor del “coating” pero al secarse se descascara (baja adhesión).

Como se mencionó, es clave la estabilidad y el comportamiento reológico del gel en el espesor final de la capa. Se pueden obtener “geles” notablemente menos viscosos y en consecuencia el “coating” será de menor carga y espesor mientras que si se parte de “geles” más viscosos, donde el “coating” será de mayor carga pero la capa será quebradiza y más

heterogénea después del secado. A continuación se muestran micrografías de SEM donde se aprecia el efecto de la viscosidad del gel sobre la adherencia de las capas.



**Figura VII.5 a** Corte transversal de un núcleo de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con deposición de la capa durante 2 h y alta concentración de solución ácida en el gel.

**Figura VII.5 b** Corte transversal de un núcleo de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con deposición de la capa durante 2 h y baja concentración de solución ácida en el gel.

En la Figura VII.5 a se observa que se forma una capa que se descascara por el uso de un gel preparado con alta concentración de solución ácida. Luego, en la Figura VII.5 b se observa un corte transversal de un núcleo  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con deposición de la capa durante 2 h y baja concentración de solución ácida en el gel que sería apropiada para formar una capa sin que se descascare.

### VII.2.3.1. Metodología para la preparación del gel de bohemita comercial.

Se preparó una dispersión de bohemita comercial de alta pureza (Disperal P2) en una concentración del 20% (p/p), en solución de  $\text{HNO}_3$  al 0,2% (p/p) para lo cual se agregaron 50 g de bohemita Disperal P2 a 200mL de agua destilada. Se agitó la dispersión con la ayuda de agitación magnética durante 1h a 450 rpm. Se dejó reposar 1h hasta la formación de un gel consistente. Se agregó gota a gota el  $\text{HNO}_3$  en cantidad necesaria hasta alcanzar 0,1% p/p de ácido, también con agitación. Se dejó madurar 24 hs y se agregó el resto del ácido hasta alcanzar el 0,2%p/p. El agregado de la segunda porción de ácido produce un efecto de desnaturalización del gel (ruptura parcial del gel) y éste es el modo de obtener un gel estable y con la viscosidad necesaria para realizar el “coating”.

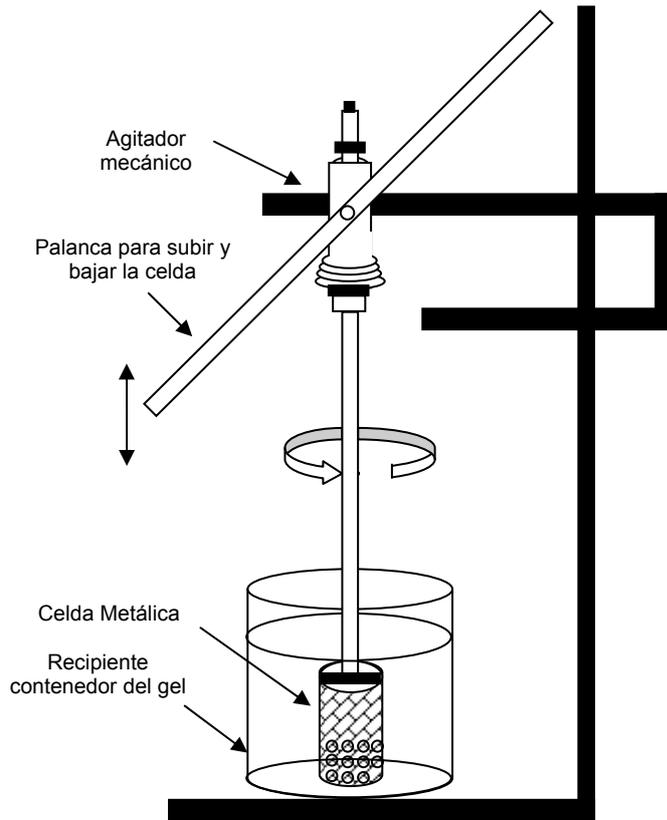
El punto óptimo del gel se determinó en forma práctica, para lo cual se colocaba una varilla de vidrio dentro del mismo, que al levantarse se tenía que formar un hilo de gel de manera que no se corte, este es el llamado punto hebra o perla.

Por otro lado se trato de medir la viscosidad del gel utilizando un viscosímetro Brookfield con un adaptador de muestra pequeño de 2-16 mL y se obtuvieron valores que van de  $6,9-7,5 \times 10^3$  mPa.s.

El gel resulto ser estable para su uso por una semana a temperatura ambiente, pues a mayores tiempos la viscosidad aumenta demasiado.

#### **VII.2.4. Deposición de la bohemita.**

Luego, con el objetivo de depositar una capa de bohemita en la superficie de los núcleos pretratados, se utilizó la técnica de “dip-coating”. Para lo cual, los núcleos esféricos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y cerámico (previamente pretratados como se indicó antes) se colocaron en una canasta metálica del dispositivo especialmente diseñado para realizar la deposición de la capa (Figura VII.4). Dicha canasta rotativa, formada por una malla metálica, se sumergió en el seno del gel de bohemita y se mantuvo en agitación a velocidad (80 rpm) regulada por la tensión del varivolt. Además posee un soporte que fija la posición del agitador mediante un sistema mecánico que le confiere movimiento vertical. Este sistema permite controlar el tiempo de extracción de la canasta metálica en la cual se colocan los núcleos sometidos a deposición de la capa. Este dispositivo se ha desarrollado con la finalidad de permitir la reproducción de las condiciones de trabajo.



**Figura VII.4.** Esquema del dispositivo para la deposición del “Coating”

#### VII.2.4.1. Elección de las condiciones de deposición del “coating”.

Para optimizar los tiempos de deposición de la/s capa/s, se llevaron a cabo distintas experiencias con núcleos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y cerámico comercial pretratados con ácidos. Estas capas depositadas fueron denominadas primaria o “primer” (se realiza solo una deposición) y secundaria o “coating” propiamente dicho (aplicación de la segunda capa).

En la Tabla VII.7 se detallan las distintas condiciones de deposición del gel de bohemita sobre los soportes esféricos utilizando diferentes tiempos de exposición.

**Tabla VII.7.** Condiciones de deposición.

PRIMER	”COATING”
A- 1 deposición de 1 h	1 deposición de 1 h
B- 1 deposición de 2 h	1 deposición de 2 h
C- 3 deposiciones de 1 h c/u	3 deposiciones de 1 h c/u

Luego de cada deposición, se sacaron los soportes esféricos del seno del gel, se dejaron escurrir y se secaron en corriente de aire (detallado en el siguiente ítem).

Resulta importante destacar el **Efecto de la extracción y escurrido del soporte**, si bien no hay datos cuantitativos para determinar cuan depositada quedó la capa, se pudo determinar que para una efectiva deposición, se debe realizar la extracción de las esferas contenidas en la canasta, subiendo la palanca muy lentamente, dejándola suspendida hasta el escurrimiento total del gel antes de comenzar el secado.

A fin de afianzar la capa formada anteriormente, “primer”, se repitió la operación usada para la deposición de una sola capa de acuerdo a lo propuesto en la Tabla VIII.7 y se formó otra capa para lograr la formación del “coating” final. Estas son las llamadas **“Deposiciones Múltiples” o formación de múltiples capas**.

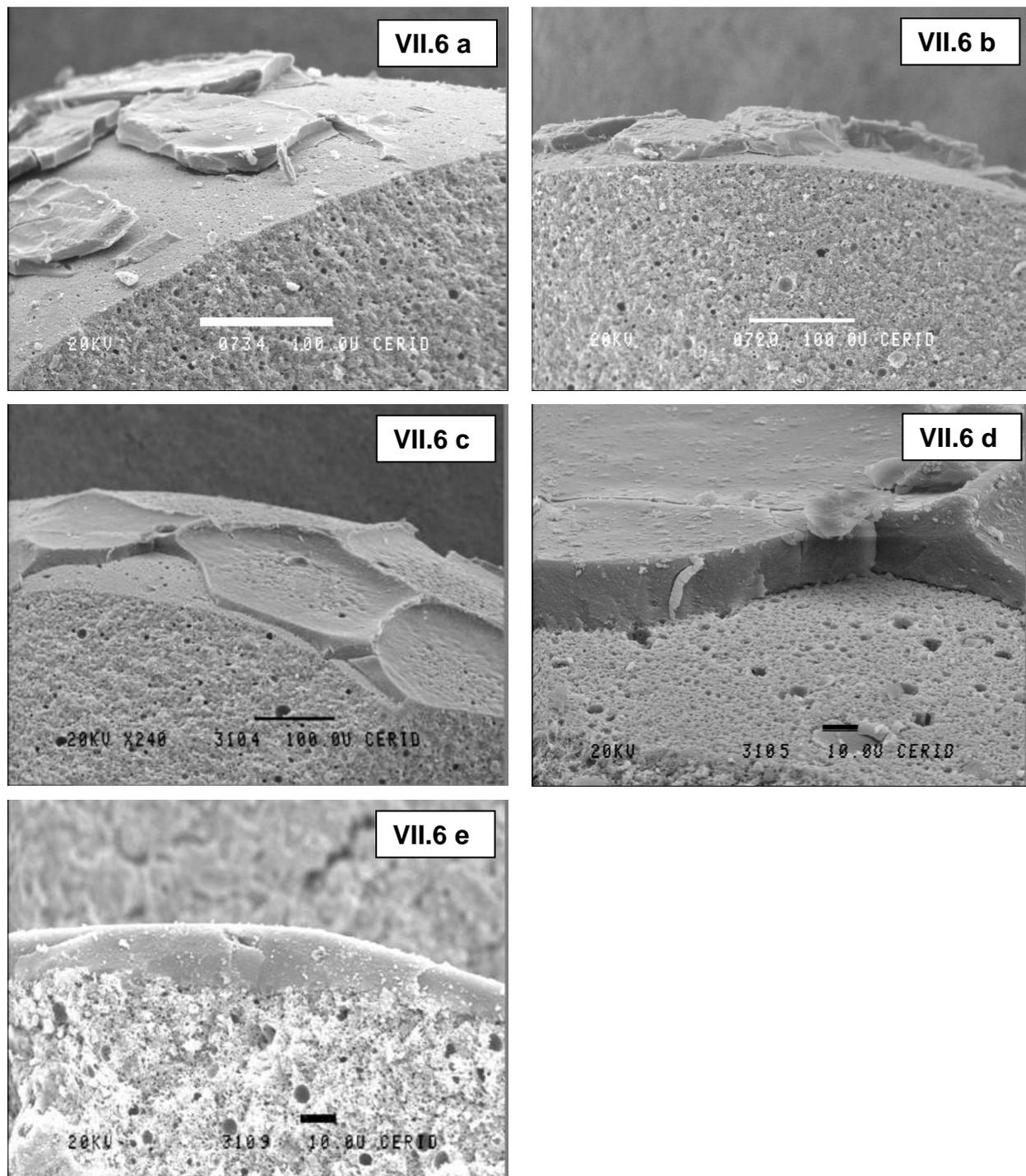
Luego de realizadas las deposiciones, las muestras (esferas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y NC) fueron sometidas a ensayos de microscopía electrónica de barrido (SEM) a través de los cuales se evaluó la calidad (homogeneidad y espesor) de las deposiciones, siendo elegido el tratamiento B de la Tabla VII.7, dado que producía un recubrimiento uniforme y una buena adherencia (ver Figura VII.6.c y Figura VII.6.e). El “primer” actúa como “binder” facilitando la deposición de la segunda capa depositada, de ahí la eficacia de realizar la deposición en dos etapas.

Además al depositar dos capas, se alcanza un espesor de alrededor de 10  $\mu\text{m}$  y una concentración específica de las capas de 8,5  $\text{mg}/\text{cm}^2$  que se aproxima a lo informado en la literatura.

## **VII.2.5. Tratamiento térmico de los soportes.**

### **VII.2.5.1. Secado de los soportes.**

La **velocidad de secado** (caudal de aire y temperatura del mismo) tiene influencia sobre la adherencia, por eso es importante controlar este parámetro. Si la velocidad de secado es rápida, el gel se seca rápidamente y el coating depositado se contrae y se descascara. Por consiguiente el secado del gel tuvo lugar en dos etapas: La primera, involucró la exposición de las esferas cubiertas de capa a la corriente de aire tibio suministrada por un secador, fue lenta (bajo caudal de aire y temperatura de 40°C, 30 min) y hubo gran pérdida de peso (agua). En la segunda etapa de secado, se aumentó la velocidad de calentamiento (alto caudal de aire y temperatura de 70°C, 30 min) a fin de completar el secado de las esferas. Finalmente, la reducción de la velocidad de secado y su temperatura mejoró la adherencia de las láminas como se ven en las siguientes figuras.



**Figura VII.6 a y b.** Cortes transversales de un núcleo  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con deposición de “primer” secado a gran velocidad y alta temperatura.

**Figura VII.6 c y d.** Corte transversal de un núcleo  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con deposición de “primer” con secado lento y a menor temperatura.

**Figura VII.6.e.** Corte transversal de un núcleo  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con deposición de “primer” y “coating” con secado lento y a menor temperatura.

En la Figura VII.6 a y b se observan dos cortes transversales de un núcleo  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con deposición de “primer” donde se forma una capa que se descascara por un secado a gran velocidad y alta temperatura. Luego, en la Figura VII.6 c y d se observan también dos cortes transversales de núcleos  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con deposición de “primer y coating” donde un secado lento y a menor temperatura sería apropiado para formar una capa que no se descascare. Este secado se emplea cada vez que se aplica una o más capas (deposición múltiple) (Figura VII.6 d y Figura VII.6 e).

Como se mencionó, hay una correlación entre la masa de la capa (ó espesor) y la relación  $\text{HNO}_3$ /bohemia, ya que al aumentarla disminuye la adherencia de la capa como se vio en las figuras VII.5 a. Por otro lado, una velocidad y temperatura de secado adecuadas mejoran la adherencia, como se vio en las figuras VII.6 c y d.

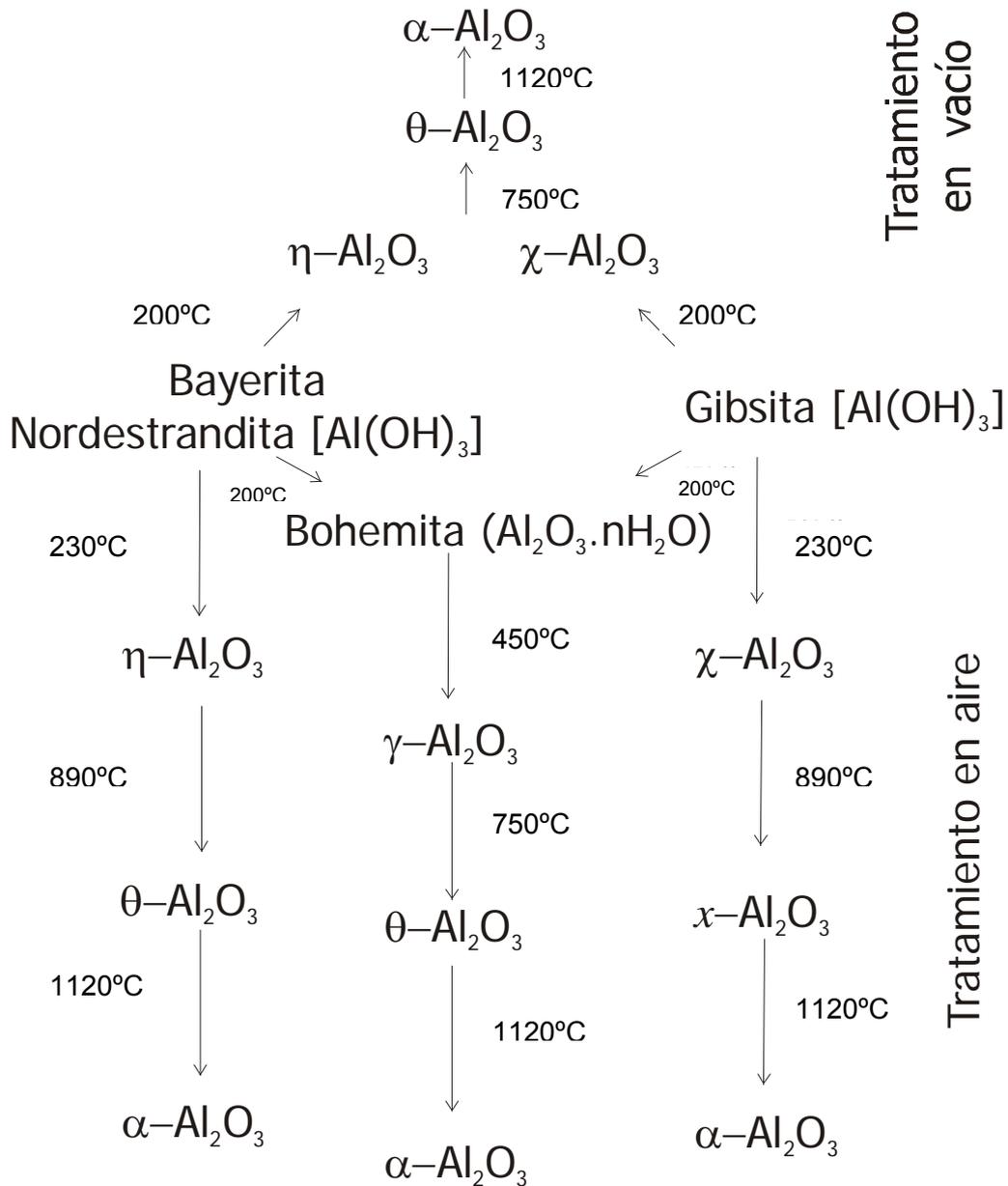
#### VII.2.5.2. Tratamiento térmico final de los soportes.

Los núcleos cerámicos y de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a los que se le depositaron las capas, se secaron en estufa a  $120^\circ\text{C}$  por 12 h y luego se calcinaron a  $450^\circ\text{C}$  por 3 h, con el objetivo de transformar la bohemia en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [28] y de estabilizar su estructura.

La elección de dicha temperatura radica en que la deshidratación térmica del gel de bohemia a baja temperatura no altera la estructura de la bohemia hasta los  $300^\circ\text{C}$ . Por encima de  $350^\circ\text{C}$  comienza los cambios estructurales hacia  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Finalmente por encima de  $420^\circ\text{C}$  la fase bohemia es totalmente transformada en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cristalina [17,28] de acuerdo a la siguiente ecuación.



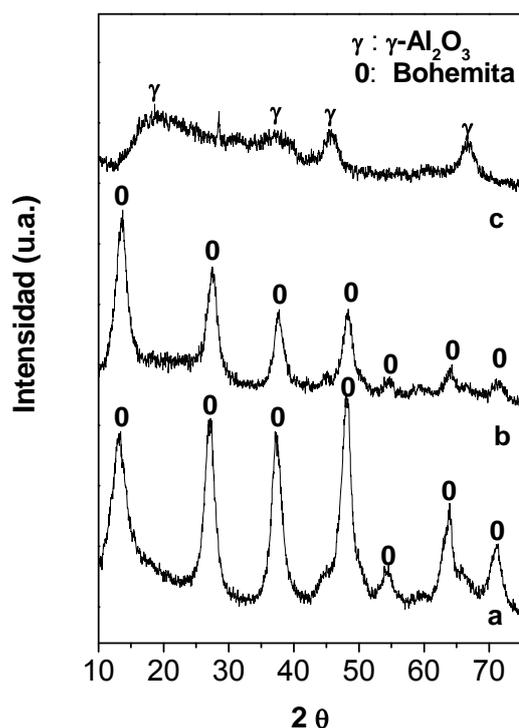
Se producen una serie de cambios de fase y simultáneamente la pérdida de grupo hidroxilos y por lo tanto de agua. Por este motivo se eligió  $450^\circ\text{C}$  como la temperatura de calcinación durante 3 h para asegurar la transformación completa. En el Esquema VII.1 se puede apreciar la formación de las diferentes alúminas de transición.



Esquema VII.1: Formación de las diferentes alúminas de transición.

#### VII.2.5.2.1. Determinaciones por Difracción de Rayos X (DRX).

Para verificar la formación de la capa de  $\gamma-Al_2O_3$  adherida a las esferas después del tratamiento térmico, se realizó un desprendimiento mecánico de las capas y se analizaron en un Difractómetro de Rayos X (XRD) según la metodología descrita en el capítulo III. En la Figura VII.7 se aprecian los difractogramas de rayos-x de la bohemita (a), del gel de bohemita depositado sobre núcleos de  $\alpha-Al_2O_3$ , secado en estufa a  $120^\circ C$  (b) y del gel de bohemita depositado sobre núcleos de  $\alpha-Al_2O_3$ , luego de una calcinación en aire a  $450^\circ C$  durante 3 h (c).



**Figura VII.7.** Difractogramas de rayos-x de la bohemita (a), del gel de bohemita secado en estufa a 120°C (b) y capa de bohemita calcinada (c).

En la Figura VII.7 a (difractograma de rayos-X de la bohemita) se observan los picos típicos de la bohemita que aparecen a  $2\theta = 13,9; 27,8; 38,3; 49,3; 65,2$  y  $72,1^\circ$  (File N° 211307). Luego de formarse el gel, (Figura VII.7 b, difractograma de rayos-X de la capa depositada de bohemita, después del secado) se observan los mismos picos típicos de la bohemita aunque de menor tamaño. Por otro lado la Figura VII.7 c (difractograma de rayos-X de la capa de bohemita calcinada) evidencia claramente la transformación del precursor en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ya que aparecen los picos característicos a  $2\theta = 38; 45$  y  $67^\circ$  (File N° 10-0425). Lo observado es compatible con lo mostrado en el esquema VII.1, donde se indican las distintas transformaciones de fase de la bohemita y las condiciones en que tienen lugar. Finalmente, la alúmina obtenida a través de este precursor presentó un difractograma muy similar a la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### VII.2.6. Caracterización final de los soportes.

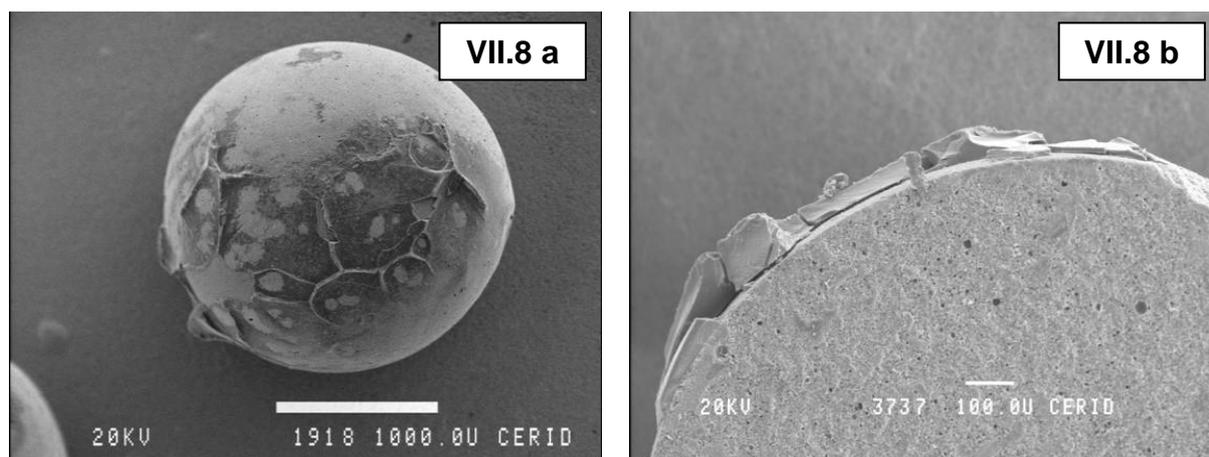
Se realizaron estudios experimentales a los núcleos (sin pretratar y pretratados con ácidos HCl o HF) a los que se le aplicó la primera capa (“primer”) y a los soportes terminados (“núcleos+primer+coating+calcinación”), previo a la preparación de

catalizadores. Estos soportes fueron caracterizados con el objetivo de estudiar la adherencia de la capa a la superficie del soporte, su espesor, área superficial, etc.

### VII.2.6.1. Microscopía de Barrido Electrónico (SEM).

Luego del tratamiento ácido de los núcleos esféricos, se efectuó la deposición de “primer” y “coating”, en la forma ya descrita (tratamiento B de la Tabla VII.7), como así también el tratamiento térmico correspondiente. A través de fotografías de los soportes terminados tomadas por la técnica SEM se puede corroborar si las capas se depositan convenientemente o no.

Primeramente se observan, las Figuras VII.8 a y b que muestran las micrografías obtenidas por SEM de una vista entera y transversal (tomadas con diferentes aumentos), respectivamente, de una esfera de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (*sin tratamiento ácido*) pero recubiertas con primer y coating y calcinación posterior.

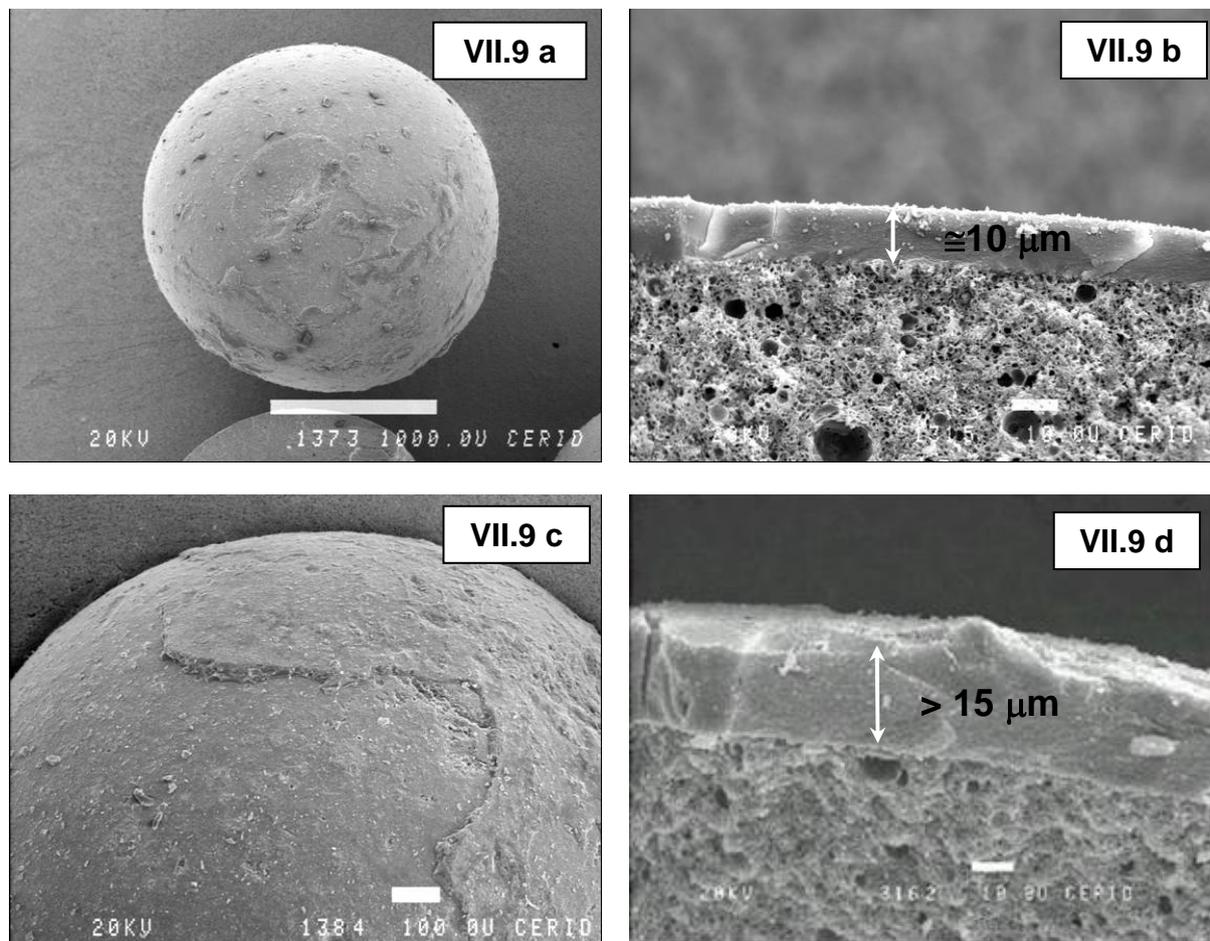


**Figura VII.8 a.** Vista de una esfera entera de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (sin tratamiento ácido) con la capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada. (Esfera entera).

**Figura VII.8 b.** Vista transversal de una esfera de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (sin tratamiento ácido) con la capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada (corte radial).

En dichas micrografías puede observarse claramente una discontinuidad entre el soporte  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y la capa depositada, la cual es muy heterogénea con un espesor muy variable y con una adherencia no adecuada. Estos resultados son concluyentes en el sentido que la falta de una adecuada rugosidad en el núcleo esférico (la cual es generada por los pretratamientos ácidos) conduce a una deposición heterogénea e inestable de la capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En las Figura VII.9 a y b pueden observarse, una vista de la esfera entera de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (con **pretratamiento de HCl 1N**) con deposición sólo del primer, y un corte transversal de la misma, respectivamente. Por su parte en las Figuras VII.9 c y d se aprecian vistas de las esferas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (con tratamiento de HCl 1N) con primer y coating y calcinación. Este soporte fue llamado de  $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl}$ .



**Figura VII.9 a y b.** Esferas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (con tratamiento de HCl 1N) con primer secadas.

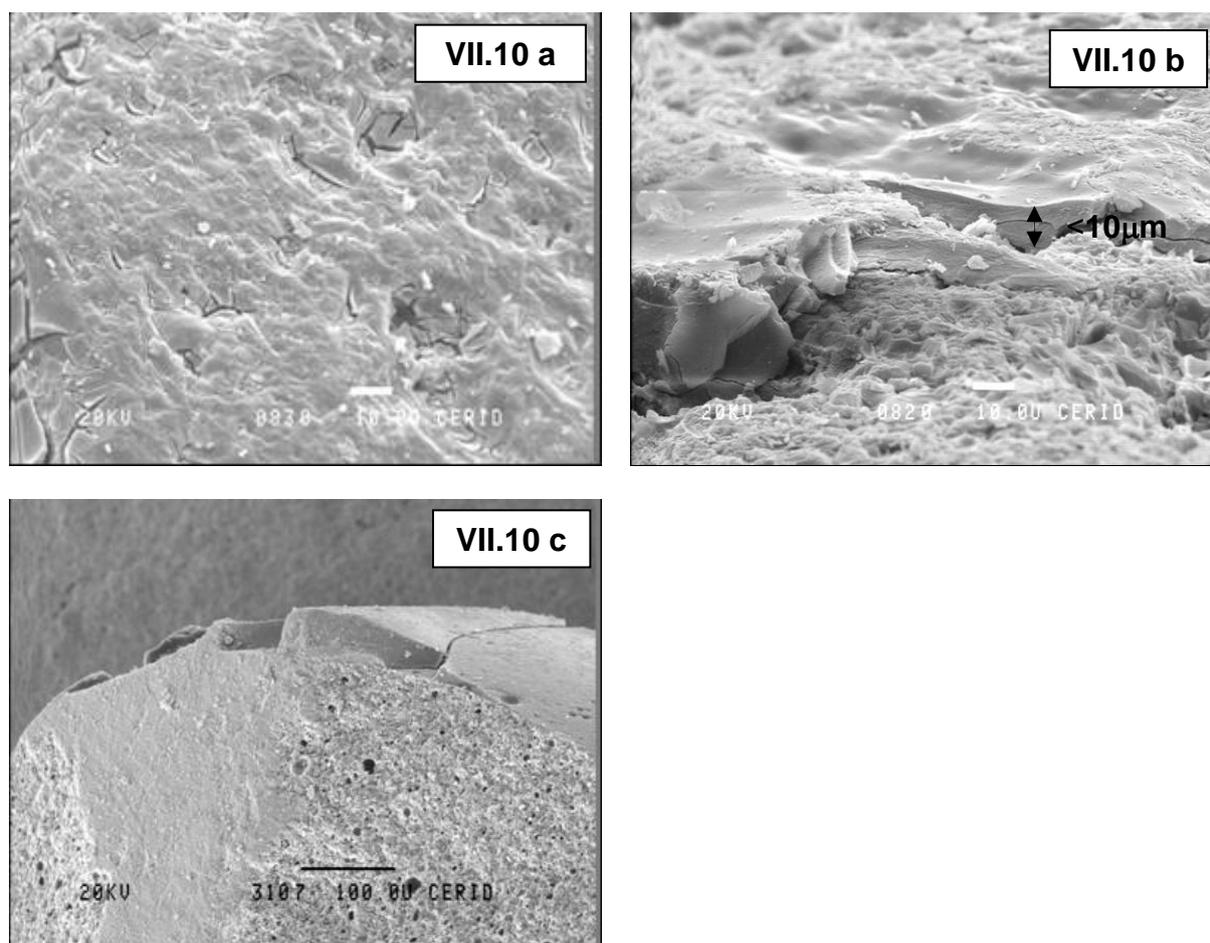
**Figura VII.9 c y d.** Esferas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (con tratamiento de HCl 1N) con “primer y coating” calcinadas.

Se observa que la capa de “primer” se deposita efectivamente sobre las esferas formando una capa bastante homogénea (Figura VII.9 a). La esfera de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  cortada previamente en forma transversal (Figura VII.9.b) muestra claramente la capa de bohemita depositada sobre la  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (soporte) con un espesor de alrededor de  $10\ \mu\text{m}$ . Este corte transversal de la esfera podría inferir una buena adherencia muy favorecida por el pretratamiento previo de los núcleos.

Luego de la deposición de “primer” y “coating” (Figuras VII.9 c y d) se logra una superposición de capas dando un recubrimiento completo de las esferas. Las capas de  $\gamma\text{-}$

$\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenidas también resultan ser bastante homogéneas. De esta manera, se consigue una capa de mayor espesor (10-20 $\mu\text{m}$ ) y con mayor grado de uniformidad en estas condiciones de trabajo. La aplicación de deposiciones múltiples (dos deposiciones) produjo un aumento en peso del 10%, es decir se obtuvo una capa de 8,5  $\text{mg}/\text{cm}^2$  con buena adherencia.

Seguidamente, en las Figura VII.10 a, b y c se aprecian vistas de la superficie y transversal de las esferas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (con **pretratamiento de HF 20%**) con “primer” y “coating” calcinadas. Este soporte fue llamado de  $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HF}$ .



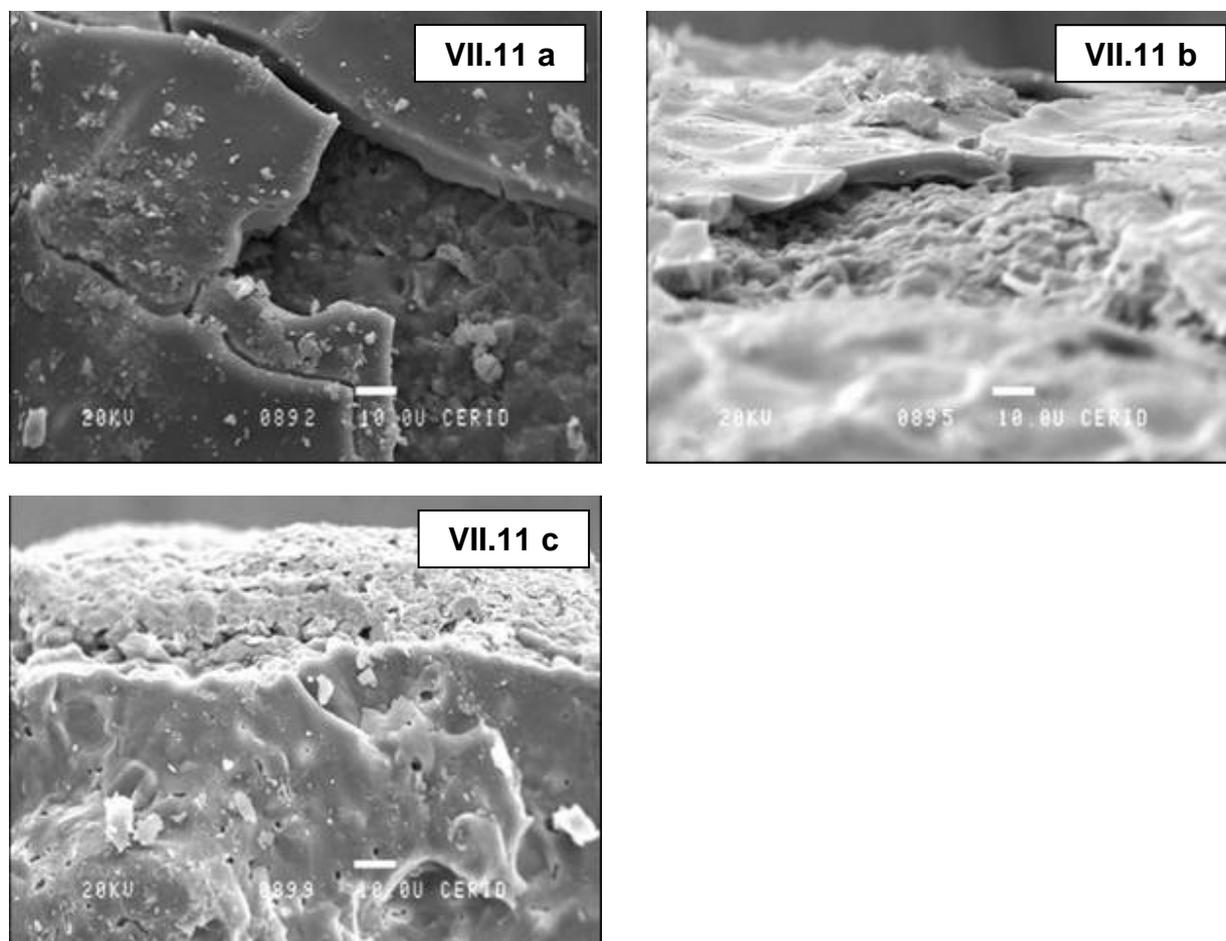
**Figura VII.10 a y b.** Vistas de la superficie de las esferas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (con tratamiento de HF 20%) con “primer” y “coating” calcinadas.

**Figura VII.10 c.** Vista transversal de las esferas de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (con tratamiento de HF 20%) con “primer” y “coating” calcinadas.

A través de dichas micrografías, se ha corroborado que las capas obtenidas resultan ser homogéneas, lográndose un recubrimiento prácticamente completo de las esferas, lo

que es apropiado para uso como soporte. Se puede notar en las imágenes que el espesor de las capas es en promedio de 10  $\mu\text{m}$ .

Por otro lado, en las Figura VII.11 a, b y c se ven las esferas de **NC (sin tratamiento ácido)** con las dos capas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada.

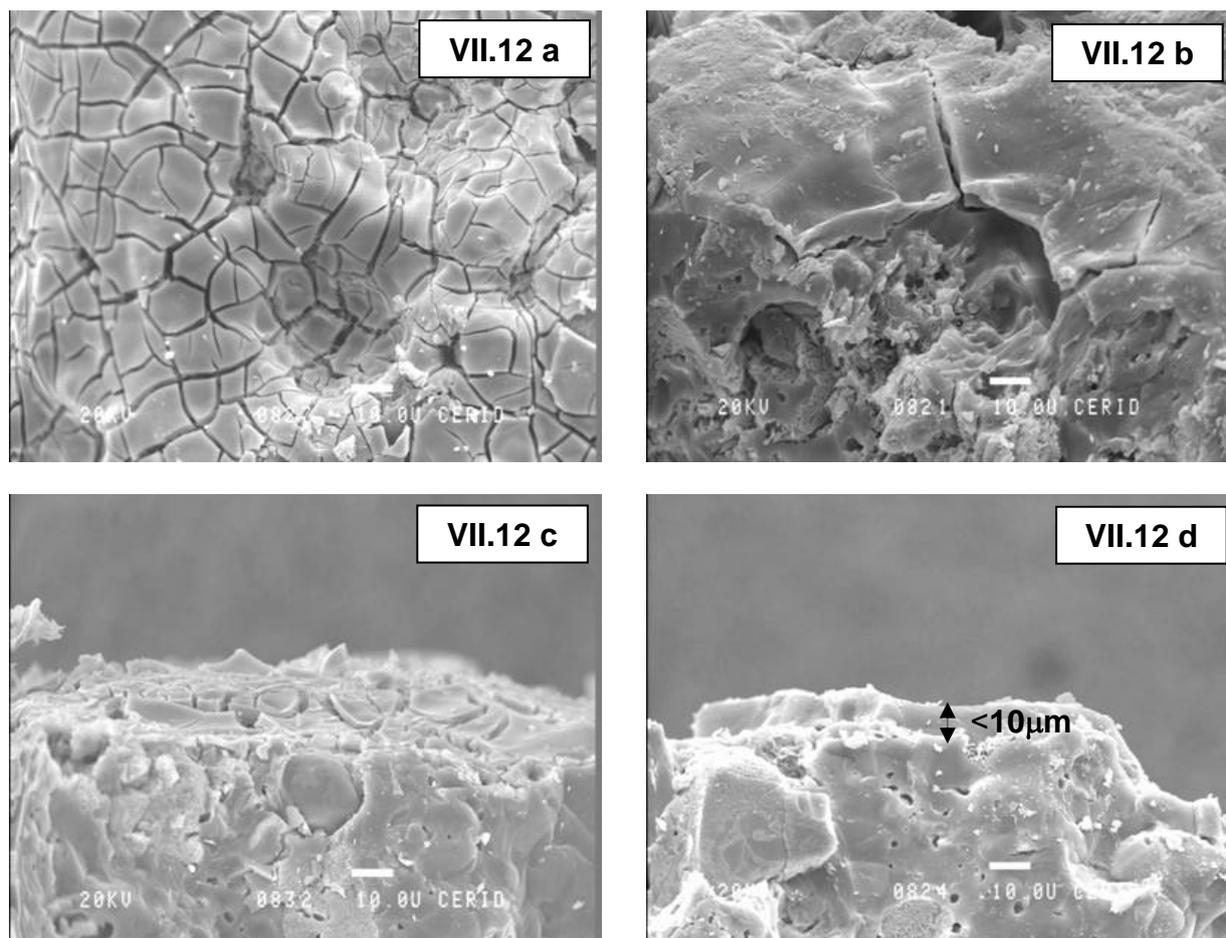


**Figura VII.11 a y b.** Vistas de la superficie de las esferas de NC (sin tratamiento ácido) con la capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada.

**Figura VII.11 c.** Vistas transversal de las esferas de NC (sin tratamiento ácido) con la capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada.

De estas micrografías, es posible observar que la capa fue quebradiza y discontinua, su espesor fue menor apenas alcanzando los 10 $\mu\text{m}$  con la aplicación de las dos capas.

En las Figura VII.12 a, b, c y d se presentan esferas de **NC (con tratamiento de HF 20%)** con “primer” y “coating” calcinadas. Este soporte fue llamado de  $\gamma\text{-A/NC-HF}$ .



**Figura VII.12 a y b.** Vista desde arriba de esferas de NC (con tratamiento de HF 20%) con primer y coating+calcificación (capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada).

**Figura VII.12 c y d.** Vista transversal de esferas de NC (con tratamiento de HF 20%) con primer y coating+calcificación (capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada).

Al parecer, mejora la adherencia de la capa por el tratamiento ácido realizado a la superficie de los núcleos cerámicos, pero sigue siendo discontinua la capa. El espesor de la capa alcanza no más de los  $10\mu\text{m}$  aun con la deposición múltiple.

Este resultado es consistente con el análisis de EDAX realizado en la superficie del soporte (núcleo cerámico con capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada), el cual arrojó que el contenido de aluminio fue solamente del orden del 60%, indicando la poca efectividad de la deposición, mientras que el 40% restante estaba relacionado con elementos de la composición del núcleo.

Finalmente, de la observación en detalle de las micrográficas se puede concluir que la deposición más efectiva corresponde a una deposición de 2 h tanto para el “primer” como para el “coating”. La capa primaria depositada o “primer” actúa como “binder” y facilita la

deposición o unión de la segunda capa lográndose una capa de mayor espesor y con mayor grado de uniformidad en estas condiciones de trabajo. Surge de esto, la importancia y la eficacia de realizar la deposición en etapas.

Varios factores influyen en la adhesión del “coating”, generalmente las características de la interfase entre el “coating” y el sustrato tienen gran influencia sobre la fuerza de enlace del soporte-“coating”. No debería haber ningún defecto (por ejemplo microgrietas o rajaduras) o una fase poco adherida producida por la reacción entre el material de “coating” y el sustrato (soporte). Además, las partículas coloidales poseen gran energía superficial que conducen a una fuerte tendencia a la adsorción [21]. Por otro lado, la adhesión del “coating” podría ocurrir por mecanismos de anclaje e interacción de las partículas del “coating” entre ellas y con las irregularidades superficiales del soporte. En esta tesis, se logro desarrollar rugosidad en los soportes ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NC), favorecida por los tratamientos ácidos, por lo que se mejoro el efecto de anclaje entre el soporte y la primera capa de “primer” por lo que la interacción del gel en la estructura porosa del soporte sería buena. Por otro lado los grupos OH de la alúmina favorecen la adhesión.

La naturaleza de los sustratos ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o NC) tuvo una influencia fundamental en las características físico-químicas del “primer” y “coating” a depositar y los diferentes soportes conducen a la formación de capas de diferente adherencia y superficie específica (tal como se verá luego).

Al mismo tiempo este método propuesto pudo solucionar los problemas derivados de poseer una **geometría compleja como son las esferas** y permitir el “coating” de las mismas. La observación de las capas depositadas por microscopía electrónica de barrido revelan que para los soportes de alúmina (ya sea pretratados con HCl o HF) terminados exhiben una superficie uniforme de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apropiada para aplicaciones catalíticas mientras que para los soportes preparados con núcleos cerámicos la formación de la capa fue deficiente.

#### **VII.2.7.2. Determinación de superficie específica y volumen de poros de los soportes.**

En los soportes con las capas depositadas se determinó la superficie específica (isoterma BET), el volumen y diámetro de poros de las correspondientes esferas según la técnica descrita en el capítulo III.

**Tabla VII.8.** Propiedades texturales de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no tratada, tratada con HCl 1N y HF 20% y con la deposición de la capa final de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

SOPORTE	Tratamiento	Área BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volumen de poro (cc.g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro (Å)
$\alpha$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	No tratada	4,70	1,69 E-03	14,4
	Sin tratar+ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,8	1,00 E-02	13,0
	HCl 1N	5,44	1,87 E-03	13,7
	HCl 1N + $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,9	1,01 E-02	13,1
	HF 20%	5,79	1,81 E-03	12,5
	HF 20% + $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,9	1,06 E-02	13,3

En la Tabla VII.8 se pueden observar los resultados de las propiedades texturales de la  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin tratar, tratada con ácidos y de los soportes terminados a partir de ella (esferas + la capas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). El tratamiento ácido proporcionado a las esferas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta la superficie específica de las mismas en 1m<sup>2</sup>/g ya sea que se haya usado HCl 1N o HF 20% que va acompañada por la generación de huecos en la superficie.

Además cualquiera sea el tratamiento ácido proporcionado al soporte, se puede apreciar que la deposición de las capas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtiene una superficie específica de aproximadamente 30m<sup>2</sup>/g tomada en su conjunto. Luego, la superficie específica solo de la capa de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que fue extraída del soporte terminado, fue de 175-185 m<sup>2</sup>/g.

En el caso de los núcleos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que no tuvieron pretratamiento con ácido se obtuvieron soportes terminados con un área 20 m<sup>2</sup>/g.

Cuando se efectuó la etapa previa de tratamiento ácido se mejoró la superficie de los soportes terminados en 10 m<sup>2</sup>/g con respecto a los núcleos no tratados con ácido, lo cual podría deberse a que la morfología de la superficie de las esferas de soporte inerte afectan las propiedades texturales de las esferas con capas de alúmina depositadas.

**Tabla VII.9.** Propiedades texturales de los núcleos cerámicos no tratados, tratados con HF 20% y con la deposición de la capa final de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

SOPORTE	Tratamiento	Área BET ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	volumen de poro ( $\text{cc}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Diámetro de poro (Å)
NC	No tratada	0,48	5,4 E-05	4,57
	Con tratamiento			
	HF 20%	1,63	2,6 E-04	6,48
	HF 20% + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	2,82	6,8 E-04	9,69

Al observar la Tabla VII.9 es posible decir que en el caso de los NC, el tratamiento ácido aumentó más de tres veces la superficie específica de los mismos, siendo muy efectivo.

Se puede apreciar que la deposición de las capas de primer mas coating proporcionan un soporte terminado con superficie específica total (referido a la esfera completa) de aproximadamente  $3\text{m}^2/\text{g}$ , 10 veces menor que el caso del soporte de preparado con  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### VII.2.7.3. Ensayo de la adherencia de la capa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La adherencia del “coating” se evaluó de acuerdo a un método descrito en la literatura [30]. Este método esta basado en la pérdida de peso del soporte causada por la exposición a ultrasonido. Solo se utilizó para esta prueba el soporte  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Para lo cual se tomaron dos muestras pesadas de soporte  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pretratadas con HCL y cubiertas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y se colocaron en un recipiente (a) que contenía un hidrocarburo y otro (b) que contenía agua. Seguidamente se sometieron a ultrasonido por 30 min. Luego se dejaron secar en estufa por 12 hs a  $120^\circ\text{C}$  y se pesaron nuevamente. Finalmente se determinó el porcentaje perdido de peso y se refirió a la capa. En el caso (a) se observó una pérdida de la capa de solo 0,7% y en el caso (b) fue de 0,5% demostrando muy buena adherencia de la capa.

Por otro lado, la adherencia de las capas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositadas sobre  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pretratadas con HCL se controló a través de las micrografías de SEM y se determinó por

pesada que luego de la deposición se lograba un aumento en peso del 10% debido a la capa.

### VII.3. Soporte dopados con metales alcalinos.

Luego de desarrollar y acondicionar el soporte con la deposición del “primer” y el “coating” de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se llevó a cabo el dopaje con un metal alcalino. En el capítulo II se mencionaron los beneficios del agregado de metales alcalinos para las reacciones en estudio.

El efecto de envenenamiento por adición de metales alcalinos a la alúmina ha sido estudiado por varios autores y con diferentes interpretaciones [31-54]. Los promotores de metales alcalinos juegan un rol fundamental en el mejoramiento de la actividad, selectividad y estabilidad de una amplia variedad de reacciones, dentro de las cuales está la deshidrogenación. Los metales alcalinos actúan transfiriendo electrones al metal de transición que incrementa la disociación de los reactivos adsorbidos, modifica las propiedades del soporte, incrementa la extensión de la reducción del precursor metálico, modifica la velocidad de crecimiento de las partículas [31].

La adición del metal alcalino produce una modificación de los sitios ácidos del soporte (sitios de Lewis  $\text{Al}^{3+}$  coordinados tetrahédricamente) [32-36] e inhiben las reacciones indeseables de craqueo, aromatización, isomerización esquelética y polimerización y así se aumenta el rendimiento a las correspondientes olefinas. En tal sentido se pueden citar varios trabajos en los que se ha estudiado el efecto del agregado de metales alcalinos sobre la acidez de la alúmina [31-54].

Los metales más empleados son Li, Na y K a través de diferentes precursores, aunque Bursian et al [52], estudiaron no solo el efecto de la adición de metales alcalinos sino también de alcalinos térreos a la alúmina encontrando que el Li mostraba un excelente comportamiento. Por otro lado, el efecto envenenamiento de Na y Li fue explicado por Fiedorow et al. [36] sobre la base de que los sitios ácidos Lewis mas fuertes consisten de más de un sitio  $\text{Al}^{3+}$  coordinativamente insaturado y que en estos sitios se pueden acomodar mejor los iones pequeños (como  $\text{Li}^+$ ) en vez de los grandes cationes (como  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ).

Se han utilizado diversos precursores metálicos de Litio como:  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiCl}$ , etc. Gokak et al. [31] usaron cuatro precursores metálicos de Litio ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiCl}$ ) como promotores de catalizadores  $\text{Pt-Sn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y mostró que el tipo de precursor usado afecta la distribución de sitios ácidos en el soporte y modifica la reducibilidad y dispersión de especies Pt-Sn. Asimismo hay una incidencia sobre la

deposición de coque, estabilidad y también sobre la selectividad para la formación de monoolefinas en la deshidrogenación. Las sales de Li interactúan con el soporte y consecuentemente afectan la incorporación de Pt y Sn. Concluyeron que con el uso de los precursores  $\text{LiNO}_3$  e  $\text{LiOH}$  se formaron cantidades de coque despreciables sobre los sitios metálicos y le confieren mayor estabilidad que cuando se utilizan acetato o cloruro de Li. de Miguel et al [40], estudiaron el agregado de Li en distintas concentraciones (0,05 y 0,3%) y concluyeron que su adición en bajas concentraciones cambia las propiedades físicas de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (área superficial BET, diámetro y volumen de poros). Siri y Casella también comprobaron que la adición de Li (0,3%) reducía el área superficial de la alúmina. [37, 39]

García Cortéz et al. [32, 33] estudiaron la reacción de deshidrogenación de n-decano usando catalizadores de PtSn y PtGe con el agregado de metales alcalinos como K y Li y concluyeron que los catalizadores conteniendo Li fueron los mas activos mientras que aquellos que contenían K fueron mas selectivos para esta reacción. También, concluyeron que la distribución de sitios ácidos es modificada por adición de grandes cantidades de metal alcalino, la densidad de sitios ácidos fuertes disminuye si la cantidad de Li aumenta, mientras que los sitios medios solo es afectada para contenidos de Li >1%. Por otro lado, Sterligov et al. [51] también estudiaron el agregado de Li a catalizadores Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  usados para la deshidrogenación de n-decano usando el método de pulso. La adición de pequeñas cantidades de Li reduce el número de sitios ácidos de fuerza media y débil necesarios para minimizar las reacciones laterales, mientras que grandes proporciones de Li (1%) reducen el número de sitios ácidos fuertes.

En nuestro caso se selecciono al  $\text{LiOH}$  como precursor para dopar la alúmina ya que es muy común su uso en catalizadores para la reacción de deshidrogenación. Además cumple con las condiciones de su fácil manipulación y bajo costo. Finalmente, se eligió una baja concentración de Li (0,1%) para hacer el dopaje a través de pruebas preliminares y dada la baja acidez de la capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada como se verá continuación.

### VII.3.1. Preparación del soporte con agregado de metal alcalino: $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl-Li}$ .

Para este estudio fue preparado el soporte:  $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl-Li}$  (0,1%). El soporte dopado fue preparado por impregnación del soporte  $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl}$  preparado anteriormente, con una solución de  $\text{LiOH}$  (Aldrich 99%) de concentración 2 g/L utilizando una relación de 1,4 mL  $\text{g}^{-1}$ . Luego de la impregnación del metal alcalino por 6 h a temperatura ambiente, la muestra fue secada en estufa a 120°C y luego calcinada a 500 °C en aire por 3 h.

### VII.3.2. Determinación de las propiedades del soporte dopado por el metal alcalino.

#### VII.3.2.1. Determinación de superficie específica y volumen de poros de los soportes.

Para estos soportes se determinó la superficie específica (isoterma BET) y el volumen y diámetro de poros según la técnica descrita en el capítulo III.

**Tabla VII.10.** Propiedades texturales de  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li .

SOPORTE	Área BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volumen de poro (cc.g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro (Å)
$\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	30,9	1,01 E-02	13,1
$\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li	21,5	7,60E-03	14,2

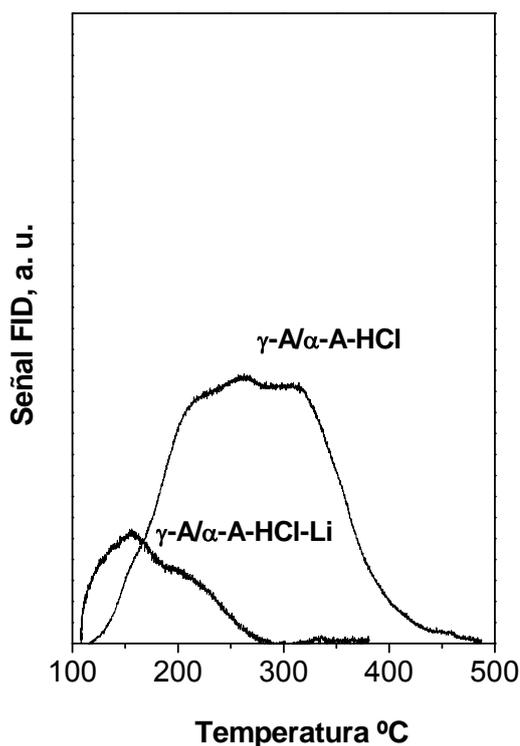
En la Tabla VII.10 se pueden observar las propiedades texturales del soporte  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y de  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li(0,1%). El agregado del LiOH a las esferas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recubiertas con "coating" de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduce la superficie de las mismas en un 30% como así también disminuye su volumen de poros.

de Miguel et al, [40] indicaron que el Li se adsorbe selectivamente sobre los sitios Al<sup>3+</sup> de Lewis coordinados tetraédricamente modificando el medioambiente de los cationes Al<sup>3+</sup> tetraédricos y estos resultados indicarían que la influencia de la adición de Li no solo es debida a factores estéricos sino también a probables modificaciones electrónicas. Además el agregado de bajas concentraciones de metal alcalino, cambia ligeramente las propiedades físicas (área BET, diámetro y volumen de poro) sobre la alúmina.

Por otro lado, Siri y Casella et al [37,39] observaron que el agregado de Li a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifica las propiedades texturales y los valores de área específica debido a un probable efecto de fusión incompleta ("melting") del LiOH (ya que el LiOH tiene un punto de fusión de 470°C) durante la calcinación que genera parches que no se redistribuyen homogéneamente sobre la superficie del soporte y bloquean los poros y reducen el área.

#### VII.3.2.2. Desorción a temperatura programada (DTP) de piridina.

Los perfiles de DTP de piridina se hicieron siguiendo la técnica indicada en el capítulo III. Las moléculas de piridina, debido a su carácter básico se adsorben sobre sitios ácidos. La Figura VII.10 presenta los perfiles de DTP de piridina del soporte dopado con metal alcalino:  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li (0,1) y sin dopar:  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl.



**Figura VII.13:** Perfiles de DTP de piridina de una muestra de  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y del soporte  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li (0,1%).

Se puede decir que el soporte dopado presenta una acidez levemente menor frente a la  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl, observándose un perfil chato que indican la presencia de pocos sitios ácidos.

La baja acidez de la  $\gamma$ -alúmina formada a partir de bohemita podría deberse a que en las condiciones en las que se llevo a cabo el tratamiento no se alcanzó una deshidroxilación tal que llevara a una mayor acidez. Esto justificaría el hecho de que la diferencia de acidez entre este soporte y el dopado con Li fuera pequeña.

Asimismo, en experiencias adicionales de deshidratación de 2-propanol sobre el soporte sin dopar y dopado con Li, se encontró que la actividad está dentro de los límites de detección experimental.

#### VII.4. Conclusiones.

⇒ Se lograron importantes avances en el conocimiento de la preparación del gel a depositar como en la técnica para realizar el “coating”.

⇒ La incorporación de la etapa de acondicionamiento o tratamiento ácido de la superficie de los núcleos esféricos resulta fundamental para realizar una limpieza de la superficie de los soportes y obtener la rugosidad adecuada que permitió lograr una mayor adherencia y homogeneidad de las capas depositadas. La preparación de un gel estable de bohemita y la optimización de las propiedades reológicas son esenciales para la deposición efectiva de una capa uniforme y homogénea.

⇒ La capa primaria depositada o “primer” actúa como “binder” y facilita la deposición o unión de la segunda capa depositada, de ahí la eficacia de realizar la deposición en etapas. También participa en las propiedades texturales y químicas del soporte terminado.

⇒ Del análisis de los resultados obtenidos con los diferentes soportes se puede concluir que la deposición del “primer” y “coating” ha sido más efectiva sobre los núcleos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mientras que en el caso de los núcleos cerámicos se evidenció una adherencia mucho menor de las capas.

⇒ La capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (de espesor  $15\mu\text{m}$  y de  $8,5\text{mg}/\text{cm}^2$ ) sobre los núcleos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  promete ser un buen soporte catalítico (área específica de  $175\text{-}185\text{ m}^2/\text{g}$ ). A través de la deposición de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se fue posible obtener un coating homogéneamente distribuido con un área superficial alta, buena estabilidad térmica y una buena adhesión al soporte, por lo que permitiría su uso como sistemas catalíticos estructurados en reacciones químicas.

⇒ De los soportes tratados previamente con ácidos se seleccionaron para su aplicación como soportes de metales a los siguientes:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  HF 20%,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  HCl 1N y NC HF 20%. Los soportes preparados por “coating” se simbolizaron:  $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HF}$ ,  $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl}$  y  $\gamma\text{-A}/\text{NC-HF}$ . Estos soportes preparados por coating fueron objeto de estudio y se presentan en el próximo capítulo.

⇒ Finalmente, al soporte  $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl}$  se le adicionó un metal alcalino resultando el siguiente soporte:  $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl-Li}$  (0,1). Posteriormente se determinaron sus propiedades ácidas, los resultados obtenidos de la DTP de piridina y deshidratación de 2-propanol indicarían un pequeño efecto envenenamiento de Li sobre los sitios ácidos medios y fuertes de la alúmina, para la concentración de metal alcalino usada.



## VII.5. Bibliografía.

- [1] X. Xioading and J.A. Moulijn. Structures Catalysts and Reactors, CRC Taylor & Francis, 2005, 751-777.
- [2] G. Groppi, W. Ibais, E. Tronconi and Forzatti, P. Chem. Ing. J. 82 (2001) 57-71.
- [3] N. van der Puil, F. Dautzenberg, H. van Bekkum, J. Jansen. Microp. and Mesop. Mat. 27 (1999) 95-106.
- [4] P. Avila, M-Montes and E. Miró. Chem Ing. J. 109 (2005) 11-36.
- [5] A. Souto Serante and F. Guitián Rivera. ES 2 194 566 A1. (2003).
- [6] X. Wu, D. Weng, L. Xu, H. Li. Surf. and Coat. Technol. 145 (2001) 226-232.
- [7] C. Agrafiotis and A. Tsetsekou. J. of the Euro. Ceram. Soc. 20 (2000) 815-824.
- [8] C. Agrafiotis and A. Tsetsekou. J. of the Euro. Ceram. Soc. 20 (2000) 825-834.
- [9] V. Meille. Appl. Cat. A General. 286 (2005) 232-238.
- [10] V. Meille. Appl. Cat. A General. 315 (2006) 1-17.
- [11] J. Burton and R. Garten. Adv. Mat. in Catal. 307-310
- [12] S. Zhao, J. Zhang, D. Weng, X. Wu. Surf. and Coat. Tech. 167 (2003) 97-105,
- [13] A. Shigapov, G. Graham, R. McCabe, M. Paputa Peck and H. Plummer. Appl. Cat. A General. 182 (1999) 137-146
- [14] C. Cristiani, M. Valentini, M. Merazzi, S. Neglia and P. Forzatti. Catal. Today 105 (2005) 492-498.
- [15] L. Montanaro and G. Saracco. Ceram. Internat. 21 (1995) 43-49.
- [16] M. Vural, S. Zeytin, A. Ucisik. Surf. and Coat. Tech., 97 (1997) 347-354.
- [17] C. Perego and P. Villa. Catal. Today. 34 (1997). 281-305.
- [18] Kawagoyi, et al. March 30, 1976. U.S Patent Documents 3,947,340.
- [19] T. Valdez Solis, G. Marban and A. Fuentes. Microp. Mesop. Mater. 43 (2001) 113-126.
- [20] L. Giani, C. Cristiani, G. Groppi and E. Tronconi. Appl. Cat. A General. 62, , (2005) 121-131
- [21] L C. Yuanchun, A. Xing and H. Chuanzhen. Chin. Sci. Bull. 45, 1291-1296, (2000).
- [22] M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi and P. Forzatti. Catal. Today 69 (2001) 307-314.
- [23] M. Valentini, N. Nichio, G. Groppi, C. Cristiani, E. Tronconi and P. Forzatti. Actas del XIII JAC 2003 y 2do MercoCat 2003.
- [24] S. Middleman, "Fundamentals of Polymer Processing", McGraw Hill, NY (1977), p. 218.

- [25] C.J.Brinker, G.W.Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processes", Academic Press, New York, 1990.
- [26] L. Giani, C. Cristiani, G. Grppi and E. Tronconi. *Appl. Cat. B: Environmental* 62(2005) 121-131.
- [27] L. Villegas, F. Masset and N. Guilhaume, *Appl. Cat. A General*. 320 (2007) 43-55.
- [28] Y. K. Park. *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 1506-1512
- [29] Y. K. Park et al. *Mat. Sci. and Eng. A* 375-377(2004) 1263-1268
- [30] S. Yasaki, Y. Yoshino, K. Ihara and K. Ohkubo., May 4, 1993. U.S Patent Document 5,208,206.
- [31] G D.T. Gokak.; A.G. Basrur; D. Rajeswar; G.S. Rao & K.R. Krishnamurthy. *React. Kinet. Catal. Lett.* 59 (2) (1996) 315-323.
- [32] G G. García Cortez, S.R. de Miguel, O.A. Scelza and A.A.Castro. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 53 (1992) 177-180
- [33] García Cortéz et al XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis Segovia 1(1992) 6-10
- [34] A. A. Castro *Catal. Lett.* 22, (1993)123-133.
- [35] S. de Miguel, O. Scelza and A. Castro. *Topic in Catalysis* 1 (1994) 87-94
- [36] R. Fiedorow and I. Dalla Lana, *J. Phys. Chem.*, 84(1980)2779
- [37] G. J. Siri, G. R. Bertolini, M. L. Casella and O. A. Ferretti, *Mat. Let.* 59 (2005) 2319-2324.
- [38] G. J. Siri, M. L. Casella, O. A. Ferretti and J.L.G. Fierro, *Stud. in Surf. Sc. and Cat.* 139 (2001) 287-293.
- [39] M. L. Casella, G. J. Siri, G.F.Santori and O. A. Ferretti. *Langmuir* 16 (2000) 5639-5643.
- [40] S. de Miguel, O. Scelza and A. Castro. *Topic in Catalysis* 1 (1994) 87-94.
- [41] Y. Fan, L.Lin, J. Zang and Z. Xu, *Proc. 10th International Congress on Catalysis, Budapest, Elsevier Science Publissers, Vol. C p.2507.*
- [42] L. Wang, L.Lin T. Zang and H. Cai, *React. Kinet. Catal. Lett.* 52 (1) (1994) 107.
- [43] G. García Cortez, S.R. de Miguel, O.A. Scelza & A.A.Castro. (1992) *Actas de XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia. Vol 1.* 379-382.
- [44] I.Coletto, C. Jiménez, J. Gómez and F. J. Romero Salguero. *Fuel* 86 (2007) 1000-1007.
- [45] N. A. Gaidai and S. L. Kiperman. *Kinet. and Catal.* 42, (1999) 527-532.
- [46] E.A. Timofeyeva; A.P. Tyupaev and G.V. Isagulyants. *Izv. Akad. Naúk SSRR, Ser. Khim.*, (9) (1981), 2067.
- [47] Tyupaev, E.A. Timofeyeva and G.V. Isagulyants. *Neftekhimiya*, 21, (2), (1981) 186.
- [48] V. Isagulyants, G.B. Bursian, N.R. Greish. *Izv. Akad. Naúk SSRR, Ser. Khim.*, U.R.S.S. 11, (1980), 2455.

- [49] N.M. Podkletnova, S.B. Kogan and G.B. Bursian. *Neftekhimiya*, 60, (9), (1987), 2028
- [50] B. Kogan, N.M. Podletnova, O. M. Oranskaya, I.V. Semenskaya and N.R. Bursian. *Kinet. and Katal.* 22,(3) (1981) 663-667.
- [51] D. Sterligov, and G.V. Isagulyants. *Petrol Chem., U.R.S.S.*, (20), 3, (1980) 134-140
- [52] N.R. Bursian, S.B. Kogan and A.M. Moroz. "Transformaciones catalíticas de los hidrocarburos parafínicos" *VNII Neftekhimiya* 130 (1976).
- [53] R. Fiedorow and I. Dalla Lana. *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 2779.
- [54] S. Bocanegra, A. Castro, A. Guerrero Ruiz, O.A. Scelza and S de Miguel. *Chem. Ing J.* 118 (2006) 161-166.

***Capítulo VIII***

***COMPORTAMIENTO EN DESHIDROGENACION DE n-  
BUTANO Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE  
Pt, PtSn, PtGe y PtPb SOPORTADOS SOBRE SOPORTES  
PREPARADOS POR COATING***

---

## VIII. 1. Introducción

En el capítulo I se mencionaron los antecedentes bibliográficos relacionados con la deshidrogenación de parafinas livianas utilizando diversos catalizadores, aunque es de aclarar que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es la más utilizada tanto en forma de polvos como pellets. La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  otorga buena estabilidad a la fase metálica soportada, pero debido a su carácter ácido puede dar lugar a reacciones indeseables como el craqueo e isomerización, aunque estos sitios ácidos pueden ser envenenados por el agregado de pequeñas cantidades de metales alcalinos.

En esta tesis se acondicionaron los núcleos inertes esféricos (NC y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y desarrollaron los soportes finales con la deposición de una delgada capa de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre los mismos, procedimiento descrito en el capítulo VII. Luego se llevó a cabo la impregnación con los metales la que se describirá en el presente capítulo. Además se mencionó la necesidad de preparar catalizadores con una función activa deshidrogenante aportada por un metal de grupo 10 (Pt). Sin embargo dada su actividad hacia reacciones de hidrogenólisis y ciclización se estudiará el efecto del agregado de modificadores como son los elementos metálicos del grupo 14 (Sn, Ge y Pb) sobre las propiedades de actividad y selectividad y estabilidad en reacciones de deshidrogenación de parafinas livianas. También, resulta de interés estudiar el efecto de la adición de un metal alcalino (Li) para controlar la acidez de la alúmina. Por otro lado, se agregaron los metales (en la capa fina de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada periféricamente en las esferas de materiales inertes y no porosos) en cantidades equivalentes a la que tendría un catalizador soportado sobre un soporte poroso en forma de partículas de pequeño diámetro.

## VIII. 2. Objetivos

- Evaluar la incidencia del método de preparación de los soportes preparados por “coating” en la actividad, selectividad y rendimiento de los catalizadores Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /NC-HF, Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HCl, Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HF en la reacción de deshidrogenación de n-butano.
- Estudiar el efecto de agregado del segundo metal: Sn (0,3 y 0,5%), Ge (0,18 y 0,3%) o Pb(0,5%) en los catalizadores monometálicos soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HCl y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HF, sobre la actividad y selectividad de los catalizadores en dicha reacción.
- Analizar el efecto del agregado del metal alcalino Li como dopante de los soportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -HCl para su uso en catalizadores mono y bimetálicos.
- Caracterizar la función metálica de los catalizadores mono y bimetálicos: PtSn y PtGe preparados por “coating” utilizando las técnicas tales como quimisorción de gases ( $\text{H}_2$ ),

reacción de deshidrogenación de ciclohexano (CH), reacción de hidrogenólisis de ciclopentano (CP), reducción a temperatura programada (RTP), espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y contenido de carbón (OTP).

➤ Relacionar las características fisicoquímicas de los catalizadores con las propiedades catalíticas.

➤ Estudiar la desactivación de los catalizadores producida por la formación de coque de aquellos catalizadores que tuvieron mejor desempeño catalítico en la reacción de deshidrogenación de parafinas livianas a través de ciclos de reacción-regeneración.

### VIII. 3. Catalizadores monometálicos.

#### VIII. 3.1. Preparación de los catalizadores monometálicos.

Para este estudio fueron preparados catalizadores monometálicos: Pt/ $\gamma$ -ANC-HF, Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF y Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl sobre los soportes sintetizados por el método descrito en el capítulo VII. El precursor elegido en el caso del Pt fue el ácido cloroplatínico ( $H_2Cl_2Pt_6$ ) y como se trata de un medio ácido el precursor es aniónico,  $PtCl_6^{2-}$ . **En todos los casos la concentración de Pt fue de 0,3 % en peso.** Los catalizadores monometálicos fueron preparados vertiendo el sólido (esferas de núcleo inerte sobre la cual se depositó la fina capa de  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) sobre el líquido impregnante (solución de  $H_2PtCl_6$  Aldrich 99%), utilizando una relación de volumen de impregnación/masa de soporte de de  $1,4 \text{ ml g}^{-1}$ . Luego de la impregnación del Pt por 6 h a temperatura ambiente, las muestras fueron secadas en estufa a  $120^\circ\text{C}$  por 12h y luego calcinadas a  $500^\circ\text{C}$  en aire por 3 h.

Los catalizadores monometálicos preparados se denominaron:

⇒ Pt/ $\gamma$ -ANC-HF

⇒ Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF

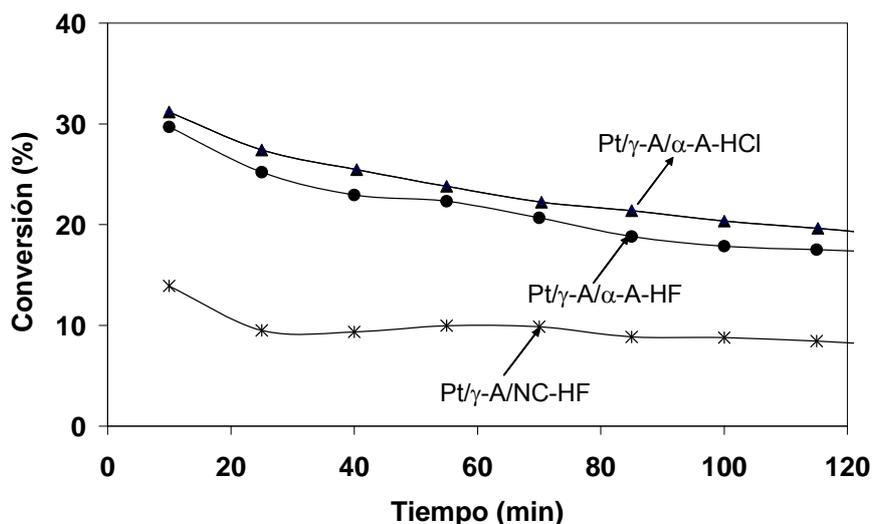
⇒ Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl

#### VIII. 3.2. Evaluación catalítica en la deshidrogenación de n-butano de los catalizadores monometálicos.

Se llevó a cabo la selección de los mejores soportes de acuerdo al desempeño catalítico de los catalizadores monometálicos, tal como surge del análisis que se desarrolla a continuación. Según se mencionó en el capítulo II las condiciones operativas fueron las siguientes: **T** =  $530^\circ\text{C}$ ; **P** = 1 atm; **Caudal de Butano**,  $Q_B = 8 \text{ mL/min}$ ; **Caudal de**

**Hidrógeno**,  $Q_H = 10$  mL/min; **R**  $H_2/C_4H_{10} = 1,25$  (mol/mol) y **masa de catalizador**,  $m = 0,2$  g. Los catalizadores fueron previamente activados en un medio reductor (reducción con  $H_2$ ) a la temperatura de reacción ( $530^\circ C$ ) durante 3 h.

En la Figura VIII.1 se muestran los resultados de conversión de n-butano en reactor de flujo continuo, mientras en la Tabla VIII.1 se resumen los valores de selectividad inicial y final a todos los butenos, rendimientos iniciales y finales a butenos totales y caída de la actividad para los catalizadores monometálicos.



**Figura VIII. 1.** Conversión de n-butano en función del tiempo de reacción para los catalizadores monometálicos Pt/γ-A/α-A-HCl, Pt/γ-A/α-A-HF y Pt/γ-A/NC-HF

**Tabla VIII.1.** Comportamiento en la reacción de deshidrogenación de n-butano: selectividad a todos los butenos ( $S^0$ : inicial y  $S^f$ : final) y rendimiento a todos los butenos ( $Y^0$ : inicial y  $Y^f$ : final) y caída de la actividad de los catalizadores monometálicos.

Catalizadores	$S^0$	$S^f$	$Y^0$	$Y^f$	$\Delta X(\%)^*$
Pt/γ-A/α-A-HCl	75,6	80,3	23,6	15,7	37,1
Pt/γ-A/α-A-HF	72,2	80,7	21,4	14,1	41,0
Pt/γ-A/NC-HF	82,5	82,0	11,5	6,9	39,3

$S^0$  y  $Y^0$ : tomada a los 10 min de reacción.  $S^f$  y  $Y^f$ : tomada a los 120 min de reacción.

$Y^0$  y  $Y^f$  calculados de acuerdo a la definición,  $Y_{\text{butenos}} = \text{conversión} \times \text{selectividad todos los butenos (1-buteno, cis- y trans-2-buteno y butadieno)} \times 100$

\*  $(X_0 - X_f) \times 100 / X_0$

De acuerdo a la Figura VIII.1 y a la Tabla VIII.1, se puede concluir que el catalizador Pt/ $\gamma$ -ANC-HF posee una muy baja actividad y rendimiento a butenos totales en comparación con los catalizadores Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl o Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF. Este comportamiento se puede atribuir a una formación deficiente de la capa de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (“primer” y coating”) en el catalizador preparado sobre el núcleo cerámico como se vio en el capítulo VII. Esto conlleva a una heterogeneidad de la capa de soporte y por ende a un mal rendimiento del catalizador.

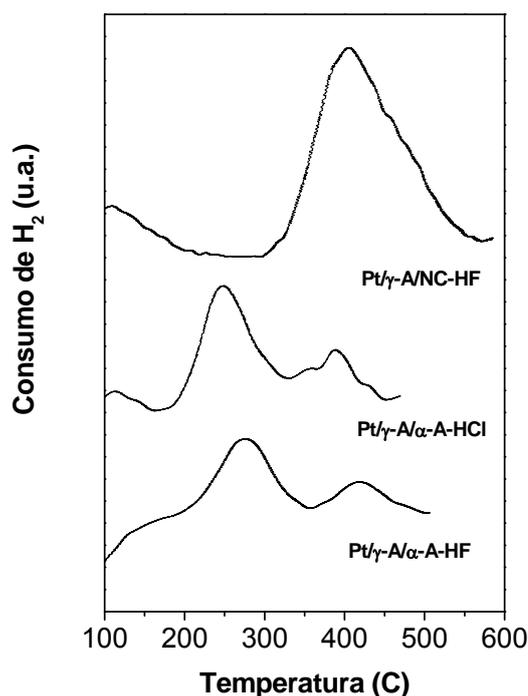
Si comparamos los catalizadores monometálicos soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF, se observa que el primero tiene conversiones ligeramente superiores mientras que sus valores de selectividad inicial y final son muy similares. Sin embargo es de notar que el Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl tuvo mejor rendimiento que el Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF y a su vez estos fueron muy superiores al Pt/ $\gamma$ -ANC-HF. La caída de la actividad del catalizador Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl fue del 37%, inferior a la del Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF.

### VIII. 3.3. Caracterización de los catalizadores monometálicos.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la reacción de deshidrogenación de *n*-butano en flujo, se decidió estudiar con más detalles el estado de la fase metálica en los tres catalizadores monometálicos.

#### VIII. 3.3.1. Reducción a Temperatura Programada.

Las experiencias de reducción a temperatura programada (RTP) se realizaron según la metodología descrita en el capítulo III. En la Figura VIII.2 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) para los tres catalizadores monometálicos, observándose perfiles muy similares en los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF. En estos catalizadores se observa un pico de reducción bien definido (250°C) seguido a otro de menor intensidad (400°C); las cuales sería atribuibles a diferentes especies oxiclорadas de Pt que permanecen aún después de la calcinación. En el caso del catalizador Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -NC-HF se observó un pico alrededor de los 400°C que difiere de los soportes anteriores donde predomina la especie oxiclорada que se reduce a mayor temperatura.



**Figura VIII.2:** Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Pt soportados sobre  $\gamma$ -A/NC-HF,  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF.

### VIII. 3.3.2. Análisis de quimisorción de hidrógeno.

Las experiencias de quimisorción se llevaron a cabo según la metodología descrita en el capítulo III para los catalizadores Pt soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl,  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF y  $\gamma$ -A/NC-HF. En las Tabla VIII.2 se presentan un resumen de los resultados obtenidos en las experiencias de quimisorción de los catalizadores.

**Tabla VIII.2.** Volumen de H<sub>2</sub> total quimisorbido y dispersión metálica de los catalizadores monometálicos de Pt soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl,  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF y  $\gamma$ -A/NC-HF

Catalizador	Dispersión %	VH <sub>2</sub> total (mL H <sub>2</sub> PTN/g cat)
Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	46,4	3,56
Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF	36,9	2,84
Pt/ $\gamma$ -A/NC-HF	16,0	1,23

Del análisis de esta tabla podemos decir que Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl tuvo un mejor valor de dispersión que Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF y estos a su vez quimisorbieron mayor cantidad de hidrógeno que Pt/ $\gamma$ -A/NC-HF, que se refleja en su baja quimisorción.

### VIII. 3.3.3. Reacciones sondas de la fase metálica.

#### VIII.3.3.3.1. Deshidrogenación de ciclohexano e Hidrogenólisis de ciclopentano.

En la Tabla VIII.3 se presentan los resultados de velocidad inicial y TON en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano a 400°C y velocidad inicial de hidrogenólisis de CP para los catalizadores Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl, Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF y Pt/ $\gamma$ -A/NC-HF. Las muestras fueron previamente reducidas en H<sub>2</sub> a 500°C.

**Tabla VIII.3.** Velocidad de reacción inicial ( $R^0$ ) para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano a 400°C, TON y velocidad inicial de hidrogenólisis de CP en catalizadores de Pt sobre Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl, Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF y Pt/ $\gamma$ -A/NC-HF.

Catalizador	$R^0\text{CH}$ (mol/h.g cataliz)	TON*	
		$\left[ \frac{\text{Moles producto}}{\text{h x moles Pt}} \right]$	$R^0\text{CP}$ (mol/h.g cataliz)
Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	67,6	1,46	3,17
Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF	62,2	1,69	3,30
Pt/ $\gamma$ -A/NC-HF	25,3	1,57	0,56

\*TON: calculados a partir de los valores de quimisorción de H<sub>2</sub> de la tabla anterior

El catalizador Pt/ $\gamma$ -A/NC-HF tiene menor actividad deshidrogenante que los restantes como se observa por la menor en la velocidad inicial de reacción ( $R^0\text{CH}$ ) respecto de los catalizadores soportados sobre Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl o Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF, esto indicaría menor cantidad de átomos de Pt expuestos, la cual se ve reflejado en los valores de quimisorción de hidrógeno. Es de notar que el TON para los tres catalizadores es prácticamente el mismo.

Por otro lado la actividad hidrogenolítica del catalizador Pt/ $\gamma$ -A/NC-HF es muy baja respecto de los otros dos, de ahí su mayor selectividad inicial. Este comportamiento estaría relacionado con la influencia del soporte sobre la estructura de las partículas metálicas. El Pt/ $\gamma$ -A/NC-HF notoriamente quimisorbió menor cantidad de H<sub>2</sub>, lo cual es compatible con el comportamiento en deshidrogenación de CH.

Al mismo tiempo, la velocidad inicial de deshidrogenación de CH del Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl fue superior al del Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF.

⇒ De los tres catalizadores monometálicos estudiados anteriormente, los catalizadores de Pt soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF fueron los que demostraron mejor desempeño catalítico por lo que los catalizadores bimetálicos se prepararán sobre

estos soportes y de ahí que se optará por un solo soporte a fin de realizar el estudio de las variables anteriormente mencionadas.

#### **VIII. 4. Catalizadores bimetálicos.**

##### **VIII. 4.1. Preparación de los catalizadores bimetálicos.**

Como se mencionó en el capítulo II, aquí se utilizó un metal noble Pt y el aporte de otro elemento metálico del grupo 14, en este caso: Sn, Ge y Pb. En el caso del agregado de Sn, se eligieron dos concentraciones 0,3 y 0,5% p/p a fin de estudiar el efecto de su concentración. La carga de Ge en los catalizadores fue de 0,18 y 0,3% (contenidos en peso equivalentes a los contenidos molares de Sn) para lo cual se eligió en una primera etapa una sola carga para cada metal (la menor) para este estudio. Solo se eligió una concentración de Pb correspondiente al contenido molar de Sn de 0,3%.

Como se mencionó previamente, debido a que los catalizadores monometálicos preparados sobre los soportes  $\gamma$ -A/ $\gamma$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\gamma$ -A-HF presentaron mejor comportamiento en deshidrogenación de n-butano respecto del preparado sobre  $\gamma$ -A/NC-HF, se utilizaron estos soportes primeramente mencionados para preparar los catalizadores bimetálicos.

Los catalizadores bimetálicos de PtSn, PtGe y PtPb soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\gamma$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\gamma$ -A-HF fueron preparados de acuerdo al protocolo que se describirá a continuación. Luego se estudió el desempeño catalítico de los mismos en la reacción de deshidrogenación de n-butano y se seleccionó el mejor soporte entre ambos como así también el segundo metal (Sn, Ge ó Pb).

##### **VIII. 4.1.a. Preparación de los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn soportados $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF.**

Como precursor de Sn se eligió el cloruro estannoso ( $\text{SnCl}_2$ ). Los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn fueron obtenidos por impregnación del catalizador monometálico correspondiente de Pt con una solución de  $\text{SnCl}_2$  (1,2 M HCl). Las concentraciones de Sn en solución fueron 0,018 y 0,03 mol/L Sn para las cargas de 0,3 y 0,5%, respectivamente. Se usó la técnica de impregnación sucesiva, utilizando una relación de volumen de impregnación/masa de soporte de 1,4 mL g<sup>-1</sup>. La concentración de Pt fue de 0,3 % en peso en todos los casos. Luego se secaron en estufa a 120°C por 12 h y se calcinaron a 500°C en flujo de aire durante 3 h.

Los catalizadores preparados se denominaron:

⇒ PtSn(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl

⇒ PtSn(0,5)/  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl

⇒ PtSn(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF

⇒ PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-HF

#### VIII. 4.1.b. Preparación de los catalizadores bimetálicos de Pt-Ge soportados $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF.

Los catalizadores bimetálicos de Pt-Ge fueron obtenidos por impregnación del catalizador monometálico de Pt con solución GeCl<sub>4</sub> (1M HCl). Las concentraciones de Ge en solución fueron 0,018 y 0,03 mol/L Ge para las cargas de 0,18 y 0,3%, respectivamente (contenidos de Ge equimolares a los de Sn). Se usó la técnica de impregnación sucesiva, utilizando una relación de volumen de impregnación/masa de soporte de 1,4 mL g<sup>-1</sup>. La concentración de Pt fue de 0,3 % en peso en todos los casos. Luego se secaron en estufa a 120°C por 12 h y se calcinaron a 500°C en flujo de aire durante 3 h.

Los catalizadores preparados se denominaron:

⇒ PtGe(0,18)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl

⇒ PtGe(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl

⇒ PtGe(0,18)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF

⇒ PtGe(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF

#### VIII. 4.1.c. Preparación de los catalizadores bimetálicos de Pt-Pb soportados $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF.

Los catalizadores bimetálicos de Pt-Pb fueron obtenidos por impregnación del catalizador monometálico de Pt con solución Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, la concentración de Pb en solución fue 0,01 mol/L Pb para la carga de 0,5% (contenido de Pb equimolar al de Sn 0,3%) usando la técnica de impregnación sucesiva. Como se mencionó, la concentración de Pt fue de 0,3 % en peso. Luego se secaron en estufa a 120°C por 12 h y posteriormente se calcinaron a 500°C en flujo de aire durante 3 h. Los catalizadores preparados se denominaron:

⇒ PtPb(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl

⇒ PtPb(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF

#### VIII. 4.2. Evaluación catalítica en la deshidrogenación de n-butano de los catalizadores preparados.

Los diferentes catalizadores monometálicos de Pt y los catalizadores bimetálicos con contenidos de Sn de 0,3 %, de Ge de 0,18 % y de Pb de 0,5 % soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF fueron estudiados en la reacción de deshidrogenación de n-butano utilizando un equipo de flujo continuo. Se evaluó la incidencia del método de preparación del soporte ( $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF) y el efecto del agregado del segundo metal (Sn, Ge y

Pb) sobre la actividad y selectividad y de acuerdo a la performance catalítica finalmente se seleccionaron los mejores catalizadores bimetalicos para continuar con el estudio. Las condiciones de reacción de deshidrogenación de n-butano utilizadas son las mismas que las mencionadas en el ítem VIII. 3.2.

Las Figuras VIII.3 a y b muestran los resultados de actividad obtenidos en la deshidrogenación de n-butano en el equipo continuo de los catalizadores bimetalicos para los catalizadores bimetalicos PtSn, PtGe y PtPb soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF respectivamente.

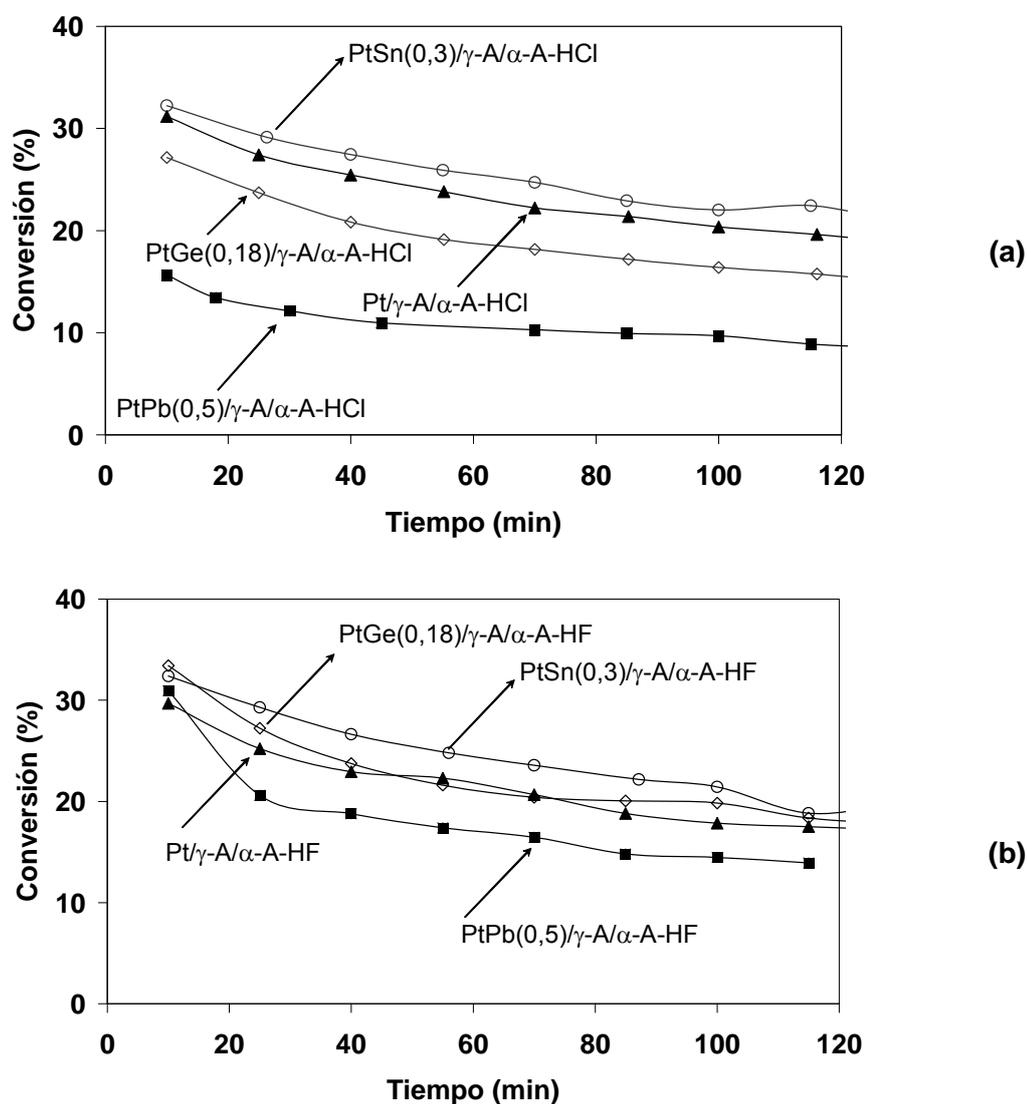


Figura VIII.3. Conversión de n-butano en función del tiempo de reacción para los catalizadores mono y bimetalicos: PtPb(0,5), PtSn(0,3) y PtGe(0,18) soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF.

En Tablas VIII.4 y 5 se resumen las selectividades iniciales y finales a todos los butenos y los rendimientos iniciales y finales. Como comparación se agrega en dichas figuras el comportamiento de los catalizadores monometálicos: Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF.

**Tabla VIII.4.** Comportamiento en la reacción de deshidrogenación de n-butano: selectividad ( $S^0$ :inicial y  $S^f$ : final) y rendimiento ( $Y^0$ :inicial y  $Y^f$ : final) a butenos de los diferentes catalizadores bimetálicos soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl

Catalizadores	$S^0$	$S^f$	$Y^0$	$Y^f$
Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	75,6	81,1	23,6	15,3
PtSn(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	92,5	93,8	29,8	19,5
PtGe(0,18)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	90,4	94,0	24,6	14,1
PtPb(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	90,3	87,8	14,1	7,40

\*  $S^0$  y  $Y^0$ : tomada a los 10 min de reacción.  $S^f$  y  $Y^f$ : tomada a los 120 min de reacción.

**Tabla VIII.5.** Comportamiento en la reacción de deshidrogenación de n-butano: selectividad ( $S^0$  y  $S^f$ ) y rendimiento ( $Y^0$  y  $Y^f$ ) a butenos inicial y final de los diferentes catalizadores bimetálicos soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl -HF

Catalizadores	$S^0$	$S^f$	$Y^0$	$Y^f$
Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF	72,2	78,6	21,4	13,5
PtSn(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF	89,9	92,1	29,1	18,3
PtGe(0,18)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF	89,8	86,7	30,0	15,4
PtPb(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF	84,8	87,8	26,2	12,1

\*  $S^0$  y  $Y^0$ : tomados a los 10 min de reacción.  $S^f$  y  $Y^f$ : tomados a los 120 min de reacción.

Analizando los resultados obtenidos de las Figuras VIII.3 a y b y de las Tablas VIII.4 y 5 podemos sacar las siguientes conclusiones:

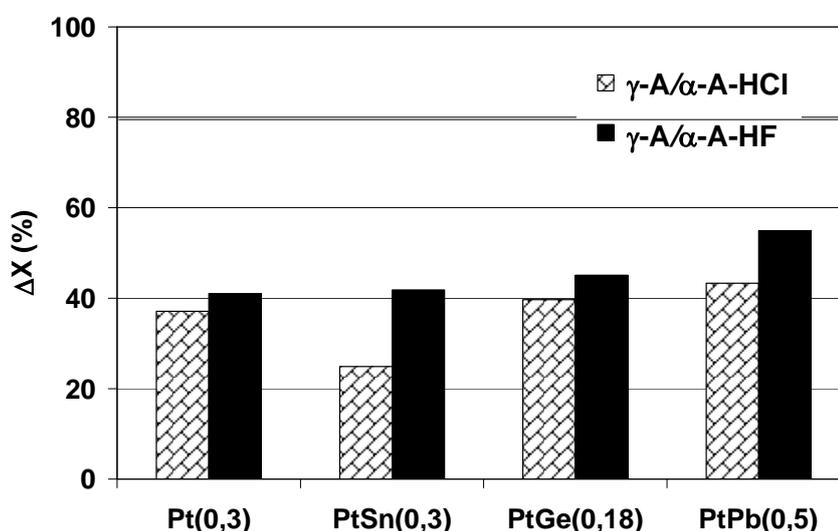
Si comparamos los catalizadores monometálicos soportados sobre ambos soportes, observamos que la performance del Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl en cuanto a conversión, selectividad y rendimiento a butenos es mejor que la del Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF.

El agregado de un segundo metal (Sn o Ge) a los catalizadores monometálicos soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF mejoró la actividad respecto del monometálicos. La adición de Sn al catalizador Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl produce un efecto benéfico en la conversión total, pero no

ocurrió lo mismo con el agregado de Ge, que tuvo menor actividad que el monometálico. El agregado de Pb no produjo mejoras importantes en las propiedades catalíticas, ya que las conversiones y los rendimientos fueron bajos cuando se utilizan ambos soportes.

En general, la adición de Sn o Ge a los catalizadores monometálicos permiten obtener catalizadores más selectivos y con mayores rendimientos a butenos cualquiera sea el soporte. El agregado de Sn potenció en mayor medida la performance catalítica respecto a los catalizadores preparados con Ge.

Para poder sacar una conclusión final sobre el soporte y los metales que conduzcan a mejores comportamientos catalíticos es necesario analizar la pérdida de actividad. En la siguiente figura se presentan los resultados de caída de la actividad a lo largo de la reacción de catalizadores mono y bimetalicos: Pt, PtSn, PtGe y PtPb soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF



**Figura VIII.4.** Resultados de caída de la actividad en deshidrogenación de n-butano a lo largo de la reacción de catalizadores mono y bimetalicos: Pt, PtSn, PtGe y PtPb soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF

En la Figura VIII.4 se puede observar que, en general, la desactivación de los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl es inferior a la de los soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HF. Esta diferencia es más marcada en los catalizadores bimetalicos. Por lo tanto, en base a todos los resultados previos se elige a la  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl como soporte para los estudios posteriores ya que los catalizadores preparados usando este soporte tuvieron mejor comportamiento catalítico, principalmente en lo referente a estabilidad.

### VIII.4.3. Conclusión.

⇒ Se descartaron los catalizadores bimetalicos PtPb cualquiera sea el soporte utilizado. De esta manera se eligieron los catalizadores bimetalicos que contenían PtSn y PtGe y luego se estudió el efecto del aumento de la concentración del segundo metal utilizando **solamente** el soporte  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl.

### VIII. 4.4. Estudio del agregado de Li a los catalizadores bimetalicos de PtSn y PtGe soportados sobre $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl.

Además, para este estudio fue preparado el soporte  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li (0,1%) como se describió en el capítulo VII. Dada la baja acidez de la capa de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositada se eligió una baja concentración de Li (0,1%) para hacer el dopaje. Con la misma metodología empleada en los incisos VIII.4 a y b se prepararon los catalizadores bimetalicos PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li. Considerando la conclusión alcanzada anteriormente no se preparó ningún catalizador basado en Pb y dopado con Li.

A continuación en la Tabla VIII.6 se resume la composición de los catalizadores dopados con Li estudiados. A modo de comparación se presentan las composiciones de los catalizadores bimetalicos sin dopar.

**Tabla VIII.6.** Resumen de los catalizadores bimetalicos: PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl -Li

Catalizador	% Nominal del segundo metal		% Nominal del metal alcalino
	Sn	Ge	Li
PtSn(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	0,3	-	-
PtSn(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li	0,3	-	0,1
PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	0,5	-	-
PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li	0,5	-	0,1
PtGe(0,18)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	-	0,18	-
PtGe(0,18)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li	-	0,18	0,1
PtGe(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	-	0,3	-
PtGe(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li	-	0,3	0,1

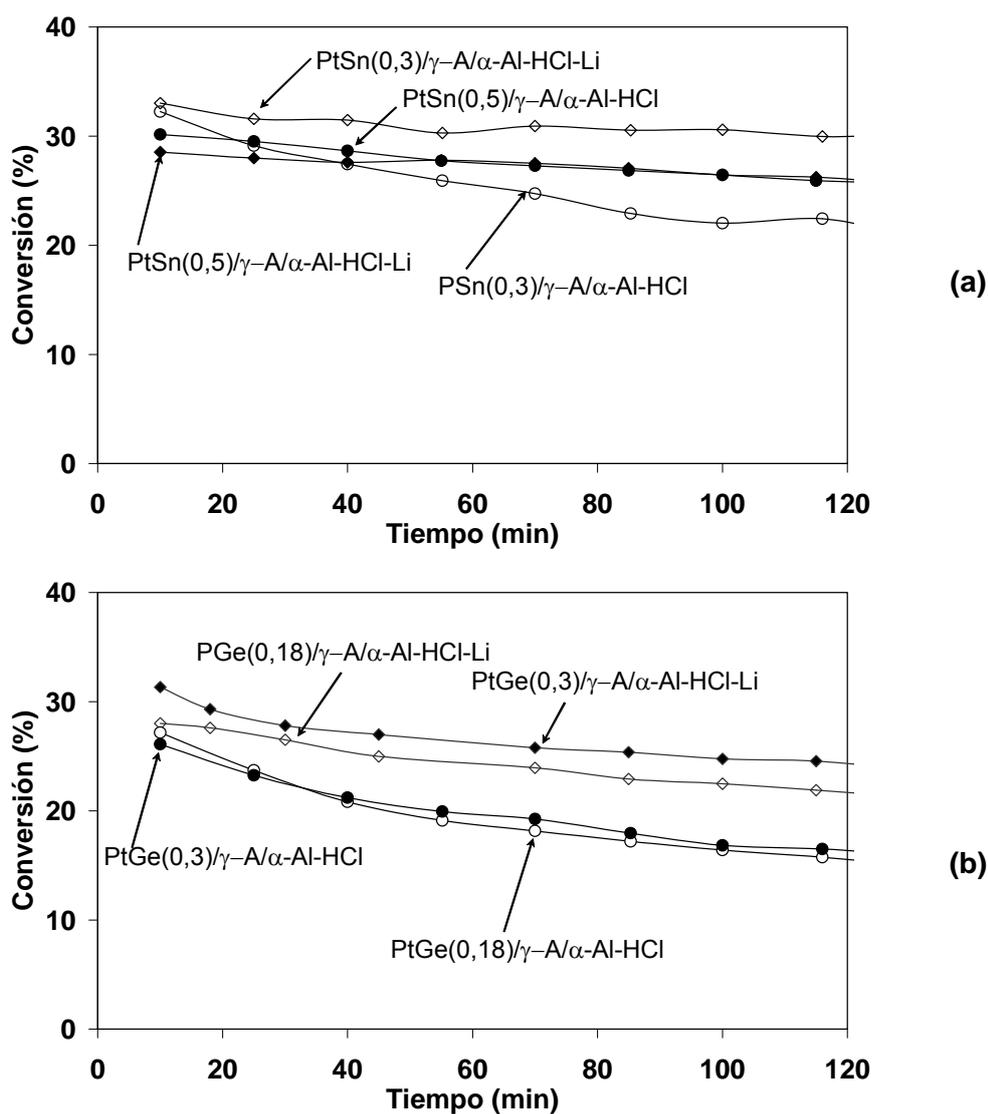
#### VIII. 4.4.1. Estudio del desempeño catalítico de los catalizadores bimetalicos: PtSn y PtGe soportados sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl y $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li en la reacción de deshidrogenación de n-butano.

Los diferentes catalizadores bimetalicos de PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li fueron estudiados en la reacción de deshidrogenación de n-butano utilizando tanto un equipo de flujo continuo como uno de pulsos. Las condiciones de reacción de deshidrogenación de n-butano utilizadas en dichas reacciones son las mismas que las mencionadas en el Capítulo V.

Las Figuras VIII.5 a 7 resumen los resultados obtenidos en la deshidrogenación de n-butano en el equipo continuo de los catalizadores bimetalicos a fin de evaluar el agregado del segundo metal, la incidencia del método de preparación y el agregado del metal alcalino al soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl en la performance catalítica. En las Figuras VIII.5 a y b se muestra la variación de la conversión total de butano en función del tiempo de reacción para los catalizadores bimetalicos de PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li, respectivamente.

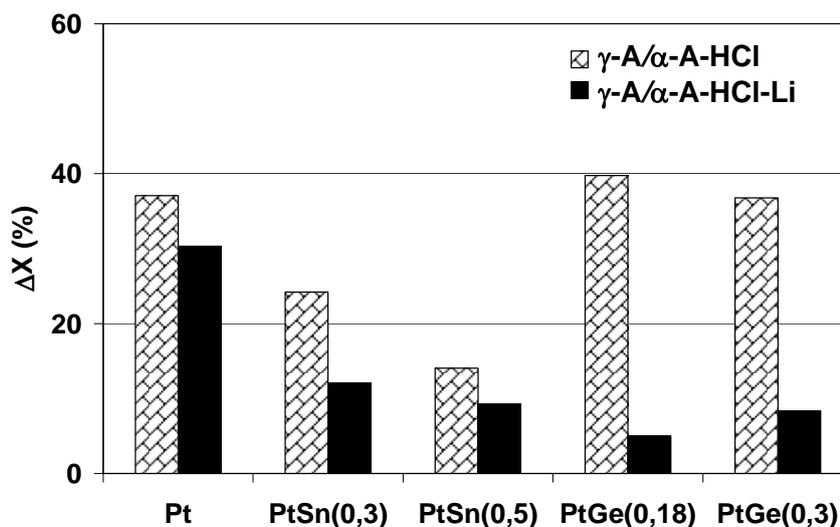
Al analizar, la actividad de los catalizadores bimetalicos de PtSn (Figura VIII.5 a) se vio que resultaron ser más activos los catalizadores PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl y PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li con niveles de conversión inicial cercanos al 30% que se mantuvieron prácticamente constante a lo largo de los experimentos. También se encuentra entre esas curvas la del PtSn(0,3)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li. De esto se desprende que **no hay un efecto importante del Li** sobre la conversión. Los catalizadores PtSn tuvieron la misma tendencia, mayor actividad cuanto mayor es la carga de Sn cualquiera fuera el soporte usado. Este efecto de aumento de actividad con el agregado de Sn fue más marcado en los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl mientras que prácticamente no hubo diferencias entre los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li.

En cambio se observó un **efecto positivo del Li** sobre la conversión en los catalizadores PtGe (Figura VIII.5 b). Los catalizadores PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li, cualquiera sea el contenido de Ge, resultaron ser mucho más activos que los soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl. Del mismo modo, el agregado de Ge produjo el mismo efecto, es decir, resultó más activo el catalizador con mayor carga.



**Figura VIII.5.** Conversión de *n*-butano en función del tiempo de reacción (en flujo continuo) para los catalizadores PtSn (a) y PtGe (b) soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li.

Al mismo tiempo, se estudió la pérdida de la actividad a lo largo de la reacción (definida de la misma manera que en el capítulo V); los resultados se condensan en la Figura VIII.6.



**Figura VIII.6.** Resultados de caída de la actividad a lo largo de la reacción de catalizadores mono y bimetalicos de PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li.

La pérdida de la actividad de los catalizadores monometálicos fue menor para el soportado sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li tal como se esperaba. Luego, los catalizadores bimetalicos de PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li tienen menor caída de la actividad que el monometálico y que los soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl. En general, los catalizadores de PtSn desactivaron menos que los de PtGe cualquiera sea el soporte. Además, los catalizadores PtGe/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl tienen valores de caída de la actividad similares al monometálicos, que se ve reflejado en su baja actividad. El catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li fue el que menos desactivó entre los catalizadores de Pt-Sn, mientras que el PtGe(0,18)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl tuvo la mayor caída de actividad de todos los catalizadores. El agregado de Li a los catalizadores produce claramente una menor desactivación respecto del soporte no dopado. Además, de acuerdo a lo dicho previamente, el Li conduce a catalizadores que presentan un mayor rendimiento a todos los butenos. Esto parece indicar, que hasta ahora el **agregado de Li es beneficioso**.

#### VIII.4.4.1.1. Contenido de C de los catalizadores luego de la reacción de deshidrogenación de *n*-butano en flujo continuo.

La formación de depósitos carbonosos sobre el catalizador, con la consiguiente pérdida de actividad, se produce por polimerización de las olefinas formadas durante la deshidrogenación. La reacción de polimerización es catalizada tanto por los sitios ácidos como por el metal. En esta última vía, la reacción se comporta como demandante y se lleva a cabo preferencialmente en el mismo tipo de sitios que la hidrogenólisis, es decir que

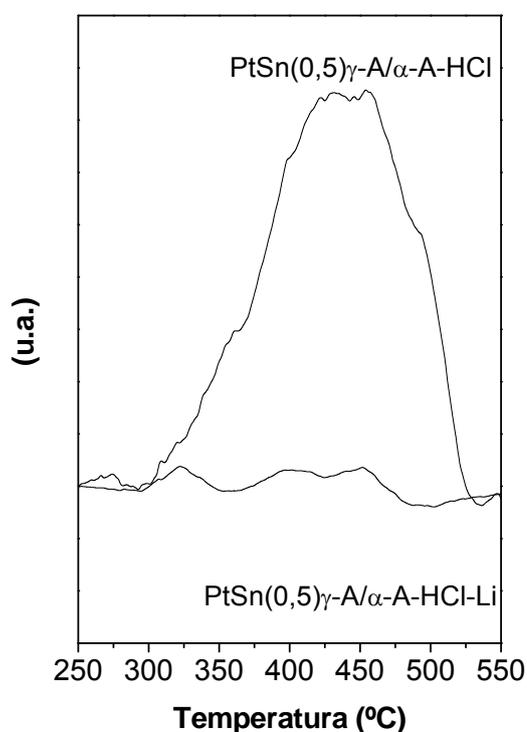
requiere determinados ensambles de átomos de Pt. En la Tabla VIII.7 se muestran los resultados de contenido de C (OTP) luego de la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo de los catalizadores PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li.

**Tabla VIII.7.** Resultados de contenido de C luego de la reacción de los catalizadores PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li.

Catalizador	Contenido de C (%)	
	$\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	$\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li
PtSn(0,5)	0,46	< 0,1

De la tabla anterior es posible decir, que el agregado de Li al soporte, desfavorece la deposición de C ya que lo reduce notablemente.

Además, en la Figura VIII.7 se presentan los perfiles de OTP para los catalizadores PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li luego de terminada la reacción de deshidrogenación de n-butano. Se obtuvieron estos perfiles para observar si el carbón depositado afecta a la función metálica o al soporte, o bien a ambas y en que medida lo hace.



**Figura VIII.7.** Perfiles de TPO para los catalizadores PtSn soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li luego de terminada la reacción de deshidrogenación de n-butano.

De acuerdo a la Figura VIII.7 y a la Tabla VIII.7 se observa que al agregar Li se inhibe la formación de ambos tipos de coque (tanto de la función metálica como del soporte) ya que produce un envenenamiento de los sitios más fuertes (que están presentes en el soporte  $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl en muy baja concentración). En conclusión, se produce una inhibición de los sitios que catalizan la reacción de polimerización y de este modo, una disminución del carbón depositado.

Con respecto a los perfiles de oxidación a temperatura programada (OTP), el perfil del PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl presenta un pico grande y ancho que abarca desde bajas temperaturas, atribuible a un coque más próximo a la superficie metálica, hasta mayores temperaturas debido al carbón depositado sobre el soporte [1-4]. En el caso de PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl-Li el coque formado es claramente menor, como será también visto posteriormente en las reacciones de deshidrogenación de butano mediante la técnica de pulso.

Luego, las selectividades a todos los butenos en función del tiempo de reacción para los catalizadores de PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl y  $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl-Li se muestran en la Figura VIII. 8 a y b respectivamente.

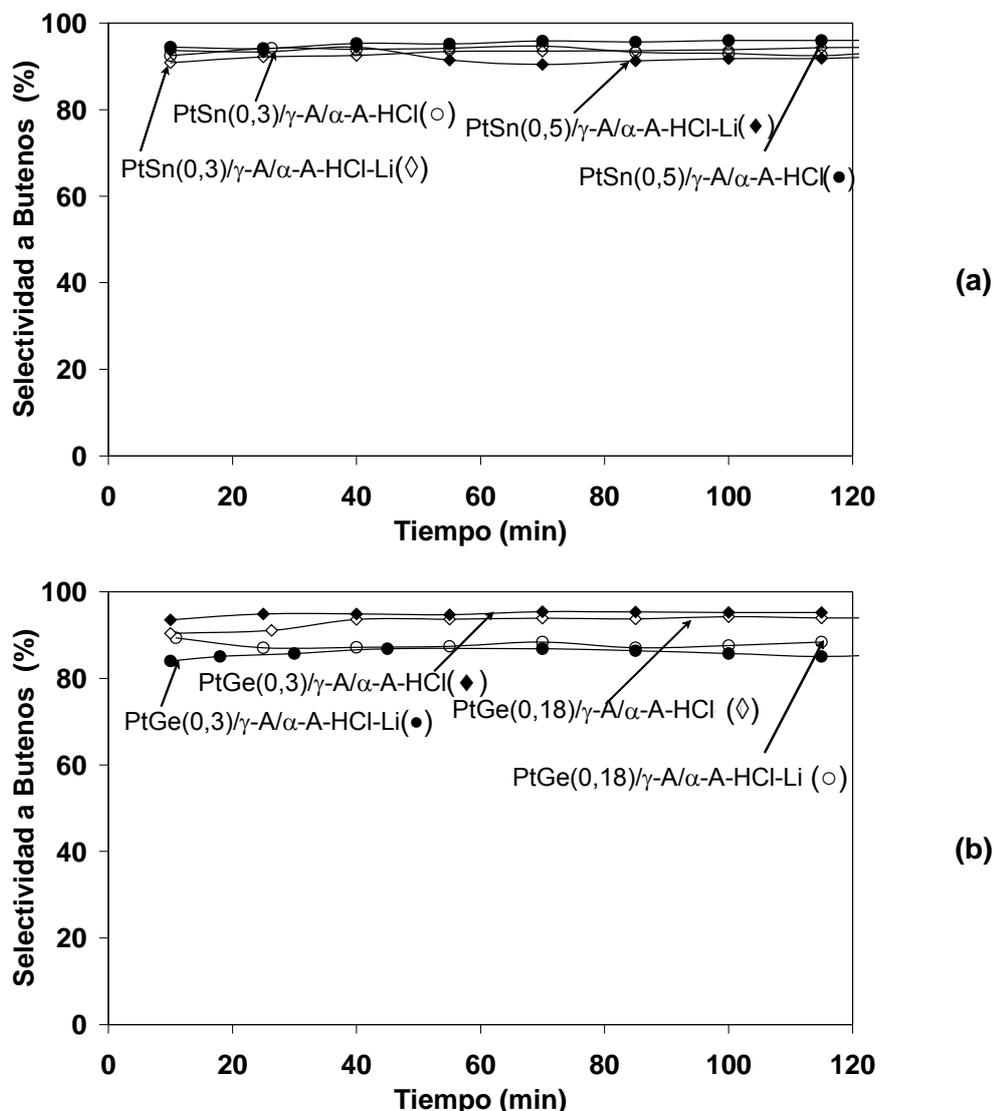
Primeramente se observó que las selectividades a las diferentes olefinas prácticamente no cambian a través del tiempo de reacción de los catalizadores ensayados.

Es de indicar que prácticamente no hay diferencias de selectividad en los catalizadores PtSn con el agregado de Li al soporte. Por otro lado, para los catalizadores de PtGe cuando se agrega Li al soporte la selectividad es levemente menor a la que se observa en el catalizador no dopado, cosa que se esperaba lo contrario. ***El efecto del Li sobre la selectividad, no parece ser muy importante para la dupla PtSn pero tiene un pequeño efecto adverso para la dupla PtGe.***

Es de tener en cuenta que el agregado de Li tiene dos efectos, por un lado produciría la disminución de acidez del soporte con la consecuente disminución de la actividad hacia reacciones laterales indeseables y por otro lado tiene una influencia sobre la función metálica tal como lo ha informado Padró [5]. Dicha influencia sobre la función metálica parece depender de la naturaleza de la fase metálica, aunque no está aún bien determinada la causa y el mecanismo por la cual tiene lugar. Respecto a su efecto sobre la función ácida es de indicar que es notoria sobre soportes de importante acidez, pero puede ser de muy poca magnitud cuando el Li se agrega a soportes de baja acidez, como es el caso que se está analizando, donde la capa de  $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  depositada sobre las esferas inertes posee una acidez muy baja (Ver capítulo VII).

Además puede observarse que en ***los catalizadores de PtSn son más selectivos que los catalizadores de PtGe, principalmente para la serie  $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl-Li.*** En el caso

de la serie  $\gamma$ -Al $\alpha$ -A-HCl las diferencia entre selectividades de PtSn y PtGe son mínimas, inclusive el catalizador PtSn(0,5) tiene una selectividad muy similar a PtGe(0,3). En términos generales hay un efecto positivo del aumento de la carga de Sn y Ge sobre la selectividad para ambos catalizadores.



**Figura VIII.8.** Selectividad a butenos totales en función del tiempo de reacción para los catalizadores de PtSn (a) y PtGe (b) soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -A-HCl-Li

#### VIII.4.4.1.2. Análisis de las selectividades internas a diferentes butenos en la reacción de deshidrogenación a *n*-butano en flujo continuo.

Por otro lado también se estudiaron las selectividades a diferentes butenos en la reacción realizada en flujo continuo. A continuación se presenta la Tabla V.8 que muestra la relación de selectividad inicial hacia 1-buteno y 2-buteno (*cis*-2 buteno + *trans*-2 buteno),

$[S_{\text{Butadieno}}]$ ,  $[S_{\text{Butadieno}}/S_{1B}]$  y  $[S_{1B}/S_{2B}]$  medida en experiencias de flujo continuo de los catalizadores de Pt, PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl}$  y  $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl-Li}$ .

La isomerización esquelética es llevada a cabo principalmente en los sitios ácidos del soporte y en menor proporción puede ser catalizada mediante la fase metálica. Las reacciones de craqueo e isomerización son controladas por la función ácida del catalizador. El primero requiere sitios ácidos fuertes y la segunda sitios de mediana acidez [6,7]. Dada la baja acidez de los soportes usados, no se encontraron productos de isomerización esquelética.

Como ya se mencionó, en la reacción de deshidrogenación de n-butano en flujo continuo, se forman preferentemente 1 y 2-buteno y solo una pequeña cantidad de butadieno.

**Tabla V.8.** Relación de selectividad inicial hacia 1-buteno y 2-buteno (*cis*-2 buteno + *trans*-2 buteno),  $[S_{\text{Butadieno}}]$ ,  $[S_{\text{Butadieno}}/S_{1B}]$  y  $[S_{1B}/S_{2B}]$  medida en experiencias de flujo continuo de los catalizadores Pt, PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl}$  y  $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl-Li}$

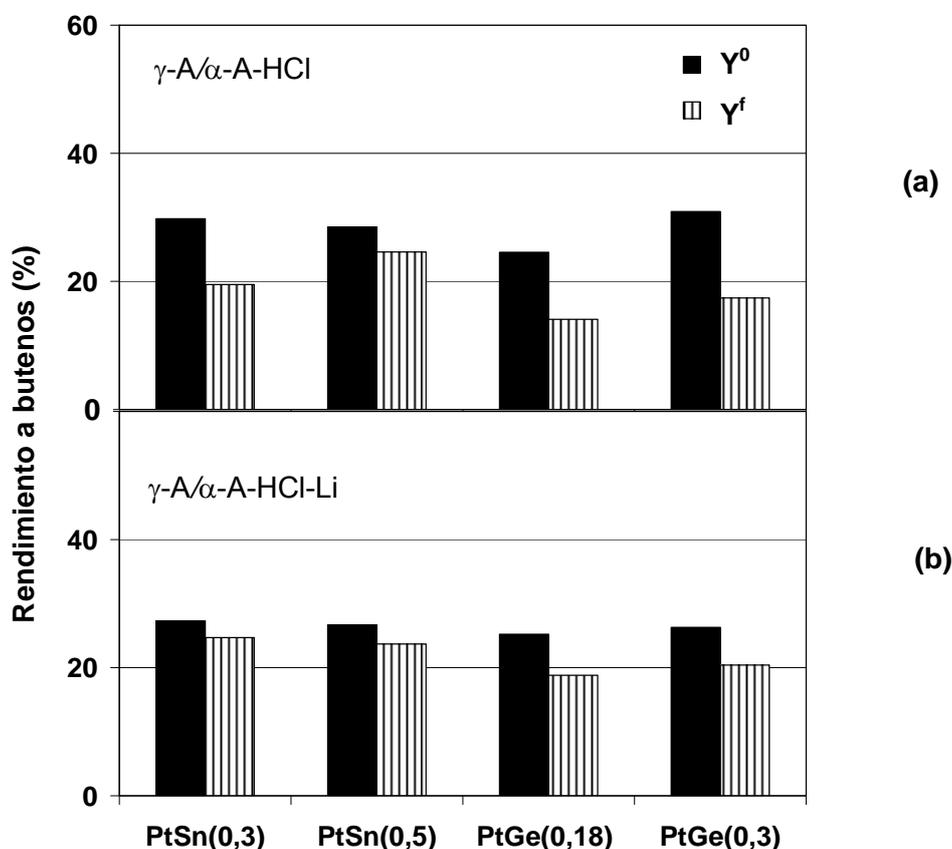
Catalizadores	$[S_{1B}]$	$[S_{2B}]$	$[S_{\text{Butadieno}}]$	$[S_{\text{Butadieno}}/S_{1B}]$	$[S_{1B}/S_{2B}]$
Pt/ $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl}$	24,9	50,9	2,16	3,14	0,488
PtSn(0,3)/ $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl}$	28,4	62,5	2,70	3,29	0,453
PtSn(0,5)/ $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl}$	28,7	64,5	2,13	3,32	0,445
PtGe(0,18)/ $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl}$	28,8	61,9	2,46	3,24	0,464
PtGe(0,3)/ $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl}$	28,1	64,5	2,29	3,38	0,435
Pt/ $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl-Li}$	22,6	40,4	1,41	2,85	0,559
PtSn(0,3)/ $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl-Li}$	28,1	62,9	2,13	3,31	0,446
PtSn(0,5)/ $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl-Li}$	27,6	62,5	2,15	3,34	0,442
PtGe(0,18)/ $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl-Li}$	24,8	55,4	2,35	3,32	0,448
PtGe(0,3)/ $\gamma\text{-A}/\alpha\text{-A-HCl-Li}$	25,8	57,7	2,22	3,32	0,447

Los catalizadores de PtSn fueron menos selectivos a butadieno que los de PtGe, pero el agregado de Li redujo muy levemente la selectividad a estos productos. Los catalizadores PtSn formaron cantidad de butenos muy levemente superiores a los de PtGe cuando se usaron soportes no dopados. En el caso de los soportes dopados con Li, las selectividades a butenos de los catalizadores de PtSn fueron mayores a las de los catalizadores de PtGe.

En los catalizadores PtSn/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl, al aumentar la cantidad del Sn aumentaron 1 y 2-butenos pero se redujo el butadieno. En cambio en PtSn/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li se redujo la cantidad de 1-buteno, 2-buteno y la selectividad a butadieno se mantuvo.

En conclusión, se observa a partir de la Tabla VIII.8 que tanto el agregado de un segundo metal (Sn o Ge) al Pt, como el uso de un dopante (Li) no afectan de modo significativo la selectividad interna a butenos.

Luego, los rendimientos iniciales y finales a todos los butenos para los catalizadores de PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li se muestran en la Figura VIII. 9 a y b respectivamente.



**Figura VIII.9.** Rendimientos iniciales y finales a todos los butenos para los catalizadores de PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl (a) y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li (b).

Y<sup>0</sup>: tomado a los 10 min de reacción y Y<sup>f</sup>: tomado a los 120 min de reacción.

También, es posible observar que prácticamente no hay diferencias de rendimientos en los catalizadores PtSn con el agregado de Li al soporte (Figura VIII.9 a y b). El catalizador PtSn(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li tuvo un rendimiento a butenos bastante similar que

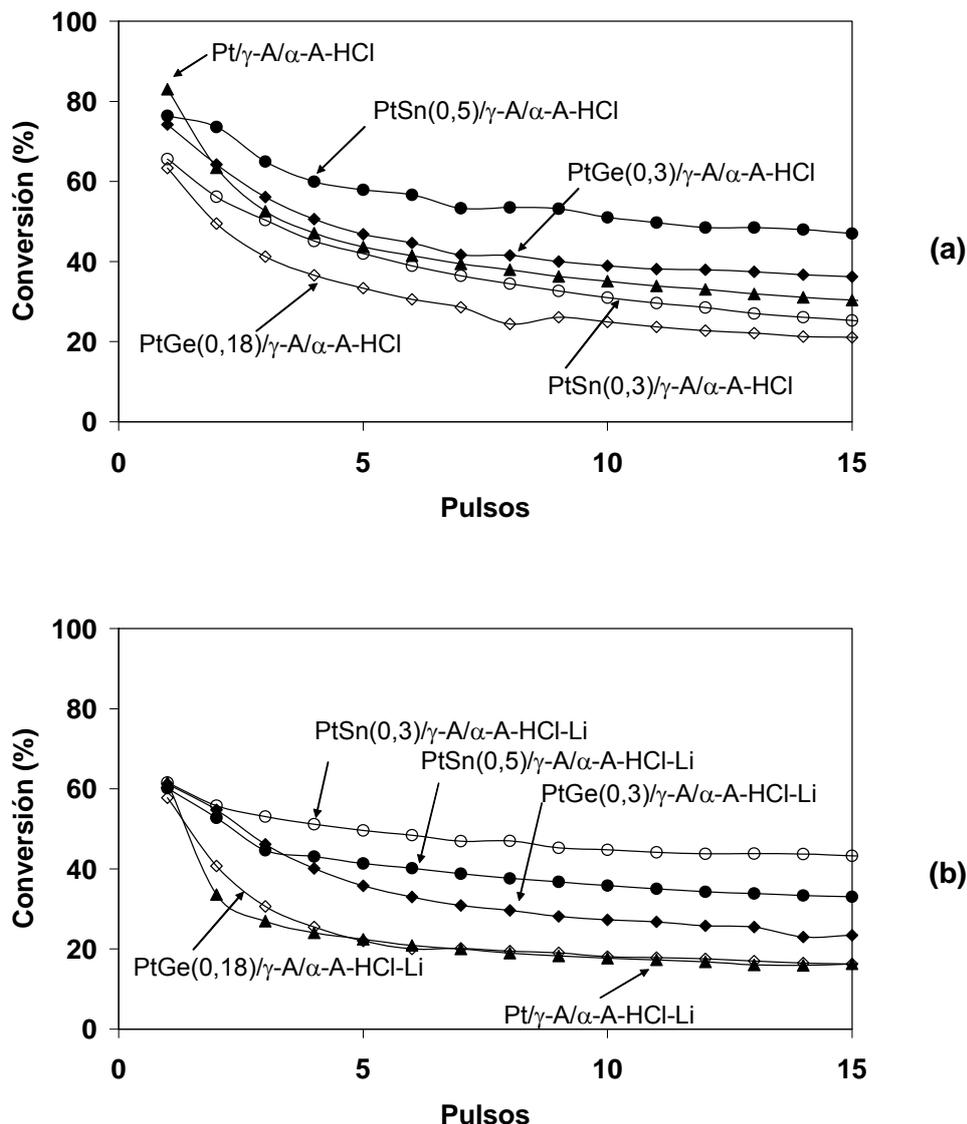
PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li, sin embargo el este último tuvo mayor rendimiento final y es un catalizador más estable en el tiempo.

Es de notar que si bien los catalizadores de PtGe tuvieron rendimientos finales algo mayor cuando se agrega Li al soporte (Figura VIII.9 b), el efecto del Li no parece ser muy importante para la cupla PtSn pero tiene un pequeño efecto positivo para la cupla PtGe.

Además, se observa en las Figuras VIII.9 a y b que **los rendimientos de los catalizadores de PtSn fueron superiores a los de PtGe, observándose un efecto positivo de la adición del segundo metal**. Además, cuanto mayor fue el contenido del segundo metal, algo mayor fue el rendimiento, cualquiera fuera el soporte utilizado.

#### III. 4.4.2. Deshidrogenación de n-butano mediante la técnica de pulsos

Se evaluaron los comportamientos de los catalizadores mono y bimetalicos de PtSn y de PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li en las primeras etapas de la reacción, mediante un equipo de inyección de pulsos de n-butano, siguiendo la misma metodología que en el capítulo V. Los resultados se agrupan en las Figuras V.10 a 12.



**Figura VIII.10.** Conversión de *n*-butano en función del número de pulsos para los catalizadores de Pt, PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl (a) y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li (b).

Los resultados de conversión que se observan en la Figuras VIII.10 a y b indican que para las dos series de catalizadores monometálicos la conversión cae muy rápidamente en las etapas iniciales de la reacción (primeros pulsos). En el caso de Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl existe una fuerte retención de carbón en el primer pulso la cual aumenta paulatinamente. Este catalizador retiene más carbón que los catalizadores bimetalcos de PtSn y PtGe. Es de observar que los catalizadores monometálicos muestran una actividad en el primer pulso mayor que los bimetalcos tanto de Sn como de Ge. A partir del pulso 4 tuvieron una tendencia en la actividad similar al mostrado en las experiencias de flujo continuo.

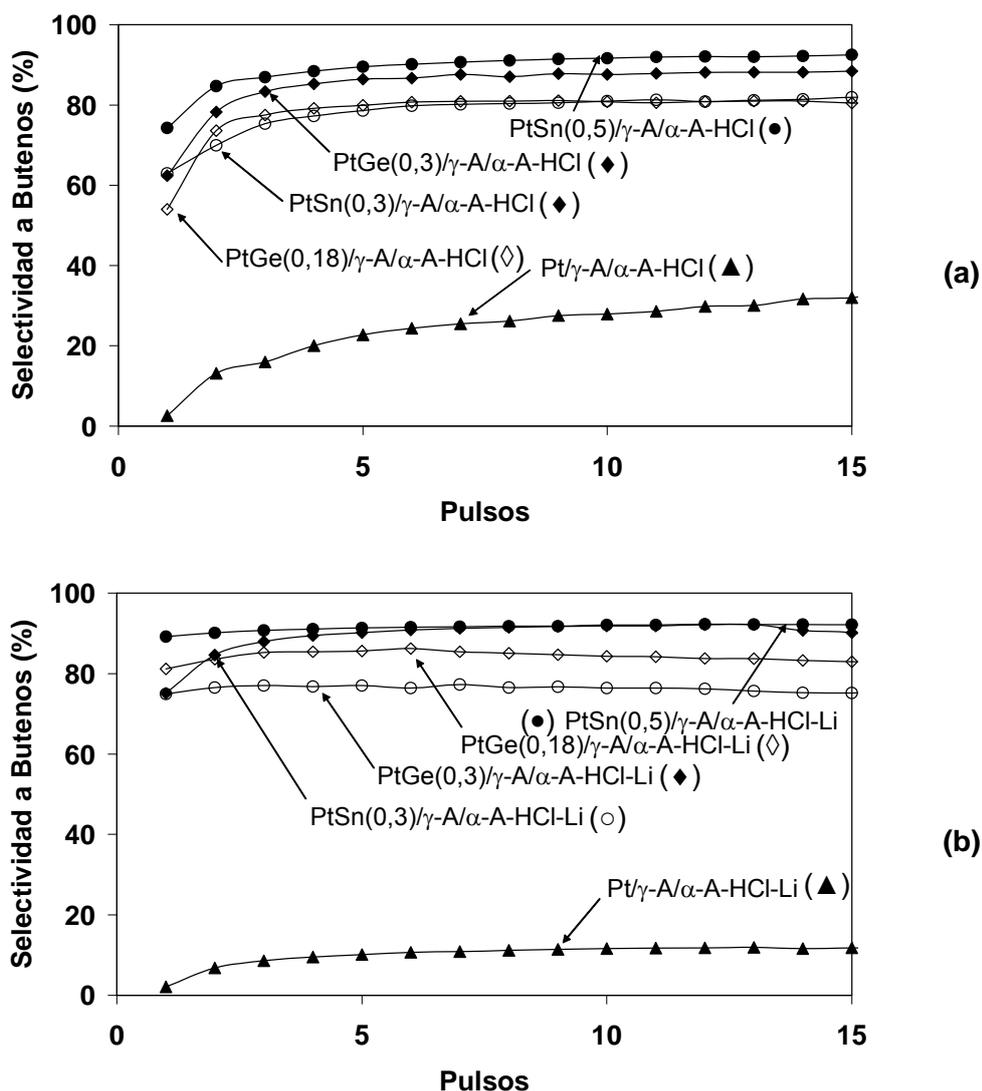
Los catalizadores bimetálicos (tanto para Sn como para Ge) soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl fueron más activos durante las primeras etapas de la reacción que los correspondientes a los soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li.

Los catalizadores bimetálicos que contienen Li tuvieron una actividad inicial similar al del monometálico. Es de notar que este comportamiento es inverso al mostrado en las experiencias en flujo continuo y ello puede deberse a la fuerte desactivación inicial que sufren en general los catalizadores monometálicos durante los primeros 10 min de reacción en flujo continuo. Es de destacar que la actividad medida a los 10 min de iniciada la reacción corresponde a la de un catalizador ya desactivado.

En líneas generales los catalizadores bimetálicos (tanto para Sn como para Ge) soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl fueron más activos durante las primeras etapas de la reacción que los correspondientes a los soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li.

En cuanto a los catalizadores de PtSn soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl se observa que para una carga de Sn de 0,5 % la conversión a lo largo de los pulsos es mayor que para 0,3 % Sn. Al mismo tiempo, el catalizador con 0,5% Sn tiene un comportamiento mas estable que el catalizador con 0,3 %, compatible con los resultados de flujo continuo. Por otro lado, al analizar los catalizadores de PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl se observa que para una carga de Ge de 0,3 % la conversión es mayor que para 0,18 % Ge.

Por otro lado, en los catalizadores de PtSn soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li se observa que para una carga de Sn de 0,3 % la conversión a lo largo de los pulsos es mayor que para 0,5 % Sn. El catalizador con 0,3% Sn tiene un comportamiento mas estable que el catalizador con 0,5 % de Sn. También, para los catalizadores de PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li se observa que para una carga de Ge de 0,3 % la conversión en los primeros pulsos es mayor que para 0,18 % Ge.



**Figura VIII.11.** Selectividad a butenos en función del número de pulsos para los catalizadores de Pt, PtSn y PtGe soportados  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl (a) y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li (b).

También, del análisis de las selectividades en las Figuras VIII.11 a y b se observa que los catalizadores monometálicos preparados con  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl resultaron ser más selectivos que los preparados con  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li. Es de destacar que la selectividad a todos los butenos en ambos catalizadores monometálicos fue muy baja, predominando en ellos los productos más livianos. El catalizador Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li produjo menor selectividad a butenos que Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl debido posiblemente a una interacción del Li con la fase metálica y se observó también menor cantidad de butadienos debido a la menor acidez del soporte.

Luego, los catalizadores bimetálicos de PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li fueron más selectivos que los soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl en el primer pulso. El

catalizador más selectivo resulto ser: PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li (89-92%).

Es de notar que, los catalizadores de PtSn resultaron ser más selectivos que los PtGe y más aun cuanto mayor era el contenido del segundo metal cuando se utiliza  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl como soporte, siendo esto compatible con los resultados obtenidos en flujo continuo.

Debe indicarse además, que los catalizadores bimetálicos presentan una selectividad claramente mayor que los monometálicos correspondientes, lo cual indica el **efecto positivo de la adición del segundo metal sobre la selectividad a todos los butenos**. También, de estas figuras se ve que hay un **efecto positivo del agregado de Li** sobre la selectividad aunque esa incidencia es **de poca magnitud**.

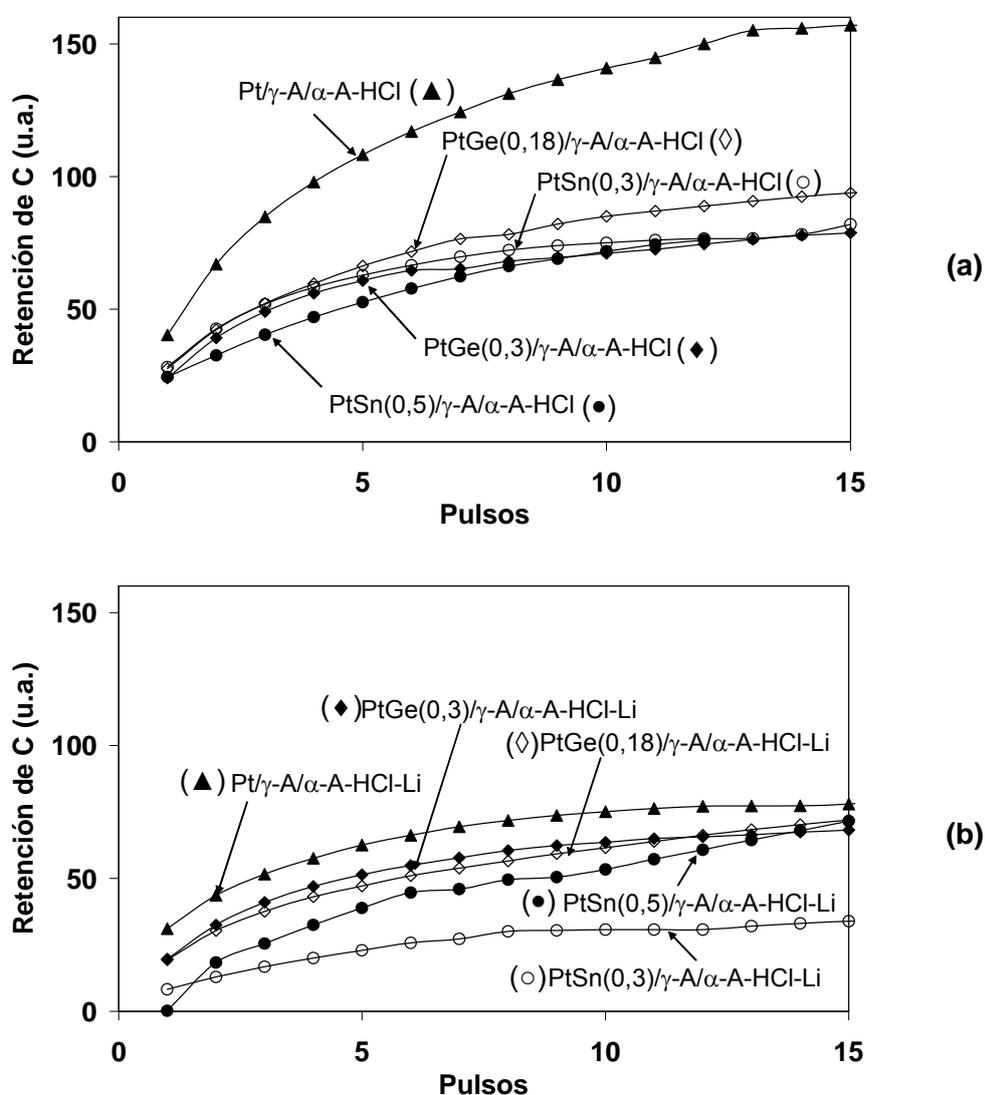


Figura VIII.12. Retención de carbono en función del número de pulsos para los catalizadores Pt, PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl (a) y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li (b).

Es de notar que el catalizador monometálico soportado sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li presenta una retención de C superior a la de los bimetálicos de PtSn y PtGe. Pero al mismo tiempo los catalizadores PtGe presentaron mayores valores retención de C en los pulsos iniciales respecto de los de PtSn. Esto se ve reflejado en la mayor caída de actividad de los catalizadores de PtGe en flujo continuo. Según las Figuras V.12 a y b los catalizadores bimetálicos retienen menos cantidad de carbón que los catalizadores monometálicos y los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li menos que los soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl.

Puede observarse también que, al aumentar el contenido de Sn disminuye la cantidad de carbón depositado lo largo de los pulsos inyectados. Esto indicaría que durante las primeras etapas de la reacción la interacción ente el Pt y el Sn produce inhibición de las reacciones formadoras de coque. Esto mismo ocurrió con los catalizadores PtGe pero en menor medida. Los catalizadores sin dopar fueron los que tuvieron mayor retención de carbón dado que su actividad fue mayor. Esto también se evidenció en el análisis de OTP comentado anteriormente.

#### VIII.4.5. Conclusión de los resultados de deshidrogenación de n-butano.

Analizando los resultados obtenidos en conjunto en los ensayos de deshidrogenación de n-butano podemos sacar las siguientes conclusiones:

⇒ El desempeño catalítico del Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl en cuanto a conversión y selectividad a butenos es mejor que la del Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li aunque con mayor desactivación. Posiblemente algunas fracciones de C depositado sobre el metal en el catalizador Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl, tendría efectos tóxicos sobre el metal desactivándolo paulatinamente y disminuiría preferentemente los sitios hidrogenolíticos y por ende aumenta la selectividad.

⇒ Si se comparan los catalizadores bimetálicos de PtSn soportados sobre ambos soportes, vemos que para los catalizadores preparados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl son ligeramente mas activos pero su selectividad (medida en flujo continuo) tiene valores ligeramente menores a los soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li. Su desactivación mejoró con el agregado de Li y el rendimiento a todos los butenos difirió levemente al cambiar el método de preparación del soporte.

⇒ Al comparar los catalizadores bimetálicos PtGe soportados sobre ambos soportes, vemos que para los catalizadores preparados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl su selectividad (medida en flujo continuo) tiene valores superiores a los soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li. Su nivel de conversión fue superior en los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li y

el rendimiento a todos los butenos no difirió mayormente al cambiar el método de preparación del soporte. Se observó un efecto positivo del Li sobre los catalizadores PtGe ya que mejoró notablemente su desactivación.

⇒ Cuando se agrega Li la selectividad no es favorecida, al contrario a veces es desfavorecida, una posible explicación es que el agregado del segundo metal sería suficiente para bloquear los sitios ácidos de la alúmina ya que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formada a partir de bohemita tiene una acidez menor que una  $\gamma$ -alúmina comercial como sería la CK-300 de Cynamid Ketjen, visto en el capítulo VII. Además Li podría interactuar con el Pt quedando menos sitios activos expuestos. Al mismo tiempo, el agregado del segundo metal (Sn o Ge) como la adición de Li, no afectan de modo significativo la selectividad interna a butenos.

⇒ En cuanto a las experiencias de pulsos de n-butano, los catalizadores monometálicos soportados sobre ambos soportes muestran una actividad en el 1er pulso mayor que los bimetálicos tanto de Sn como de Ge. Este comportamiento es inverso al mostrado en las experiencias en flujo continuo y ello puede deberse a la fuerte desactivación inicial que sufren los catalizadores monometálicos durante los primeros 10 min de reacción.

⇒ Los catalizadores bimetálicos (tanto para Sn como para Ge) soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl fueron más activos durante las primeras etapas de la reacción que los correspondientes a los soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li. Esto justifica la mayor retención de carbón observada en los primeros 15 pulsos para los catalizadores bimetálicos soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl que aquellos soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li.

⇒ Según los resultados de OTP y reacción de pulsos, la desactivación parecería estar relacionada con la formación de coque como también la diferente toxicidad y localización del mismo sobre la superficie de los catalizadores. El agregado del segundo metal y más aun del Li, bloquearían las vías de formación de carbón.

⇒ En el caso del catalizador sin dopar, el Sn sería responsable de un mejor transporte del coque de los sitios metálicos al soporte o ejercería un efecto estabilizante sobre los catalizadores de Pt y conduciría a catalizadores más estables disminuyendo la energía de adsorción de los precursores de coque. Además el Sn inhibe la formación de coque debido al bloqueo de los sitios activos y puede ser responsable de la disminución de la velocidad de deposición de coque mediante un efecto electrónico [8-10]. Luego, el efecto de la adición del segundo metal y del Li se complementan.

⇒ ***Es de remarcar que, en general, el rendimiento a todos los butenos es superior para la cupla PtSn que para la cupla PtGe independientemente del soporte usado.***

#### VIII. 4.6. Caracterización de la fase metálica de los catalizadores soportados sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl y $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en la reacción de deshidrogenación de *n*-butano en flujo continuo y de pulso, se decidió estudiar con más detalles el estado de la fase metálica de catalizadores.

##### VIII. 4.6.1. Reacciones sonda de la fase metálica. Deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano.

La fase metálica de los catalizadores de PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li se caracterizó mediante las siguientes reacciones sondas: deshidrogenación de ciclohexano, reacción insensible al tamaño de partícula metálica [11,12] e hidrogenólisis de ciclopentano, reacción sensible al tamaño de la partícula metálica [13-16], dichas reacciones sondas se utilizaron para determinar el estado de la superficie metálica, tanto del PtGe como del PtSn. Es de indicar que el Sn como el Ge no son activos en ambas reacciones en que se llevaron a cabo.

En las Tablas VIII.9 y 10 se presentan los resultados de velocidad inicial ( $R^0_{CH}$ ) y energía de activación en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano a 400°C y la velocidad inicial de hidrogenólisis de ciclopentano ( $R^0_{CP}$ ) a 500°C para los catalizadores de Pt, PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li respectivamente. Las muestras fueron previamente reducidas a 500°C.

**Tabla VIII.9.** Valores energía de activación y de velocidad de reacción inicial para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano ( $R^0_{CH}$ ) y de velocidad inicial de hidrogenólisis de ciclopentano ( $R^0_{CP}$ ) para los catalizadores Pt, PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl

Catalizador	$R^0_{CH}$ (mol/h.g cataliz)	Energía Activación (kcal/mol)	$R^0_{CP}$ (mol/h.g cataliz)
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HCl	67,6	5,88	3,17
PtSn(0,3)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HCl	33,0	4,84	0,66
PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HCl	9,85	5,15	0,05
PtGe(0,18)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HCl	30,4	13,2	0,07
PtGe(0,3)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HCl	15,9	11,7	0,05

**Tabla VIII.10.** Valores energía de activación y de velocidad de reacción inicial para la reacción de deshidrogenación de ciclohexano ( $R^0CH$ ) y de hidrogenólisis de ciclopentano ( $R^0CP$ ) para los catalizadores Pt, PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl-Li

Catalizador	R <sup>o</sup> CH (mol/h.g cataliz)	Energía Activación (kcal/mol)	R <sup>o</sup> CP (mol/h.g cataliz)
Pt/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl-Li	68,2	5,87	3,45
PtSn(0,3)/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl-Li	15,2	5,68	0,76
PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl-Li	2,30	5,09	0,07
PtGe(0,18)/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl-Li	4,85	38,8	0,07
PtGe(0,3)/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl-Li	0,53	29,4	0,07

De los resultados resumidos en las Tablas VIII.9 y VIII.10 fue posible observar en los catalizadores monometálicos que prácticamente no hubo diferencias en la energía de activación y en las velocidades iniciales de reacción.

También de la observación de dicha tabla, se concluye que el agregado de Sn a los catalizadores de Pt soportados sobre  $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl o  $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl-Li disminuye la actividad deshidrogenante como se observa por la caída en la velocidad inicial de reacción ( $R^0CH$ ). Esto indicaría un efecto geométrico importante de bloqueo del Pt por el Sn, disminuyendo la cantidad de átomos de Pt expuestos. Esa caída fue mayor cuanto mayor es el contenido de Sn agregado. No se produjeron grandes modificaciones de la energía de activación de la reacción por lo que no habría modificaciones electrónicas significativas en los catalizadores soportados sobre ambos soportes. También se produjo la disminución brusca de las velocidades de reacción de hidrogenólisis de CP, indicando que hay una reducción de las capacidades hidrogenolíticas de la fase metálica.

Por otro lado, la adición de Ge produce un aumento en la energía de activación en la deshidrogenación de CH, indicando una modificación de la naturaleza de los sitios activos, interacción entre el Pt y el Ge o posibles modificaciones electrónicas en la fase metálica con transferencia de carga del Pt al promotor, que es más fuerte para los sistemas bimetálicos soportados sobre  $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl-Li. La importante disminución de  $R^0CH$ , indicarían efectos geométricos de bloqueo del Pt por el Ge. En el caso de los catalizadores PtGe/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -Al-HCl-Li la caída de  $R^0CH$  respecto del monometálico fue mayor que los sin dopar. Asimismo, la caída de la capacidad deshidrogenante fue mayor al aumentar el contenido de Ge y mas aún para los catalizadores que contenían Li. Borgna et al [17], concluyeron que el agregado

de Ge a la catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta el carácter electrofílico del Pt y además modifica geoméricamente a los átomos de Pt superficiales disminuyendo la actividad deshidrogenante. También, de Miguel et al reportaron [18] que la menor actividad en las reacciones test en los catalizadores de PtGe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sería explicado mediante el hecho de que habría poca cantidad Pt libre y la fase aleada estaría en mayor concentración. Además habría cubrimiento de los átomos de Pt por el Ge, lo cual se refleja en la actividad.

En cuanto al análisis de la actividad hidrogenolítica, el Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li resulto ser similar al Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl. De Miguel et al [19], también encontraron resultados similares. Además, para los catalizadores bimetálicos soportados sobre  $\alpha$ - $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li se observó una baja actividad hidrogenolítica respecto de los catalizadores monometálicos a medida que se agregó el segundo metal. La adición del Sn o Ge modifica geoméricamente y/o electrónicamente al Pt, lo cual es indicativo del efecto del segundo metal sobre el Pt y produce una disminución del tamaño de los arreglos de átomos de Pt superficiales contiguos, la ruptura de la concentración de los ensambles metálicos necesarios para la hidrogenólisis o posible formación de aleaciones .

En este caso de los catalizadores dopados con Li resultaron ligeramente más hidrogenolíticos que los no dopados. Bocanegra et al [20], trabajaron con catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y en todos los casos el agregado creciente de Na al Pt produciría la disminución cada vez mayor de los ensambles necesarios para llevar a cabo esta reacción demandante. Castro et al [21] estudió el efecto de la adición del metal alcalino a catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de Sn, Ge y Pb y observó que la capacidad hidrogenolítica decrece marcadamente.

Esta disminución de la capacidad hidrogenolítica fue más pronunciada cuando se agregó Ge, cualquiera sea el soporte. En el caso de PtSn la R<sup>0</sup>CP disminuyó mas aún cuanto mayor fue la cantidad de Sn agregado. Los catalizadores PtGe resultaron ser muy similares en cuanto a la capacidad hidrogenolítica a los de PtSn.

Finalmente, el agregado de Sn y Ge al Pt produciría efectos de bloqueo y dilución, rompiendo los ensambles hidrogenolíticos y disminuyendo drásticamente la actividad. En el caso del Ge, y tal como se vio anteriormente, existirían además efectos electrónicos que actuarían disminuyendo más la hidrogenólisis.

#### VIII. 4.6.2. Quimisorción de hidrógeno

Las experiencias de quimisorción se llevaron a cabo según la metodología descrita en el capítulo III. En la Tabla VIII.11 se presenta un resumen de los valores obtenidos en las experiencias de quimisorción.

La quimisorción de H<sub>2</sub> ocurre después de la disociación de la molécula de H<sub>2</sub>, y requiere dos sitios activos superficiales vecinos [22]. Aunque los catalizadores de PtSn han

sido muy usados, la determinación de la dispersión resulta dificultosa debido a existencia de factores electrónicos y/o geométricos [23-25]. El Sn o el Ge no quimisorben H<sub>2</sub> por lo que solo se considera que el hidrógeno se quimisorbe sobre el Pt el cual está totalmente reducido a Pt<sup>0</sup> [26].

El agregado de Li al soporte en el catalizador monometálico produjo una disminución del volumen de hidrógeno quimisorbido. En los catalizadores bimetálicos, cuando se agrega el segundo metal, se observó una disminución de la quimisorción de H<sub>2</sub> respecto del monometálico, cualquiera sea el soporte. Aunque no hay efectos importantes por modificación de la carga del segundo metal al Pt.

**Tabla VIII.11.** Valores de volumen de H<sub>2</sub> total quimisorbido por los catalizadores de Pt, PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li

	VH <sub>2</sub> total (mL H <sub>2</sub> PTN/g cat)	
	$\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl	$\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li
Pt	4,56	4,17
PtSn(0,3)	2,00	0,60
PtSn(0,5)	2,15	0,03
PtGe(0,18)	1,43	< 0,03
PtGe(0,3)	1,67	0,075

Este efecto puede atribuirse a que el segundo metal modifica geométricamente y/o electrónicamente al Pt quedando menos átomos expuestos de este elemento. Entre otros efectos, los átomos de Pt superficiales están bloqueados por el segundo metal, afectando la actividad catalítica como la quimisorción de H<sub>2</sub>.

Los catalizadores bimetálicos que contenían Li prácticamente no quimisorbieron H<sub>2</sub>, en contraste con los no dopados, donde la quimisorción fue notoriamente superior.

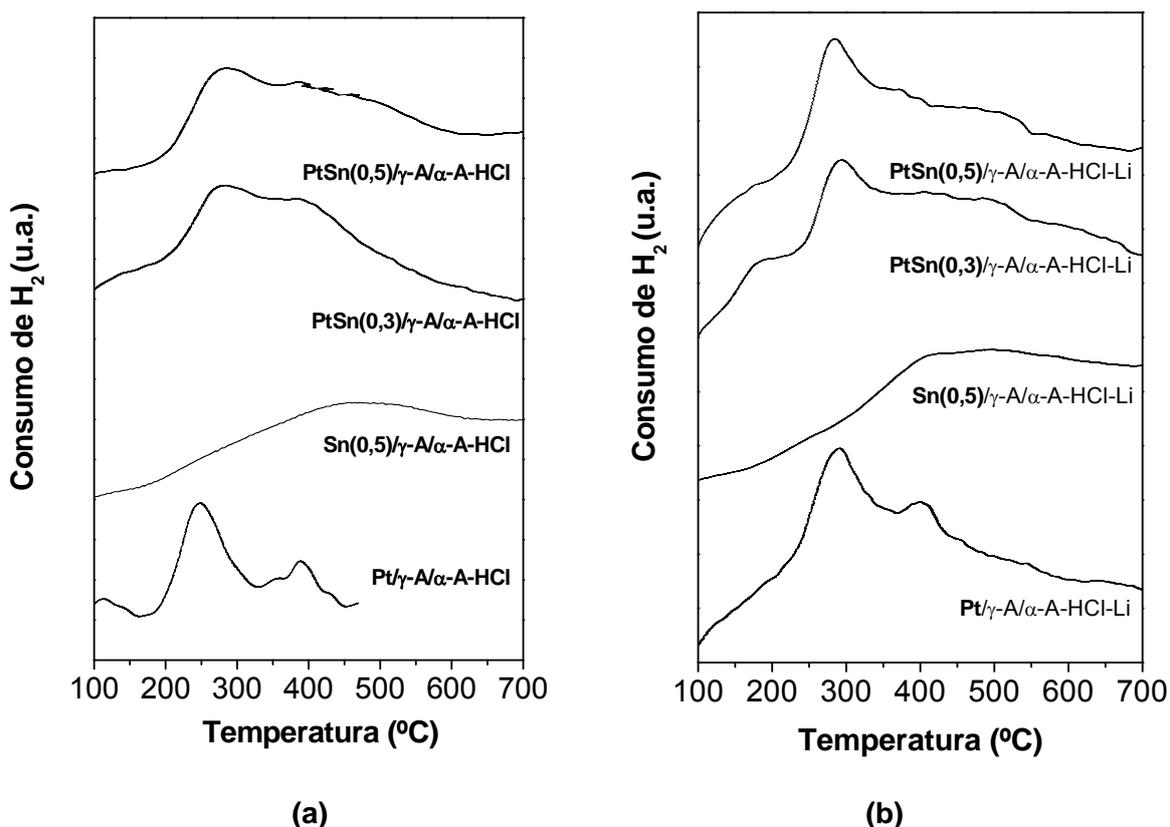
Casella y Siri et al [27,28] estudiaron catalizadores de Pt y PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, empleando la técnica SOMC/M, donde el Li es agregado antes de la incorporación de los precursores metálicos y observaron que la cantidad total de H<sub>2</sub> quimisorbido decrece fuertemente (tanto para los catalizadores mono y como bimetálicos). Además, vieron que el agregado de Li a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifica las propiedades texturales y los valores de quimisorción de H<sub>2</sub> debido a un probable efecto de fusión incompleta (“melting”) del LiOH (ya que el LiOH tiene un punto de fusión de 450°C) durante la calcinación, que genera parches que no se redistribuyen homogéneamente sobre la superficie del soporte por lo que se bloquean los poros y se reduce el área. Luego, los promotores metálicos no serán homogéneamente distribuidos.

También Bocanegra et al [20] explicaron este comportamiento cuando se usa Na podría interpretarse considerando que el agregado de Na induciría un aumento del tamaño de las partículas de Pt y además provocaría modificaciones geométricas del Pt.

Borgna et al. [17] manifestaron que la disminución de la quimisorción de H<sub>2</sub> y de la actividad de deshidrogenación en los catalizadores PtGe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podría ser debido a la formación de partículas bimetalicas Pt-Ge. También, Coletto et al [29] reportaron que PtGe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene menor habilidad de adsorción de H<sub>2</sub> que PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

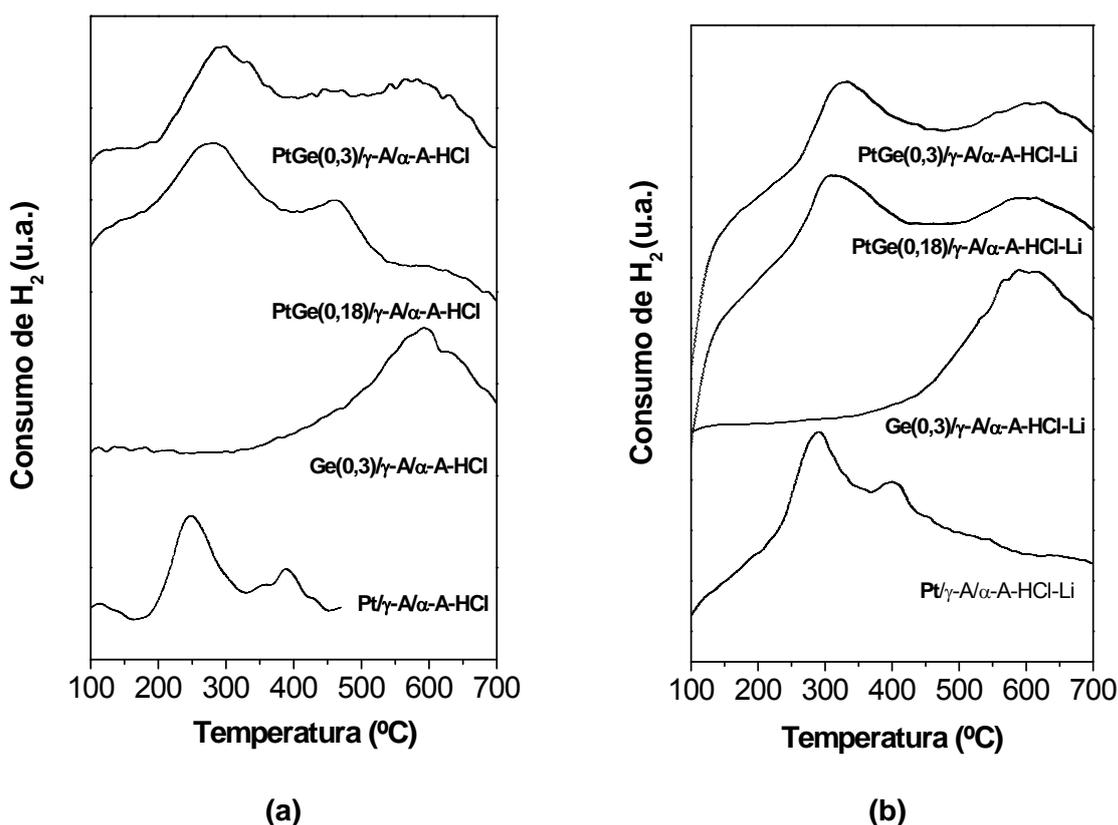
#### VIII. 4.6.3. Reducción a Temperatura Programada.

Las experiencias de reducción a temperatura programada (RTP) se realizaron en las mismas condiciones operativas mencionadas en el capítulo III. En la Figura VIII.13 se muestran los perfiles de RTP de los catalizadores de PtSn (0,3 y 0,5%) soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl (a) y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li (b), previamente calcinados a 500°C. Se agregan a modo de comparación los correspondientes catalizadores monometálicos.



**Figura VIII.13:** Perfiles de RTP para PtSn (0,3 y 0,5%) soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl (a) y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li (b). Se agregaron los catalizadores monometálicos de Pt y Sn e a modo de referencia.

En la Figura VIII.14 se muestran los perfiles de reducción a temperatura programada (RTP) para los diferentes catalizadores de PtSn y PtGe, observándose en el catalizador monometálico de Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl un pico de reducción bien definido (250°C) seguido por otro de menor intensidad (400°C), las cuales serían atribuibles a diferentes especies oxiclорadas de Pt que permanecen aún después de la calcinación.



**Figura VIII.14.** Perfiles de RTP PtGe (0,18 y 0,3%) soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl (a) y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li (b). Se agregaron los catalizadores monometálicos de Pt y Ge a modo de referencia.

Se ha informado en la literatura que la muestra de alúmina dopada con Li no registran ningún patrón de reducción [30]. En el caso del catalizador monometálico Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li, se obtuvo un perfil mas ancho, con picos similares pero desplazados a mayores temperaturas, este corrimiento pudo ser debido a una interacción Pt-soporte diferente. Padró et al [5] obtuvieron resultados de RTP en los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con K y observaron la aparición de nuevas especies de Pt modificadas por K, las cuales presentan una difícil reducibilidad y también notaron diferencias en los catalizadores bimetálicos soportados sobre alúmina ya que el agregado de K afectaría la fase metálica en los catalizadores de PtGe y PtPb. Siri et al. [8] también observaron diferencias de reducibilidad

cuando se agregaba el metal alcalino, de acuerdo a la secuencia de impregnación de promotores como K que generan especies de Pt con diferente comportamiento.

Por otro lado, el catalizador de Sn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl presenta un pico ancho de reducción bien definido ubicado por encima de 450-500°C y en el caso del catalizador de Sn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li el pico fue mas achatado y aparece a mayor temperatura.

En los catalizadores bimetálicos PtSn/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl el pico principal de reducción de Pt se desplazó a mayores temperaturas (250-280°C) y se empieza a ensanchar con el aumento del contenido de Sn. Podría decirse en base a estos resultados que existe una correducción de ambos metales. También podría ser posible que al aumentar la concentración de Sn haya un corrimiento de este pico que se podría atribuir a óxido de Sn altamente disperso en la interfase Pt-soporte o también podría formar aleaciones Pt-Sn o compuestos intermetálicos. Al mismo tiempo, otro pico de reducción ancho (alrededor de 350-500°C) se superpone al anterior, que podría corresponder a la reducción separada de otras especies SnOx con fuerte interacción con el soporte.

En consecuencia, la fase metálica de estos catalizadores se compondría de diferentes especies y que una pequeña parte (recordar que de acuerdo a los resultados de deshidrogenación de CH, existiría un bajo efecto electrónico) de las mismas podría corresponde a compuestos intermetálicos o partículas de aleaciones Pt-Sn.

Gokak et al [30] reportaron que el Li interactúa con el soporte y consecuentemente afecta al Pt y Sn. En los catalizadores de PtSn/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li aparecen principalmente dos picos mas corridos que cuando no contienen Li. El pico a menor temperatura podría deberse a una reducción simultánea de Pt y Sn. Al mismo tiempo, se observa otro pico de reducción, alrededor de 450-550°C, que correspondería a la reducción separada de especies SnOx con fuerte interacción con el soporte. Esta señal fue levemente mayor al aumentar la concentración. El pico de 500°C podría deberse a la presencia de pequeñas cantidades de Sn libre estabilizadas el soporte que estaría segregado. Asimismo es de notar que la literatura indica que para estos catalizadores el Sn estaría en parte segregado y a su vez hay reducción simultánea de ambos metales [31,32].

En los catalizadores bimetálicos PtGe/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl, el primer pico de reducción se desplaza a mayores temperaturas y se ensancha al aumentar la concentración de Ge y más aun en los catalizadores que contienen Li. Este pico se debería a una correducción de Pt y Ge con probable formación de aleaciones. En el catalizador Ge(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y en el Ge(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li se observa un pico ancho cercano a los 600°C-650°C, que puede ser atribuido a la reducción de especies de Ge<sup>4+</sup> [33]. En el catalizador PtGe/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl también aparecen señales de reducción definida en la zona de temperaturas donde se

reduce el Ge por lo cual puede ser atribuido a que el Ge estaría segregado. de Miguel et al sugirieron [18]. que en el catalizador PtGe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, reducido hasta 800°C tiene varias especies superficiales soportadas, partículas aleadas con baja actividad de deshidrogenación e hidrogenolisis, partículas de Ge libre (como Ge(II,IV) y probablemente partículas de Pt libre. En el caso de los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li parecería que el Ge esta algo más segregado y este efecto es mayor al aumentar la concentración del segundo metal.

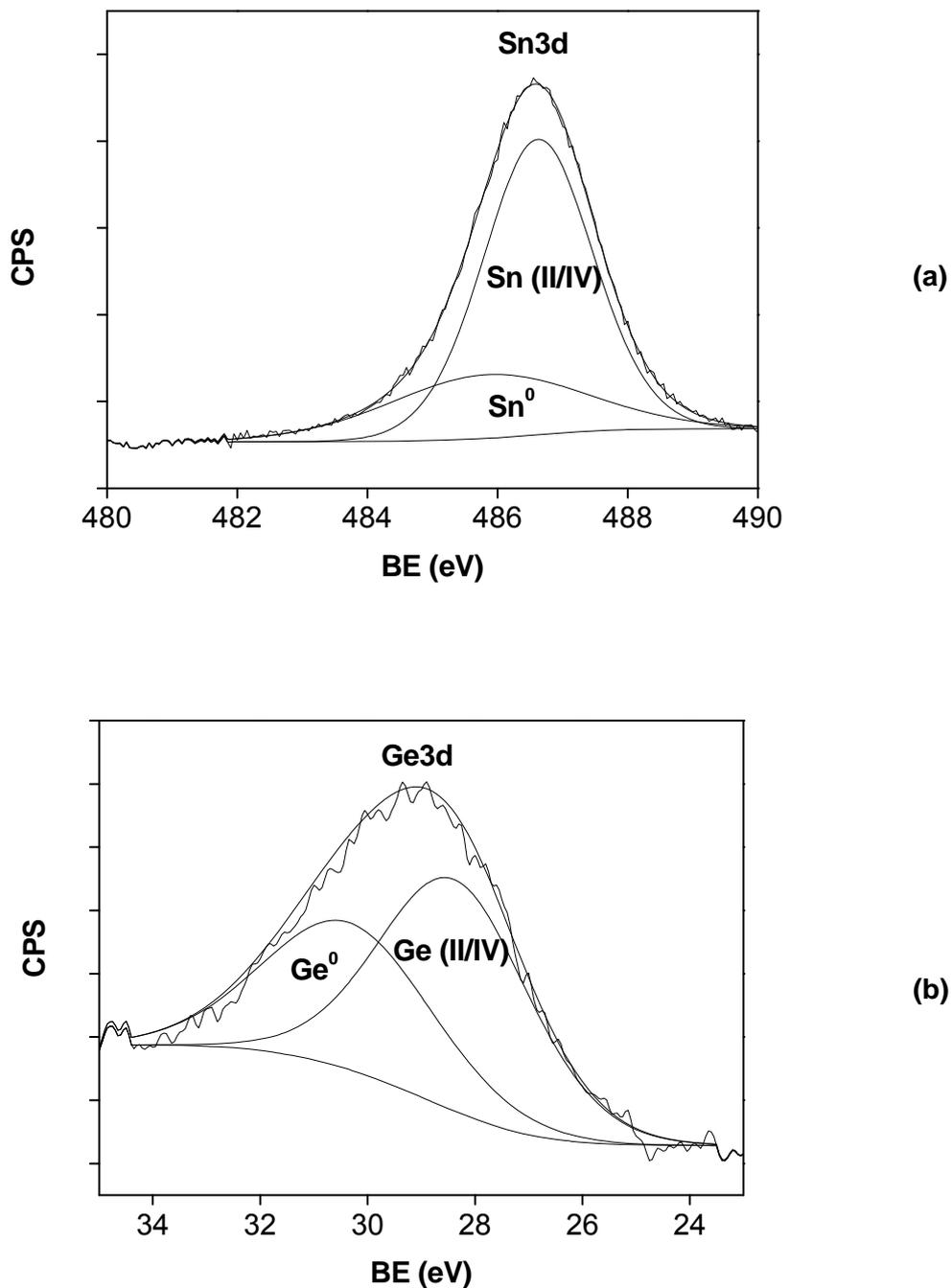
Trabajos previos en los que se usaron Pt-Ge/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [34, 35], reducido hasta 650°C mostraron que el Ge se reduce en parte a Ge<sup>2+</sup> y parte a Ge<sup>0</sup>, siendo el Ge<sup>0</sup> el que forma aleaciones (clusters PtGe) o se encuentra en fuerte interacción con el Pt. El corrimiento del pico de reducción del oxido de Pt a mayor temperatura en el catalizador Pt-Ge/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indica que el Pt cataliza la reducción especies GeOx [17]. Además, parte de los óxidos de Ge se reducen a altas temperaturas (> 600°C) indicando que algunas partículas de Ge se encuentran segregadas y en interacción con el soporte. En las partículas Pt-Ge aleadas, el germanio podría actuar como un elemento donador-aceptor de electrones incrementando el carácter electrofílico del platino.

#### VIII. 4.6.4. Espectroscopía fotoelectrónica por Rayos-X

Se realizaron experiencias de XPS a fin de determinar las energías de enlace de los catalizadores PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li y del nivel Ge3d<sub>5/2</sub> para el catalizador PtGe(0,3)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl. Previamente a la medida de caracterización, los catalizadores fueron reducidos previamente en corriente de H<sub>2</sub> a 530 °C.

Aquí también, la señal de Pt<sub>4f</sub> en estos catalizadores coincide con la del Al<sub>2p</sub> proveniente de los soportes, por lo cual en la deconvolución de la señal se tuvo en cuenta el aporte del Al<sub>2p</sub>. A fin de eliminar la interferencia del Al, se intentó determinar las señales del Pt<sub>4d</sub> (la segunda en intensidad después del Pt<sub>4f</sub>) en ambos catalizadores bimetalicos sin obtener resultados exitosos debido a la baja intensidad de la señal y al ruido de la línea de base. Sin embargo, y a pesar de la señal ruidosa del Pt<sub>4d</sub><sub>5/2</sub>, pudiéndose determinar en ambos catalizadores bimetalicos, que dicha señal aparecía a energías de enlace entre 314,8 y 316.7 eV, que coincide con el estado metálico del Pt. A partir de la deconvolución de los espectros del Pt<sub>4f</sub> en ambos catalizadores reducidos, además de las señales del Al<sub>2p</sub>, se observa un doblete (Pt<sub>4f</sub><sub>7/2</sub> y Pt<sub>4f</sub><sub>5/2</sub>) correspondientes a Pt estado zerovalente, lo que es indicativo de la presencia del Pt en estado metálico en ambos catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li luego del tratamiento con H<sub>2</sub> a 530°C.

En la Figura VIII.15 se observan los espectros de XPS (señal de Sn 3d<sub>3/2</sub>) de los catalizadores PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl (a) y señal de Ge3d<sub>3/2</sub> para PtGe(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl (b).



**Figura VIII.15.** Señal de XPS de Sn3d de los catalizadores PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y señal de Ge3d para PtGe(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl.

A continuación se presentan además de las energías de enlace, y los valores de relaciones atómicas superficiales Sn/Pt y Ge/Pt determinadas mediante la caracterización por XPS.

**Tabla VIII.12.** Energías de enlace y valores de relaciones atómicas superficiales determinadas mediante la caracterización por XPS.

Catalizador	Energía de enlace	Energía de enlace	Relación atómica superficial Sn/Pt y Ge/Pt
	Sn3d <sub>5/2</sub> (eV)	Ge3d <sub>5/2</sub> (eV)	
PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li	485,8(27,5%)		4,2
	486,6(72,5%)		
PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	485,0(26,7%)		5,7
	485,96(73,4%)		
PtGe(0,3)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl		30,4(41,8%)	4,21
		28,5(58,5%)	

Es de notar que la diferencia de BE entre especies oxidadas de Sn(II) y Sn(IV) es tal que no es posible de determinar discriminarlas a partir de los resultados de XPS ya que ambas especies tienen una muy pequeña diferencia en la energía de enlace (486-487 eV) [36].

Por su parte los espectros de XPS (señal de Sn3d<sub>3/2</sub>) del catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl, presentado en la figura VIII.15 a muestran la presencia de dos picos. El primero puede atribuirse a Sn(0), posiblemente aleado con el Pt. El mismo espectro se repitió para el catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li. Luego, de la Tabla VIII.14, se observa que en el caso del catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl el porcentaje de Sn metálico (que podría estar formando aleaciones con el Pt) fue de 27,5 % del total de especies de Sn, muy similar al del catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li que fue de 26,7%. Asimismo puede observarse en la tabla que existe un enriquecimiento superficial de Sn mayor para el catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl tal como se desprende de la relación atómica superficial Sn/Pt, que fue de 5,7 frente la del catalizador de PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li que fue de 4,2.

En conclusión se puede afirmar que la superficie de los catalizadores reducidos de PtSn soportados estaría compuesta de platino metálico, especies de Sn (II) y/o Sn(IV) en

altas concentraciones (algunas de ellas en contacto íntimo con Pt), y cantidades pequeñas de Sn metálico probablemente formando fases aleadas con el Pt metálico que confirman estarían en concordancia con lo inferido a partir de los resultados obtenidos por RTP y reacciones sondas

Por otro lado, el Ge3d desarrolla un doblete  $3d_{3/2}$  y  $3d_{5/2}$ . La discriminación entre especies oxidadas de Ge(II) y Ge(IV) también es casi imposible de determinar a partir de los resultados de XPS ya que ambas especies tienen una muy pequeña diferencia en la energía de enlace [35]. Del mismo modo, los espectros de XPS (señal de  $Ge3d_{3/2}$ ) del catalizador PtGe(0,3)/ $\gamma$ -Al/Al-HCl, mostrado en la figura VIII. 15 b revela la presencia de dos picos que no difieren demasiado en tamaño. La mayor proporción de Ge se encuentra como Ge(0) y fue de 58,5 % del total de especies de Ge, muy posiblemente aleado con el Pt y el resto, oxidado en dos especies diferentes (probablemente especies de Ge oxidado en contacto con el Pt y especies de Ge oxidado (Ge(II) o Ge(IV)) en contacto con el soporte que confirman en concordancia con lo deducido de los resultados obtenidos por RTP y reacciones sondas. Asimismo puede observarse en la Tabla VIII.14 que existe un enriquecimiento superficial de en Ge, tal como se desprende de la relación atómica superficial Ge/Pt, que fue de 4,21 para el catalizador de PtGe(0,5)/ $\gamma$ -Al/Al-HCl.

#### VIII. 4.7. Conclusiones.

De la caracterización de la fase metálica de los catalizadores es posible sacar algunas conclusiones:

⇒ La estructura de la fase metálica Pt/ $\gamma$ -Al/Al-HCl parece ser diferente de Pt/ $\gamma$ -Al/Al-HCl-Li. La adición de metal alcalino al soporte en los catalizadores monometálicos disminuye  $R_{CP}^0$ ,  $R_{CH}^0$  y quimisorción de  $H_2$  pero los valores de energía de activación en la deshidrogenación de ciclohexano son similares. Dicho de otra manera, el catalizador monometálico preparado sobre el soporte dopado con Li tuvo ligeramente una mayor actividad hidrogenolítica que Pt/ $\gamma$ -Al/Al-HCl (de acuerdo a los resultados de HCP) por lo que tendría mayor concentración de ensambles de varios átomos metálicos necesarios para la hidrogenólisis. Las diferentes capacidades hidrogenolíticas entre estos catalizadores pueden explicar las diferencias de selectividad en la deshidrogenación de *n*-butano. Por otro lado, de acuerdo a los resultados de deshidrogenación de *n*-butano en pulsos hay una fracción del coque depositado sobre la fase metálica del Pt/ $\gamma$ -Al/Al-HCl que bloquea los sitios hidrogenolíticos y mejora la selectividad. Los resultados de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano mostraron que no hubo diferencias significativas entre ambos catalizadores

monometálicos. Esto indicaría que el Li puede alterar la estructura de la fase metálica pero no modificaría la naturaleza de los centros activos, cosa que está en concordancia con la invariancia de la energía de activación. En cuanto al estudio de las selectividades a butenos y butadienos podemos decir que el catalizador Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li produjo menor selectividad a todos los butenos que el Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl debido posiblemente a una interacción del Li con la fase metálica. A su vez esos resultados estuvieron de acuerdo con la menor quimisorción de H<sub>2</sub> en los catalizadores dopados con Li.

⇒ En los catalizadores de PtSn/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl, al agregar el segundo metal al Pt, disminuye la R<sup>0</sup><sub>CH</sub>, R<sup>0</sup><sub>CP</sub> y quimisorción de H<sub>2</sub>. No se produjeron grandes modificaciones de la energía de activación de la reacción de deshidrogenación de CH, al aumentar la concentración del segundo de Sn, por lo que no habría modificaciones electrónicas significativas en los catalizadores. Los átomos de Pt superficiales estarían bloqueados por el segundo metal y ello afecta tanto la actividad y selectividad como la quimisorción de H<sub>2</sub>. Los resultados indicarían que tanto la quimisorción de H<sub>2</sub> como la velocidad de deshidrogenación de CH estarían relacionados con efectos geométricos de dilución y bloqueo del Pt por el Sn y también habría una posible formación de una pequeña fracción de aleaciones o compuestos intermetálicos Pt-Sn como se observó en los perfiles de RTP y XPS. Además, el agregado del Sn también favoreció la actividad y selectividad a butenos totales pero desfavoreció la selectividad a butadienos que son potenciales precursores de coque y ejerció un efecto estabilizante respecto del monometálico. El Sn envenena la acidez del soporte, interactúa con el Pt y reduce la concentración de ensambles, que favorece la formación de coque.

⇒ El agregado de Li los catalizadores PtSn, modifica las propiedades texturales y ácidas del soporte y aumentaría el tamaño de partículas, en coincidencia con lo encontrado por algunos autores. El H<sub>2</sub> quimisorbido, en catalizadores PtSn soportados sobre soportes dopados con Li, disminuye ya que por efectos geométricos (bloqueo) disminuye la cantidad de Pt expuesto. Por otro lado se observó en los perfiles de RTP que parte del Sn estaría en parte segregado y otra porción podría estar formando aleaciones pero en bajas concentraciones.

⇒ En los catalizadores PtGe/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl, de acuerdo a los valores de energía de activación, R<sup>0</sup><sub>CH</sub> y R<sup>0</sup><sub>CP</sub> se produjeron modificaciones electrónicas y geométricas (bloqueo y/o dilución) del Pt por el Ge. Esto también se reflejó en la reducción de los valores de quimisorción de H<sub>2</sub> obtenidos por lo que habría menos sitios Pt disponibles y en la menor actividad respecto de los catalizadores PtSn. Aparecen señales de reducción definida en el catalizador PtGe/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl por lo cual el Ge estaría segregado como también se

correduciría con el Pt y que habría efectos electrónicos como se observó en DCH. También existirían varias especies superficiales soportadas: partículas aleadas con baja actividad de deshidrogenación e hidrogenolisis, partículas de Ge libre (como Ge(II) y Ge(IV) y probablemente partículas de Pt libre. Esta composición de la fase metálica fue propuesta a partir de los resultados de reacciones sondas, RTP y XPS.

⇒ Con el agregado de Li se modifican los perfiles de reducción debido a las características del soporte y parecería que el Ge esta algo segregado del Pt y este efecto es mayor al aumentar la concentración del segundo metal. La caída tan drástica de la quimisorción de H<sub>2</sub> y de la actividad de deshidrogenación de ciclohexano podría deberse al bloqueo del Pt por el segundo metal. La disminución de la quimisorción de H<sub>2</sub> y de la actividad de deshidrogenación en los catalizadores PtGe/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl podría ser debido a la formación de partículas bimetálicas Pt-Ge y además a modificaciones geométricas del Pt. El litio no solo bloquea la acidez del soporte sino que cambia las propiedades electrónicas del Pt.

#### VIII. 4.8. Ensayos de estabilidad en ciclos operativos sucesivos

Debido a las características termodinámicas de este proceso, a altas temperaturas adquieren gran importancia las transformaciones irreversibles de reacciones indeseables y paralelamente la formación de coque puede ser elevada y juega un rol importante a la hora de elegir los componentes del catalizador. El catalizador por un lado debería tener una baja velocidad de formación de carbón, para aumentar la duración de los ciclos de reacción (tiempos de reacción entre regeneraciones) y por otra parte debería ser capaz de sufrir sucesivas regeneraciones (quemado de coque) sin que se altere sustancialmente.

Como se mencionó en el capítulo V, la desactivación de los catalizadores por efecto de los depósitos carbonosos es un fenómeno que ocurre inevitablemente en muchos procesos industriales, La deposición de coque o “coqueo” es uno de los procesos de desactivación muy usuales cuando se trata de procesos que utilizan hidrocarburos. Su principal efecto es el bloqueo físico de la superficie catalítica (incluyendo sus poros) que es llamado “fouling”. Sin embargo el coque puede tener muchos efectos de envenenamiento sobre la fase metálica y sitios ácidos y puede variar desde especies de hidrocarburos de alto peso molecular (polímeros) hasta carbono grafitico.

Estos ensayos se realizaron para seguir la evolución de la actividad y selectividad a lo largo de sucesivos ciclos operativos en la deshidrogenación de n-butano en equipo de flujo continuo, intercalando entre los ciclos operativo una regeneración en aire diluido tal como se describió en el capítulo V. De los catalizadores estudiados en esta tesis se

seleccionaron dos catalizadores bimetálicos para realizar los ensayos de reacción-regeneración en razón de que fueron los que mostraron mejor performance catalítica. Estos catalizadores fueron: PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al/Al-HCl y PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al/Al-HCl-Li. A modo de comparación se agregó el catalizador monometálico que mejor se comportó: **Pt/ $\gamma$ -Al/Al-HCl**. Los resultados se agrupan en las Figuras VIII.16 a, b y c. (Ver página próxima).

Luego, en la Tabla VIII.13 se resume el comportamiento del catalizador Pt/ $\gamma$ -Al/Al-HCl en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano en cuanto a conversión inicial y final ( $X_0$  y  $X_f$ ), selectividad inicial y final a todos los butenos ( $S_0$  y  $S_f$ ) y rendimiento inicial y final ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a todos los butenos a lo largo de cada ciclo.

**Tabla VIII.13.** Comportamiento del catalizador Pt/ $\gamma$ -Al/Al-HCl en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano: Conversión inicial y final ( $X_0$  y  $X_f$ ), selectividad inicial y final a todos los butenos ( $S_0$  y  $S_f$ ) y rendimiento inicial y final a todos los butenos ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a lo largo de cada ciclo.

Nº ciclo	$X_0$	$X_f$	$S_0$	$S_f$	$Y_0$	$Y_f^*$
1	39,9	12,4	64,5	70,5	22,5	8,74
2	29,8	10,1	68,6	74,9	19,2	7,59
3	25,4	9,98	67,1	61,8	17,0	6,17
4	22,9	9,51	64,6	59,1	14,1	5,62
5	21,2	6,63	64,6	73,8	13,9	4,89

\*  $X_0$ ,  $S_0$  y  $Y_0$ : tomada a los 10 min de reacción.  $X_f$ ,  $S_f$  y  $Y_f$ : tomada a las 6 h de reacción.

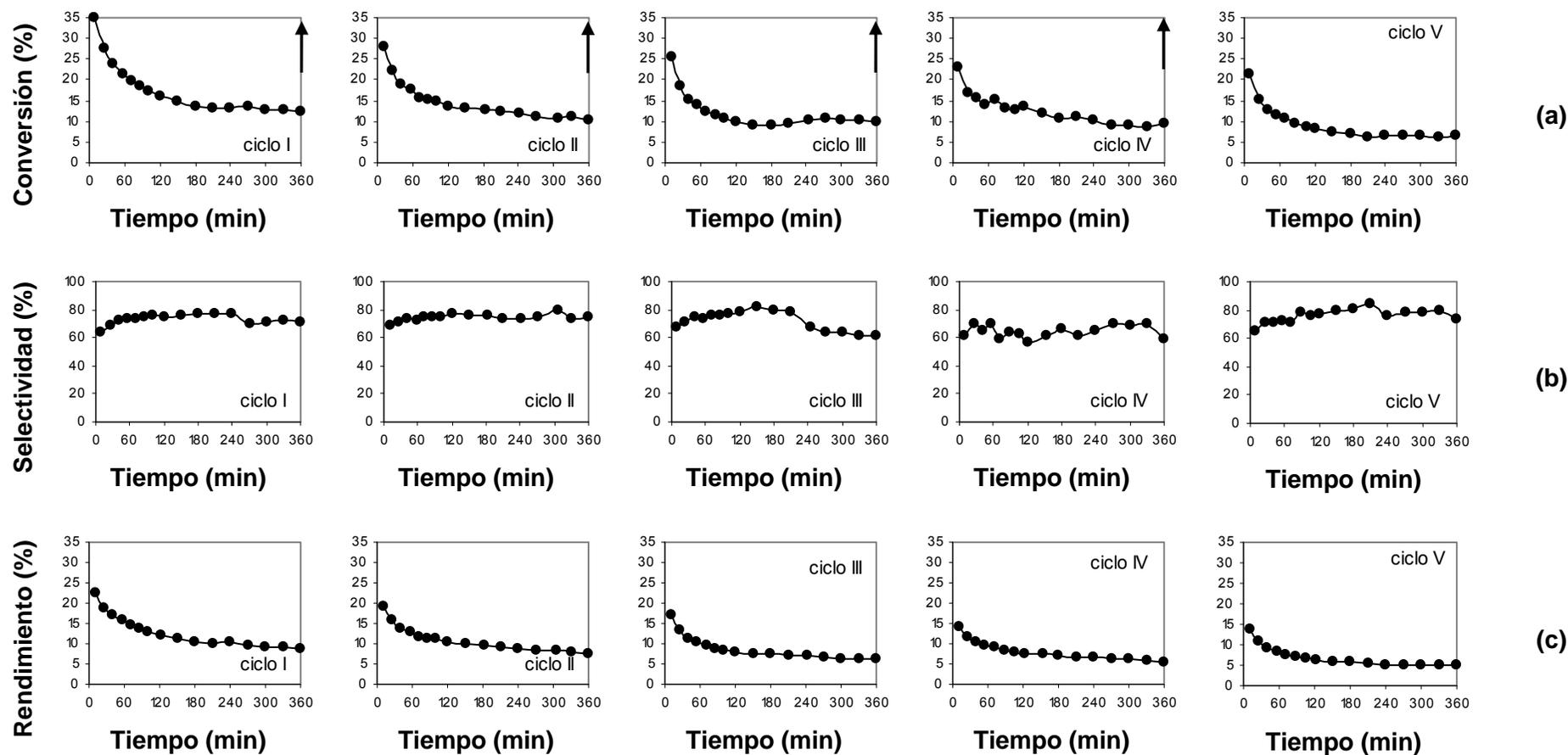


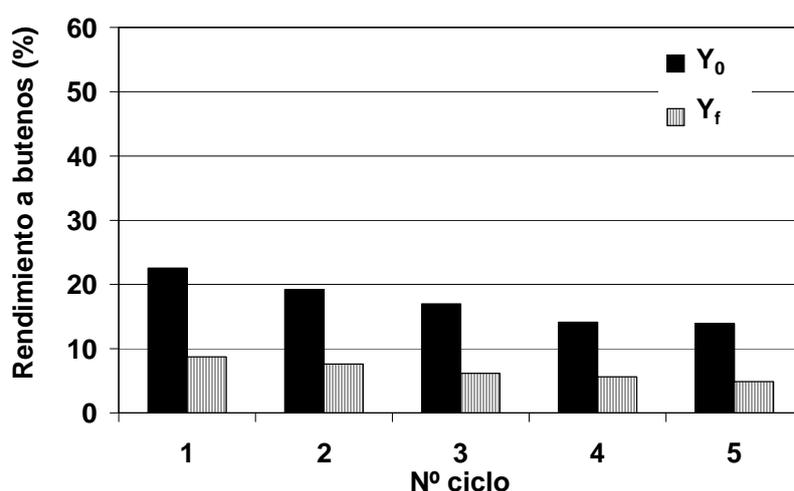
Figura VIII.16. Conversión de n-butano (a), selectividad a todos los butenos (b) y rendimiento a butenos totales (c) en los cinco ciclos de reacción (I-V) para el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl  
 (↑) = Regeneración

Como se puede observar en la Figura VIII.16 y en la Tabla VIII.13, para el catalizador Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl, es posible decir que el catalizador monometálico de Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl presenta en los primeros ciclos actividades iniciales altas (del orden del 40%) pero muestra una marcada desactivación a medida que transcurre el tiempo de reacción. A medida que se suceden los ciclos, la actividad inicial disminuye, mientras que igual que la desactivación incrementa a lo largo de las 6 horas de cada ciclo reaccionante. Si comparamos las conversiones iniciales y finales de cada ciclo con las de los demás ciclos, puede observarse en la Tabla VIII.13, que existe una importante caída en las mismas con el correr de los ciclos para este catalizador.

También, a partir de estos resultados es posible determinar la capacidad de recuperación de la actividad entre las etapas iniciales del primer y quinto ciclo ( $\Delta R$ ) que se define como:  $\Delta R = (X^0_{\text{quinto ciclo}}) / X^0_{\text{primer ciclo}} \times 100$  que en el caso particular de este **catalizador monometálico fue de 53%**.

La Figura VIII.16 b y en la Tabla VIII.13 muestran las selectividades iniciales y finales a todos los butenos a lo largo de los sucesivos ciclos de reacción. La selectividad inicial a todos los butenos va disminuyendo. Por su parte la selectividad deshidrogenante final a butenos del catalizador monometálico de Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl es baja, rondando el 70% en los primeros ciclos operativos y llegando solo a 74% en los ciclos operativos finales.

En la Figura VIII.17 y en la Tabla VIII.13 se observan los rendimientos iniciales y finales a todos los butenos ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a lo largo de cada ciclo.

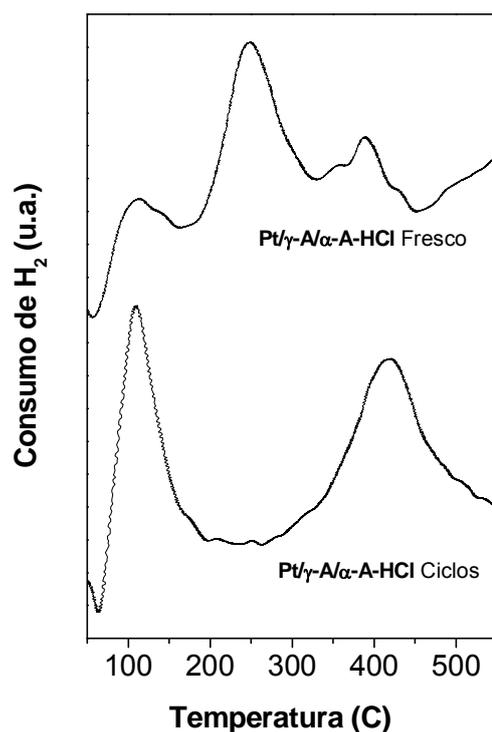


**Figura VIII.17.** Rendimientos iniciales y finales ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos a lo largo de cada ciclo del catalizador monometálico de Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl.

Al observar los rendimientos iniciales y finales ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos a lo largo de cada ciclo (Tabla VIII.13 y la Figura VIII.17) podemos decir que el rendimiento inicial a butenos fue

cayendo a través de los sucesivos ciclos mientras que el rendimiento final decrece de 9% (primer ciclo) a 5% (quinto ciclo).

Al mismo tiempo, el Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl fue caracterizado por reducción a temperatura programada luego de finalizados los cinco ciclos de reacción-regeneración. La Figura VIII.18 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada para catalizadores de Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl fresco y luego de los 5 ciclos de reacción y regeneración en la reacción de deshidrogenación de *n*-butano.



**Figura VIII.18.** Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl fresco y luego de los 5 ciclos de reacción y regeneración en la reacción de deshidrogenación de *n*-butano.

La Figura VIII.18 muestra que el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl fresco posee un pico de reducción bien definido (250°C) seguido a otro de menor intensidad (400°C); las cuales sería atribuibles a diferentes especies oxiclорadas de Pt que permanecen aún después de la calcinación. Luego de los ciclos el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl tiene dos pico de reducción importantes uno a 120°C atribuible a PtO<sub>2</sub> (aparentemente sinterizado dada su baja temperatura de reducción) y otro a temperaturas más altas, entre 300 y 550°C, atribuibles a la correducción de especies más dispersas del metal.

Estos resultados nos indican que este catalizador monometálico no es adecuado para esta reacción de deshidrogenación, ya que si bien presenta valores de actividades

iniciales interesantes, muestra bajos valores de selectividades deshidrogenantes que van variando con los ciclos operativos, como así también una pronunciada pérdida de actividad tanto en cada período de reacción como a lo largo de los diferentes ciclos, producidas por la deposición de coque y la modificación de las especies activas durante la regeneración.

También, el catalizador **PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl** fue también sometido a cinco ciclos de reacción-regeneración y se midió la actividad a través de la conversión de n-butano, la selectividad deshidrogenante a todos los butenos y rendimiento a butenos, en cada ciclo de reacción. Los resultados se agrupan en las Figuras VIII.19 a, b y c. (Ver página próxima).

Además, en la Tabla VIII.14 se resume el comportamiento del catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano en cuanto a conversión inicial y final ( $X_0$  y  $X_f$ ), selectividad inicial y final a todos los butenos ( $S_0$  y  $S_f$ ) y rendimiento inicial y final ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a todos los butenos a lo largo de cada ciclo.

**Tabla VIII.14.** Comportamiento del catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano: Conversión inicial y final ( $X_0$  y  $X_f$ ), selectividad inicial y final a todos los butenos ( $S_0$  y  $S_f$ ) y rendimiento inicial y final ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a todos los butenos a lo largo de cada ciclo.

Nº ciclo	$X_0$	$X_f$	$S_0$	$S_f$	$Y_0$	$Y_f^*$
1	33,9	30,8	88,8	91,9	30,1	28,3
2	37,8	28,5	85,8	94,5	29,8	29,9
3	32,9	26,6	90,1	97,4	29,7	25,9
4	32,9	25,7	88,8	95,5	29,1	24,5
5	31,2	25,3	94,5	93,7	29,5	23,7

\*  $X_0$ ,  $S_0$  y  $Y_0$ : tomada a los 10 min de reacción.  $X_f$ ,  $S_f$  and  $Y_f$ : tomada a las 6 h de reacción.

Como se puede observar en la Figura VIII.19 a y en la Tabla VIII.14, el catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl presenta conversiones iniciales que caen levemente a partir del tercer ciclo. Es de notar asimismo que las conversiones finales cayeron paulatinamente a lo largo de todos los ciclos.

También, es posible determinar la capacidad de recuperación de la actividad entre las etapas iniciales del primer y quinto ciclo ( $\Delta R$ ) **como se definió anteriormente que en el caso particular de este catalizador fue de 92%**.

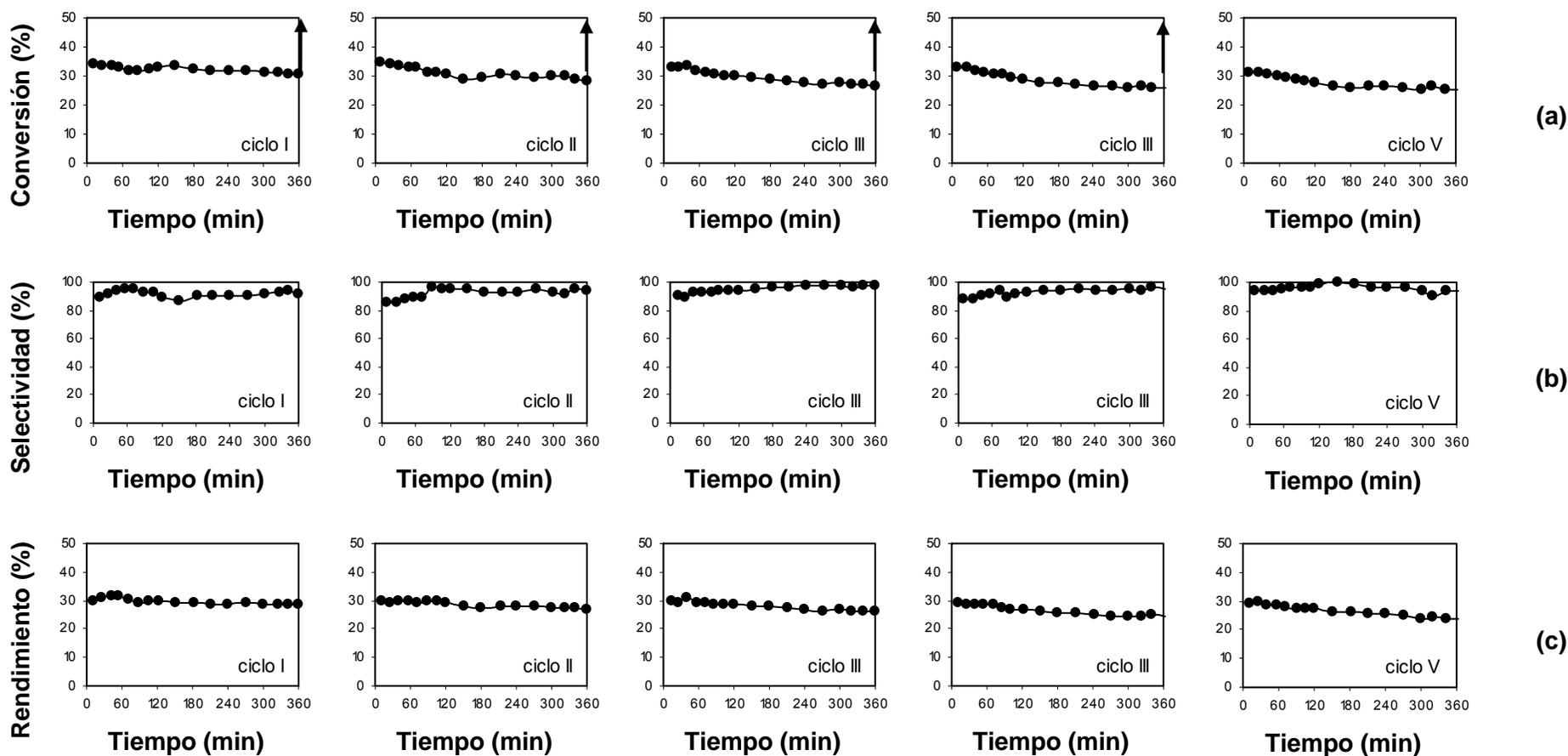
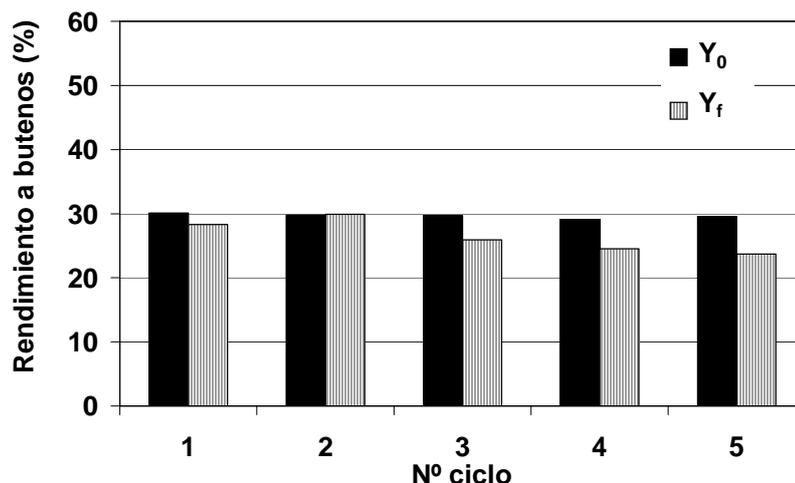


Figura VIII.19. Conversión de n-butano (a), selectividad a todos los butenos (b) y rendimiento a butenos (c) en los cinco ciclos de reacción (I-V) para el catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl  
 (↑) = Regeneración

Como puede apreciarse en la Figura VIII.19 b y en la Tabla VIII.14 este catalizador presenta selectividades iniciales a todos los butenos que fueron aumentando ligeramente ciclo a ciclo. Las selectividades finales son algo mayores respecto a las iniciales y aumentaron desde el primer al tercer ciclo y luego decayeron, aunque en forma muy suave, en los dos últimos ciclos.

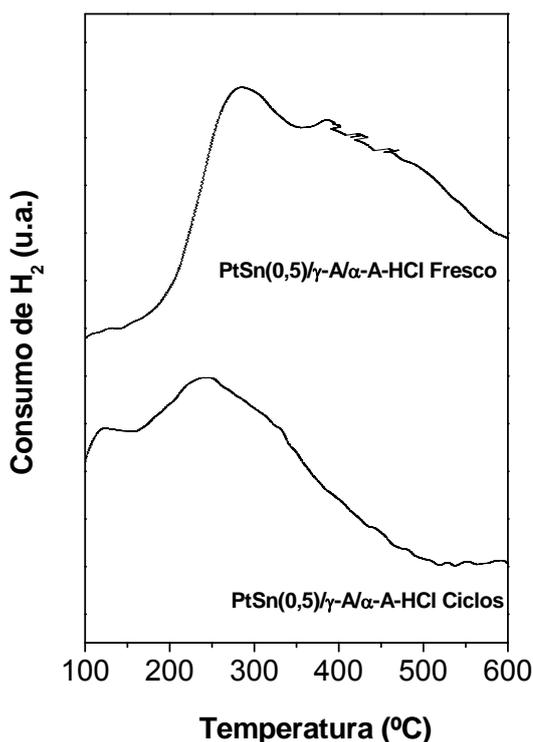
En la Figura VIII.20 se observan los rendimientos iniciales y finales ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos a lo largo de cada ciclo para el catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl.



**Tabla VIII.20.** Comportamiento del catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano: Rendimiento ( $Y_0$  and  $Y_f$ ) a butenos inicial y finales a lo largo de cada ciclo

Al observar los rendimientos iniciales y finales ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos a lo largo de cada ciclo (Tabla VIII.16 y la Figura VIII.20) podemos decir que el rendimiento inicial a butenos del catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl se mantuvo prácticamente constante a través de los sucesivos ciclos mientras que el rendimiento final decrece a partir del tercer ciclo. **En el primer ciclo fue de 28,3% y cayó a 23,7% en el quinto ciclo.**

Al mismo tiempo, el PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl fue caracterizado por reducción a temperatura programada luego de finalizados los cinco ciclos de reacción-regeneración. La Figura VIII.21 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada para catalizadores de PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl fresco y luego de los 5 ciclos de reacción-regeneración en la reacción de deshidrogenación de n-butano.



**Figura VIII.21.** Perfiles de RTP para catalizadores de PtSn(0,5)/γ-A/α-A-HCl fresco y luego de los 5 ciclos de reacción-regeneración.

La Figura VIII.21 muestra que el catalizador PtSn(0,5)/γ-A/α-A-HCl fresco tiene un pico de reducción principal a 300°C y un hombro a temperaturas más altas, entre 350 y 550°C. El pico principal correspondería a la correducción de especies de Pt y de Sn, mientras la zona de la reducción a temperaturas más altas correspondería a la reducción separada de otras especies SnOx con fuerte interacción con el soporte. Por otro lado, en PtSn(0,5)/γ-A/α-A-HCl sometido a los ciclos de la reacción-regeneración sucesivos, aparece una zona de correducción de Pt y Sn a temperaturas menores que en el fresco y a demás aparece otro pico a bajas temperaturas. Este nuevo pico a los 120°C correspondería a la reducción de PtO<sub>2</sub>, como fue identificado por Borgna et al. [17] y sería debido a la segregación de Pt de la fase bimetálica, proceso que ocurrió durante los ciclos de la reacción-regeneración. La menor altura del pico principal en el catalizador sometido a ciclos podría deberse a la dificultad oxidar las aleaciones de PtSn durante el tratamiento de calcinación anterior al experimento de RTP o podría indicar un cierto efecto de sinterización de la fase metálica.

Del mismo modo se estudió la actividad (conversión de *n*-butano), la selectividad a todos los butenos y rendimiento a butenos sobre el catalizador **PtSn(0,5)/γ-A/α-A-HCl-Li**. Los resultados se agrupan en las Figuras VIII.22 a, b y c. (ver próxima página).

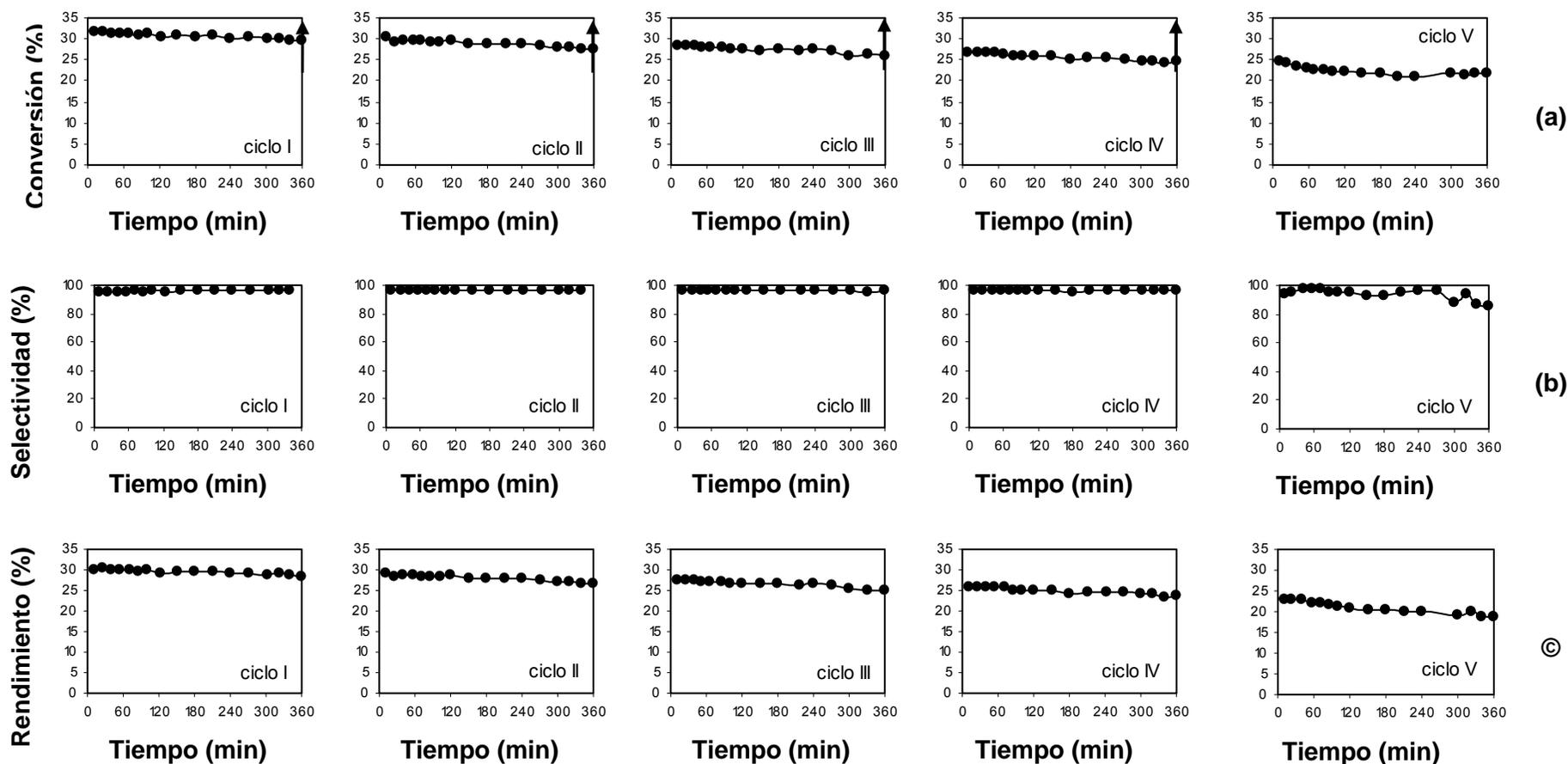


Figura VIII.22. Conversión de n-butano (a), selectividad a todos los butenos (b) y rendimiento a butenos (c) en los cinco ciclos de reacción (I-V) para el catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li

(↑) = Regeneración

En la Tabla VIII.15 se resume el comportamiento del catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano en cuanto a conversión inicial y final ( $X_0$  y  $X_f$ ), selectividad inicial y final a todos los butenos ( $S_0$  y  $S_f$ ) y rendimiento inicial y final a todos los butenos ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) para cada ciclo.

**Tabla VIII.15.** Comportamiento del catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano: Conversión inicial y final ( $X_0$  y  $X_f$ ), selectividad inicial y final a todos los butenos ( $S_0$  y  $S_f$ ) y rendimiento inicial y final ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos a lo largo de cada ciclo.

Nº ciclo	$X_0$	$X_f$	$S_0$	$S_f$	$Y_0$	$Y_f^*$
1	31,6	29,5	95,3	96,5	30,1	28,5
2	30,3	27,7	96,2	96,6	29,2	26,7
3	28,4	25,9	95,5	96,1	27,4	24,5
4	26,0	27,7	97,8	96,8	20,0	23,7
5	24,7	21,8	93,4	86,1	23,1	18,7

\*  $X_0$ ,  $S_0$  y  $Y_0$ : tomada a los 10 min de reacción.  $X_f$ ,  $S_f$  y  $Y_f$ : tomada a las 6 h de reacción.

Como se puede observar en la Figura 22.a y en la Tabla VIII.15, el catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li presenta conversiones iniciales que caen paulatinamente a lo largo de los ciclos de reacción.

Es posible determinar la capacidad de recuperación de la actividad entre las etapas iniciales del primer y quinto ciclo ( $\Delta R$ ) como se definió anteriormente **que en el caso particular de este catalizador (PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li) fue de 78%**.

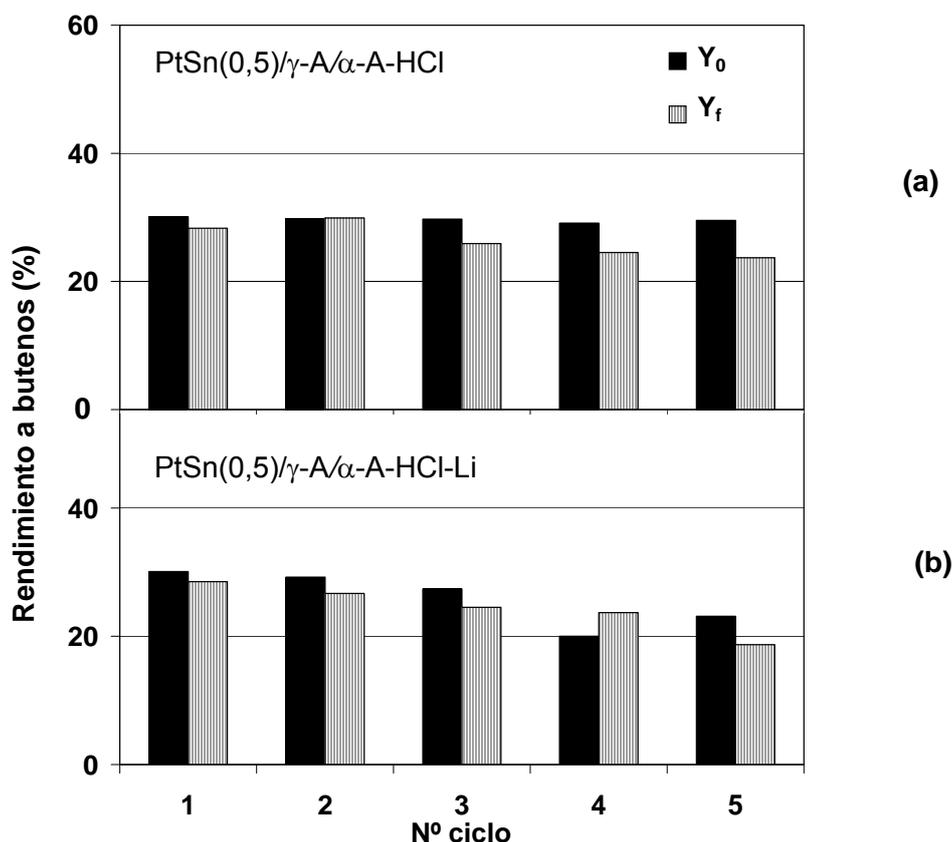
La Figura VIII.22.b y en la Tabla VIII.15 muestran las selectividades iniciales y finales a través de los sucesivos ciclos de reacción. Como puede apreciarse en este catalizador presenta selectividades iniciales a todos los butenos con valores superiores al 93%. Las selectividades finales (96%) son en promedio iguales respecto a las iniciales o aumentan muy poco. Se mantuvieron casi constantes (96,5%) desde el primer al cuarto ciclo y luego sufre una muy leve caída (86%) en el último ciclo.

Del análisis del comportamiento de todos los catalizadores podemos concluir que el catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li presenta una buena performance en actividad y selectividad, mostrando una cierta estabilidad en sus propiedades catalíticas a lo largo de los ciclos de reacción-oxidación.

Al observar los rendimientos iniciales y finales ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a butenos a lo largo de cada ciclo (Figura VIII.22.c y 22.b y en la Tabla VIII.15) podemos decir que el rendimiento inicial a

butenos se modifica a través de los sucesivos ciclos mientras que **el rendimiento final decrece de 28,5% (primer ciclo) a 18,7% (quinto ciclo).**

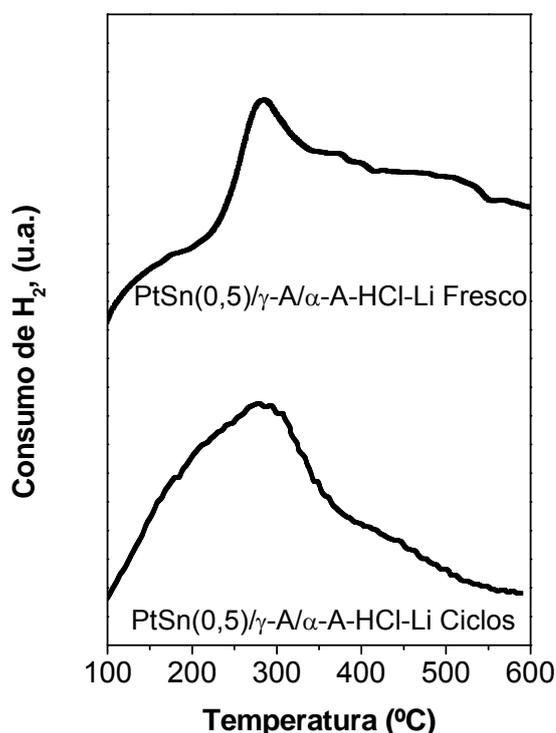
En la Figura VIII.23 se comparan los rendimientos iniciales y finales a todos los butenos para los catalizadores PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li.



**Figura VIII.23.** Comportamiento del catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl (a) y PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li (b) en los ciclos de reacción de deshidrogenación de n-butano: Rendimiento a todos los butenos inicial y finales ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a lo largo de cada ciclo.

La evolución de los rendimientos a butenos muestra una cierta estabilidad de la fase metálica a través de los ciclos de reacción-regeneración sucesivos. Puede observarse que el rendimiento inicial a butenos para este catalizador decae a través de los ciclos sucesivos y que además el rendimiento final disminuye lentamente del primero al quinto ciclo.

En la Figura VIII.24 se observan los perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li fresco y luego de los cinco ciclos de reacción y regeneración.



**Figura VIII.24.** Perfiles de Reducción a Temperatura Programada para catalizadores de PtSn(0,5)/γ-A/α-A-HCl-Li fresco y luego de los cinco ciclos de reacción y regeneración en la reacción de deshidrogenación de n-butano

Este comportamiento se puede relacionar con la estabilidad de la fase metálica como pudo observarse de acuerdo al perfil de RTP después de los cinco ciclos sucesivos. Para el catalizador PtSn(0,5)/γ-A/α-A-HCl-Li fresco muestra un pico con un máximo a los 290°C, característico de una importante correducción de Pt y Sn y un hombro a mayores temperaturas que correspondería a la reducción de especies de Sn libres. Después de los ciclos de la reacción-regeneración, el pico principal se ensancha y se corre a bajas temperaturas (con el máximo en 280°C). La aparición de una importante zona de reducción a bajas temperaturas (100-250°C) en el catalizador sometido a ciclos puede atribuirse a óxidos de Pt poco dispersos y segregados, en tanto que la zona de reducción a alta temperatura (>400°C) podría corresponder a especies de Sn estabilizadas sobre el soporte.

La modificación de la fase metálica que sufre el catalizador preparado sobre el soporte dopado con Li después de los ciclos de reacción-regeneración sería la causa de una menor estabilidad de este catalizador respecto de aquel soportado sobre la alúmina sin dopar.

### **VIII. 8.1. Conclusiones del comportamiento de los catalizadores en ciclos.**

Los ensayos en ciclos de reacción-regeneración resultan ser decisivos al momento de realizar la selección de un dado catalizador, ya que muestran la estabilidad de las formulaciones catalíticas y la vida útil de las mismas.

De la comparación de ambos catalizadores bimetalicos respecto a su comportamiento en los ciclos de reacción-regeneración es posible decir que:

El comportamiento de PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -HCl a lo largo de los cinco ciclos fue muy bueno, ya que este catalizador mostró una muy buena conversión y selectividad a butenos totales inicial. Por otro lado, la performance catalítica de PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -HCl-Li a lo largo de los ciclos también fue inferior, aunque este catalizador mostró una interesante conversión y selectividad a butenos totales. Si comparamos las capacidades de recuperación de la actividad entre la etapa inicial y la etapa final de los ciclos ( $\Delta R$ ) de ambos catalizadores, puede observarse que para el catalizador de **PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -HCl tuvo un  $\Delta R$  de 92%**, la cual es notoriamente mayor que para el catalizador **PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -HCl-Li ( $\Delta R = 78 \%$ )** probablemente en el catalizador dopado haya modificación de las especies activas durante la regeneración que sería la causa de una menor estabilidad respecto de aquel soportado sobre la alúmina sin dopar.

⇒ Con respecto a la selectividad deshidrogenante, se mantiene alta en cada período y a lo largo de los diferentes ciclos operativos, aunque se aprecia un decrecimiento de la selectividad con el correr de los ciclos. En promedio, el catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -HCl-Li resulto ser levemente más selectivo. Aquí pudo observarse el efecto positivo del agregado de Li al soporte sobre la selectividad. El buen comportamiento de este catalizador se debería a que tiene las funciones metálicas y acídicas controladas, mediante el agregado adecuado de Sn al Pt y el envenenamiento de la función acídica de la  $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  por la incorporación de un metal alcalino como el Li, **pero es de remarcar que el agregado de Li favorece la modificación de la función metálica trayendo como consecuencia una menor estabilidad que el PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al $\alpha$ -HCl**. Si bien la desactivación en cada ciclo fue algo mayor en los catalizadores preparados sobre el soporte sin dopar, respecto al no dopado, es de notar que después de cada regeneración los catalizadores bimetalicos dopados con Li perdieron actividad en mayor grado que los catalizadores sin dopar lo cual justifica la mayor estabilidad de este último catalizador. Si bien, el Li tuvo un efecto positivo en estos catalizadores cuando se llevaron a cabo reacciones de deshidrogenación de butano de 120 min, caso contrario ocurrió en los ciclos de reacción-regeneración.

⇒ Al analizar los rendimientos en la Figura VIII.22, se observaron valores de rendimientos iniciales comparables para ambos catalizadores mientras que el rendimiento final fue mayor a lo largo de los ciclos en el catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl respecto del PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li .

#### **VIII. 4.9. Bibliografía.**

- [1] J. Barbier, P. Marecot, N. Martin, L. Ellassal, R. Laurel. "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1980, p. 53.
- [2] F. Carusso, E. L. Joblonski, J. M. Grau, J. M. Parera, Appl. Catal. 61 (1989) 195.
- [3] B. B. Zharkov, L. B. Galperin, V. L. Medzkinskii, L. Boutochnikova, A. N. Frasilnikov, I. D. Yukova, React. Kinet. Catal. Lett. 32 (1986) 457.
- [4] J. Barbier, E. J. Churin, J. M. Parera, J. Rivieri, React. Kinet. Catal. Lett. 29 (1985) 323.
- [5] C.L. Padró, Tesis Doctoral. FIQ-UNL, "Deshidrogenación selectiva de propano sobre catalizadores metálicos" soportados, 1996.
- [6] M. Bhashin, J. Mc Cain, B. BVora, T. Imai and P. Pujadó Appl. Cat A: general 221(2001) 397.
- [7] J. M. Parera, N. S. Fígoli, G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera (Ed.), Catalytic Naptha Reforming: Science and Tecnology. New York: Marcel Dekker Inc (1995).
- [8] G. J. Siri, G. R. Bertolini, M. L. Casella and O. A. Ferretti, Mat. Let. 59 (2005) 2319–2324
- [9] G. J. Siri, M. L. Casella, O. A. Ferretti and J.L.G. Fierro, Stud. in Surf. Sc. and Cat. 139 (2001) 287-293
- [10] D. Sanfilippo and I. Miracca Cat. Today 111(2006)133-139
- [11] A. D. Cinneide and J.K.A. Clarke, Catalysis Reviews, 7 (1972) 233.
- [12] Balandin, A., Z. F. Khim 31 (1957) 745.
- [13] J. von Schaik, R. Dessing and V. Ponec. J. Catal. 38 (1975), 293.
- [14] M. Boudart, Adv. Catal. 20 (1969) 153.
- [15] F. G. Gault, Adv. Catal 30 (1981) 1.
- [16] B. Biolen, J.N. Helle, H. Verbeek, F. M. Dautzembverg and W. M. H. Sachtler. J. Cata. 63 (1980) 112.
- [17] A. Borgna, T.F. Garetto, C.R. Apesteguia, B. Maroweck, Applied Catalysis A: General 182 (1999) 189-197
- [18] S. de Miguel, O.A. Scelza and A.A. Castro. Appl. Catal. A: General 44 (1988) 23-32.
- [19] S. de Miguel, O.A. Scelza and A.A. Castro. Appl. Catalysis Letters 32 (1995) 281-291 281
- [20] S. Bocanegra, S de Miguel and OA. Scelza Chem. Ing J. 118 (2006) 161-166
- [21] A. Castro. Catalysis Letters 22, (1993)123-133
- [22] A. Wootsch, Z. Paál, N. Györffy, S. Ello, I. Boghian, J. Leverd, L. Pirault-Roy. J. Catal. 238 (2006) 67-78.
- [23] K. Balakrishnan; J. Schwank. J. Catal. 127, 287 (1991).

- [24] A. C. Muller; P.A. Engelhard; J.E. Weisang. *J. Catal.* 56, 65 (1979).
- [25] Volter; H. Lieske; G. Lietz. *React. Kinet. Catal. Lett.* 16, N°1, (1981).
- [26] S.R. de Miguel , M.C. Román-Martínez , G. Baronetti, A. Castro and O.A. Scelza *Appl. Catal.* 60 (1990) 47.
- [27] G. J. Siri, G. R. Bertolini, M. L. Casella, O. A. Ferretti, *Mat. Lett.* 59 (2005) 2319-2324
- [28] M. L. Casella, G. J. Siri, G.F.Santori, O. A. Ferretti *Langmuir* 16(2000) 5639-5643.
- [29] I. Coletto, R. Roldán, C. Jiménez Sanchidrián, J. P. Gómez and F. Romero Salguero. *Fuel* 86(2007)1000-1007
- [30] D.T. Gokak.; A.G. Basrur; D. Rajeswar; G.S. Rao & K.R. Krishnamurthy. *React. Kinet. Catal. Lett.* 59 (2) (1996) 315-323
- [31] B. Mc Nicol; *J. Catal.* 46(1987) 438
- [32] N. Wastaff and R. Prins.*J. Catal.* 59(1979) 434
- [33] R. Mariscal, J. Fierro, J.Yori, J. Parera and J. Grau. *Appl. Catal. A: general* 327(2007)123-131
- [34] J. Golwasser, B Arenas, J. Bolivar, G.Castro; A. Rodríguez, A. Fleitas, J. Giron. *J. Catal.* 100(1986) 75
- [35] R. Bouwman, P. Biolen. *J. Catal.* 48(1997) 200.
- [36] Y. Li, J. Stencel and B. Davis. *React. Kinet. Catal. Lett.* 37(1988) 2.

**Capítulo IX**

**COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE LOS  
CATALIZADORES Pt, PtSn Y PtGe SOPORTADOS SOBRE  
 $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li EN LA REACCIÓN DE  
DESHIDROGENACIÓN DE *n*-DECANO**

---

## IX.1. Introducción

En el presente capítulo se evaluarán en la reacción de deshidrogenación selectiva de parafinas de alto peso molecular (n-decano), los catalizadores mono y bimetálicos de PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li, cuya preparación y caracterización se describió en los capítulos VII y VIII.

Hay diversos antecedentes sobre la deshidrogenación de parafinas largas utilizando catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos con diferentes compuestos. Así, Tarasova et al.[1] estudiaron el efecto de las propiedades del óxido de aluminio sobre la selectividad del Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la deshidrogenación de n-decano y n-hexano. La selectividad de estos catalizadores en dichas reacciones depende del tipo de óxido de aluminio y decrece en el siguiente orden: Pt/ $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/ $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A su vez, Forni L. et al [2] analizaron la influencia del soporte de catalizadores de Pt soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y BeO en la deshidrogenación de n-dodecano a n-dodeceno y observó que ambos óxidos resultaron ser soportes útiles, aunque el BeO mostró una mejor producción y muy buena regenerabilidad, probablemente conectada con la naturaleza no acídica intrínseca del BeO.

Gokak et al.[3] usaron distintos precursores metálicos de Litio (LiNO<sub>3</sub>, LiCH<sub>3</sub>COO, LiOH, LiCl) como promotores de catalizadores Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para mejorar la actividad, selectividad y estabilidad en la reacción de deshidrogenación de n-decano, los que afectaron la distribución de sitios ácidos en el soporte y modificaron la reducibilidad y dispersión de especies activas. Asimismo encontraron una modificación en la deposición de coque, estabilidad y también sobre la selectividad para la formación de monoolefinas

Timofeyeva et al. [4-6], Tyupaev et al.[7-10] y Isagulyants et al.[11-16], encontraron que el agregado a de un metal alcalino a la alúmina mejora las selectividad a n-olefinas, mientras que en los trabajos de Podkletnova et al. [17-18] y de Kogan et al. [19] mencionan que el efecto del agregado de promotores metálicos (Sn, Ge, Cu, Zn, Pb, Cd, In, Tl) además de mejorar la selectividad a monoolefinas, disminuye la formación de coque en la superficie de dichos catalizadores.

Isagulyants et al. [11,12] estudiaron el efecto de los aditivos Li<sub>2</sub>O y K<sub>2</sub>O sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la conversión de n-parafinas. La introducción de aditivos alcalinos, disminuye la acidez del catalizador e inhibe significativamente la isomerización e hidrocraqueo, disminuyendo la actividad aromatizante del catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tyupaev et al. [7] estudiaron el efecto de la superficie específica del soporte y la

dispersabilidad del metal sobre la actividad y selectividad de catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la adición de Li en la deshidrogenación de parafinas normales de alto peso molecular (*n*-dodecano). Una modificación en la superficie específica de la alúmina de 180 a 80 m<sup>2</sup>/g conduce a un ligero decrecimiento de la superficie específica del Pt y a una disminución de la actividad catalítica relativa a la conversión total de parafinas aunque esto no afecta la selectividad a la formación de olefinas.

Timofeyeva et al. [4] estudiaron la influencia de la concentración de platino en los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Li sobre la reacción de deshidrogenación de hidrocarburos parafínicos lineales superiores y concluyeron que frente a iguales conversiones, la selectividad a *n*-monolefinas no depende de la concentración de platino, sino que depende de la cantidad agregada de litio. En efecto, los catalizadores con contenidos de platino entre 0,25 y 1% presentaron la misma actividad específica en la deshidrogenación de *n*-decano. Asimismo, independientemente del método de preparación y del agregado de litio, los catalizadores que contenían 0,05% de platino presentaron la mayor actividad específica que los catalizadores con mayor contenido de platino. Por otro lado, Tyupaev et al. [8] analizaron la influencia del agregado de diferentes concentraciones de litio (0,2 a 0,4%) en catalizadores de Pt(0,5%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la deshidrogenación de dodecano. En este trabajo se reporta que el litio reduce la actividad general del catalizador, fundamentalmente debido a la inhibición de las reacciones de craqueo e isomerización que se producen sobre los sitios ácidos del soporte, pero por otro lado eleva considerablemente la selectividad con respecto a las olefinas. Asimismo, el agregado de litio a este catalizador provoca la disminución de la superficie específica del Pt, con lo cual la actividad específica por área metálica expuesta, permanece prácticamente constante.

Otros autores encontraron que la estructura y cantidad de coque formado se modifica por acción del segundo elemento. Así, Gaidai et al. [20] analizaron los resultados del estudio de desactivación de catalizadores de alúmina promovidos con K, Li, In, Sn y W en la deshidrogenación de parafinas cortas (propano, isobutano, *n*-butano e isopentano) y largas (*n*-decano, *n*-dodecano y mezclas de C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>). La principal razón de desactivación fue la formación de coque obteniéndose correlaciones de velocidad de formación de coque y deshidrogenación de parafinas trabajando en estado no estacionario de reacción. Los catalizadores que contenían azufre aumentaron su estabilidad aunque disminuyeron la actividad.

Isagulyants et al. [21] estudiaron la desactivación de catalizadores de Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la deshidrogenación de *n*-decano variando las condiciones de trabajo: temperatura, relación molar de hidrocarburo/H<sub>2</sub>. Estos autores encontraron que el grado de desactivación del

catalizador en la deshidrogenación de n-decano depende de la cantidad de coque formado sobre la superficie del catalizador, la cual es mayor cuando este último aumenta.

Isagulyants et al. [15] observaron una relación entre la acidez de los catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la dispersabilidad del Pt y el grado de conversión de los hidrocarburos en reacciones de craqueo e isomerización esquelética.

Tyupaev et al. [7] analizaron el efecto de la concentración y dispersión de Pt sobre la desactivación de catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la adición de Li en la deshidrogenación de parafinas normales pesadas. Hay cambios en la dispersabilidad del Pt (H/Pt de 0,72 a 0,22) que es acompañada por un decrecimiento de la actividad catalítica relativa a la conversión de parafinas y a la selectividad del catalizador y la actividad de deshidrogenación por unidad de superficie del platino es virtualmente idéntica en todos los catalizadores estudiados.

Podletnova et al. [22,23].estudiaron la actividad y estabilidad de los catalizadores bimetálicos de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adicionado de promotores del grupo 10-14 (de la tabla periódica. Demostraron que el aumento del rendimiento de olefinas en la reacción de deshidrogenación del n-dodecano usando promotores está relacionado con el aumento de la actividad específica. Los elementos elegidos fueron Ge y Sn que aseguran el crecimiento de la actividad específica en todo el rango de concentraciones estudiadas, mientras que la acción promotora del Pb se halla limitada. Además Podletnova et al. [23] demostraron experimentalmente que los catalizadores que contienen Cu, Cd, Sn, Pb, Ge y Se poseen tolerancia al coque.

Tyupaev et al. [24-26] estudiaron la desactivación de catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la adición de promotores en la deshidrogenación de n-decano. Los catalizadores que contienen Li, Re y In como aditivos incrementan su estabilidad en el siguiente orden: Li>Re>In, mientras que la selectividad a coque es opuesta a su actividad. Además, analizaron que la adición de In (0,2-0,4%) a los catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suprimen la acidez del soporte, incrementan la selectividad del catalizador a monoolefinas y en contraste con el Li, que aumenta y la velocidad de la reacción de deshidrogenación de dodecano. Timofeyeva et al. [27] estudiaron el efecto de la adición de Re sobre catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta adición, incrementa la actividad pero esencialmente no tuvo ningún efecto en la selectividad para la formación de n-monoolefinas sino que por el contrario se produjo una inversión en el orden del rendimiento de productos secundarios. La introducción de Li a estos catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conteniendo Re incrementaron la selectividad a la formación de n-monoolefinas sin reducción de actividad como en los catalizadores libres de Li. Isagulyants et al. [28], estudiaron las propiedades catalíticas del Tc depositado sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la deshidrogenación de n-decano. Esta combinación da una actividad y una

selectividad relativamente elevada a la formación de monoolefinas. Además, encontraron que el agregado de elementos del subgrupo de Mn depositado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la actividad en de deshidrogenación de n-decano decae en el siguiente orden Tc >Re>> Mn (elementos del grupo VII B). Luego, Zaitsev et al. [29] investigaron las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los sistemas aluminio-iridio modificados por In en la deshidrogenación de parafinas normales de alto peso molecular. Encontraron que el agregado de In incrementa la actividad catalítica y selectividad a olefinas pesadas. De acuerdo a espectros de IR que usan CO adsorbido se encontró que al agregar In modifica la superficie del Ir posiblemente debido a la formación de clusters mezclados. En este proceso hay una disminución del número de átomos de Ir superficiales capaces de adsorber H<sub>2</sub> a 300 K pero hay un significativo aumento del número de centros de adsorción disociativa del H<sub>2</sub> a alta temperatura. Efectos análogos se observaron posteriormente con catalizadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con In.

Isagulyants et al. [30] estudiaron la composición de olefinas formadas en la deshidrogenación de n-decano en catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Encontraron que se formaron preferentemente decenos con doble enlace no terminal. Las cantidades de  $\alpha$ , cis y trans decenos formados de la deshidrogenación de n-decano sobre un catalizador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corresponde a las proporciones 1:8:11 y fueron apenas afectadas por la carga de Pt en el catalizador y condiciones de reacción.

Wei et al. [31] realizaron un estudio experimental con fluidos supercríticos (SCFs) y observaron que la conversión está entre 8-12% en peso en la deshidrogenación catalítica de la mezcla de parafinas de n-C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> a monoolefinas lineales sobre un catalizador de Pt-Sn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (DH 7) cuando los reactivos están en la fase gas y las condiciones de reacción fueron: T= 725-738K, LHSV= 28-32 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/hidrocarburo= 8.

En esta tesis, lo que interesa específicamente es analizar la producción de 1-deceno a partir de la deshidrogenación de n-decano. Para ello el catalizador debe contar con una función deshidrogenante como es el Pt, pero que además presenta propiedades hidrogenolíticas que resultan indeseables en reacciones con hidrocarburos y por lo tanto hay que minimizarlas. Para inhibir la hidrogenólisis de los metales nobles se aporta algún otro elemento metálico como Sn o Ge [18,32-37] tratando a su vez de afectar lo más mínimamente posible la actividad.

Como soportes se usaron  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li. En términos generales la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta sitios ácidos que catalizan las reacciones laterales indeseables de craqueo, isomerización y polimerización, típicas de un soporte ácido, no habiéndose detectado en ella prácticamente actividad deshidrogenante o de aromatización, para lo cual se requiere la

presencia de un componente metálico. La función metálica es la responsable de la deshidrogenación, mientras que la aromatización puede conducirse sobre el metal como también a través de un mecanismo bifuncional. Por ello también se ha utilizado alúmina altamente ácida a las que ha adicionado un metales alcalino (por ejemplo Li) para envenenar dichos sitios ácidos y así mejorar su capacidad deshidrogenante y disminuir su capacidad de craqueo [34].

Es de mencionar algunas patentes con respecto a la deshidrogenación de parafinas lineales que utilizan diversos catalizadores para esta reacción aunque se ha encontrado muy escasa información sobre catalizadores metálicos preparados por “coating”. Rende et al [38, 39] estudiaron el proceso de deshidrogenación de parafinas de C<sub>3</sub> al C<sub>20</sub> usando catalizadores preparados por “coating” y se les agrega como Pt y Sn como promotor y Li como modificador. Dongara et al. [40] usaron catalizadores para la deshidrogenación de parafinas a monoolefinas. Estos catalizadores estaba compuestos de un núcleo de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los elementos metálicos se agregaron en forma de sol. Imai et al [41.42] estudió catalizadores similares pero se impregnaba la superficie de tal manera que los metales eran localizados en la capa mas externa del catalizador (400 micrones). Uzio et al [43], además agregaron cloro a este tipo de catalizadores y Dyroff et al [44] emplearon nuevos catalizadores que poseen distribución única de tamaño de poros, la cual provee un balance favorable entre selectividad, actividad y estabilidad térmica.

## IX.2. Objetivos

- Evaluar la incidencia del método de preparación del “coating” en la actividad, selectividad, rendimiento y estabilidad de los catalizadores bimetálicos de PtSn y PtGe soportados sobre la  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl en la reacción de deshidrogenación selectiva de n-decano para la obtención de  $\alpha$ -deceno.
- Estudiar el efecto la carga del segundo metal: Sn (0,3 y 0,5%), Ge (0,18 y 0,3%) a los catalizadores monometálicos sobre las propiedades catalíticas en dicha reacción.
- Analizar el efecto del agregado del metal alcalino Li como dopante del soporte  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl para su uso en catalizadores mono y bimetálicos: de PtSn y PtGe.
- Relacionar las propiedades estructurales de estos soportes y las características fisicoquímicas de los catalizadores con las propiedades catalíticas.

### IX.3. Ensayos para evaluación de la reacción de deshidrogenación de parafinas de alto peso molecular

Para evaluar los catalizadores en la reacción de deshidrogenación de n-decano, se utilizó un equipo de flujo continuo. Las condiciones para la reacción se describen en la Tabla IX.1 y el equipamiento utilizado se detalló en el capítulo VI. En la siguiente tabla además se comparan las condiciones operativas usadas con aquellas utilizadas en una planta piloto y con las condiciones industriales normalmente usadas:

**Tabla IX.1.** Condiciones de reacción utilizadas en plantas piloto e industriales.

Parámetros	Condiciones usadas en el laboratorio	Condiciones planta piloto	Condiciones industriales
<b>Temperatura</b>	T = 465 °C	T = 465-495 °C	T = 450-500 °C
<b>Presión</b>	P = 1 atm	P = 1,4 atm	P = 1,4 atm
<b>Caudal de HC</b>	Qd = 0,24 mL/min	QHC = 150 mL/h	QHC = 70 m <sup>3</sup> /h
<b>Caudal de Hidrógeno</b>	Qh = 100 ml/min	Qh = 39000Nm <sup>3</sup> /h	Qh = 38200Nm <sup>3</sup> /h
<b>R H<sub>2</sub>/HC</b>	R H <sub>2</sub> /C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> = 4 (molar)	R H <sub>2</sub> /C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> ó C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> = 5 (molar)	R H <sub>2</sub> /C <sub>10</sub> -C <sub>13</sub> ó C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub> = 5 (molar)
<b>LSVH (h<sup>-1</sup>)</b>	40	30	30
<b>Masa de catalizador</b>	0,5 cm <sup>3</sup>	5 cm <sup>3</sup>	2,2 m <sup>3</sup>

Como se mencionó en el capítulo VI, se identificaron cinco grupos de compuestos de acuerdo al orden de retención de la columna:

- 1) Parafinas livianas de C<sub>5</sub> a C<sub>10</sub> debido a reacciones de craqueo, [ $< C_{10}$ ];
- 2) n-decano (usado como pico de referencia); [n-C<sub>10</sub>];
- 3) 1-deceno o  $\alpha$ -monoolefina de C<sub>10</sub>; [1-C<sub>10</sub>=];
- 4) Otras monoolefinas (isómeros posicionales y diolefinas conjugadas y no conjugadas, n-dienos, n-trienos, [C<sub>10</sub>=], se excluye al 1-deceno);
- 5) Cadenas no lineales (este grupo incluye: cadenas ramificadas isoparafinas, isoolefinas, productos de ciclización, aromáticos, alquil aromáticos, etc.), [i-c C<sub>10</sub>].

**En todos los casos el rendimiento líquido ( $< C_5$ ) obtenido estuvo en el rango del 98-99%.**

La conversión n-decano 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<sub>2</sub>.

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

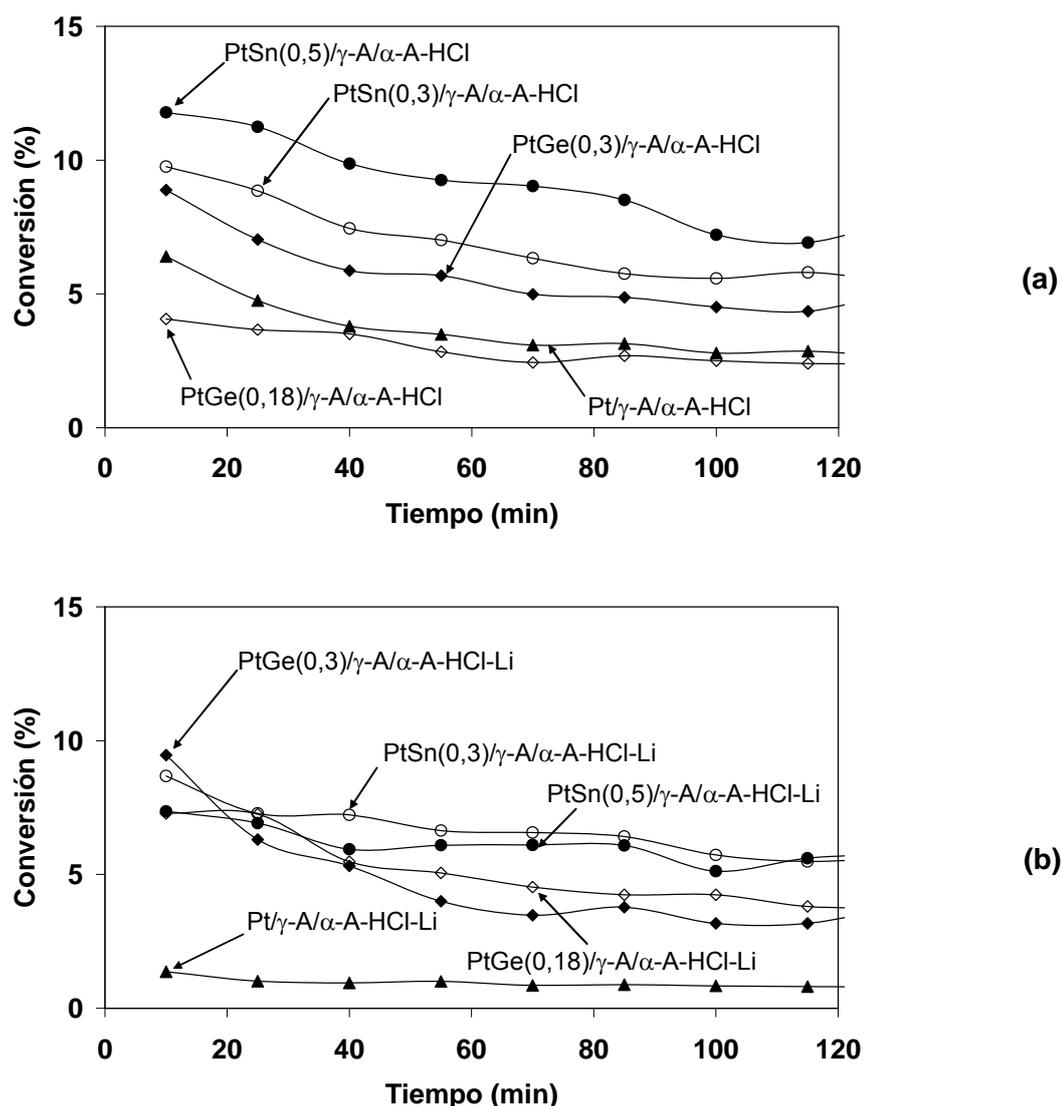
$$S_j = \text{moles de producto } j / \sum \text{ moles de producto } j \text{ (excepto H}_2\text{)}.$$

El rendimiento a 1-deceno se definió como:

$$Y_{1\text{-deceno}} = \text{conversión} \times \text{selectividad a 1-deceno}$$

Las conversiones, selectividades y rendimientos fueron calculadas a los intervalos de tiempo al cual fueron tomadas las muestras.

A continuación se analizan los resultados de conversión, selectividad y rendimiento a olefinas totales de C<sub>10</sub> obtenidos en la deshidrogenación de n-decano para los catalizadores bimetalicos a fin de evaluar la incidencia del método de preparación del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li en el desempeño catalítico. En las Figuras IX.1 a y b se muestra la variación de la conversión total de n-decano en función del tiempo de reacción para los catalizadores bimetalicos de PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li respectivamente. Como comparación se agrega en dichas figuras el comportamiento de los catalizadores monometalicos: Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl y Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl-Li.



**Figura IX.1.** Conversión de n-decano en función del tiempo de reacción para los catalizadores monometálicos y bimetálicos de PtSn (0,3 y 0,5%) y PtGe (0,18 y 0,3%) soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl (a) y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li (b)

Como se observa en la Figuras IX.1 a y b, los catalizadores bimetálicos tuvieron una mejor actividad que los monometálicos cualquiera sea el soporte. Al mismo tiempo el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl fue más activo que Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li.

Los catalizadores de PtSn resultaron ser más activos que los de PtGe cualquiera sea el soporte. Para los catalizadores de PtSn/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl la actividad aumenta con el contenido de Sn, pero el comportamiento de los catalizadores de PtSn soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li no difiere demasiado con el aumento de la carga, es decir que están dentro del mismo orden de conversión. Al mismo tiempo el catalizador PtSn(0,3)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl está dentro del mismo orden de actividad que los catalizadores PtSn soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-

HCl-Li. **Es de notar que los catalizadores más activos (los de PtSn) muestran valores de conversión del orden del 10-12,5% algo mayores a los reportados en la literatura por Wei [31] (8-12%) para catalizadores de PtSn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

En el caso de los catalizadores de PtGe/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl, hay un ligero aumento de la actividad al aumentar el contenido de Ge. Al mismo tiempo, los catalizadores PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl resultaron ser más activos que los soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li. El agregado de Li al soporte de los catalizadores disminuyó la conversión total (excepto para el PtGe (0,18/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl).

**Resumiendo:**

**ACTIVIDAD:**

PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl > PtSn(0,3)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl > PtGe(0,3)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl > Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl  $\approx$  PtGe(0,18)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl

PtSn(0,3)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li  $\approx$  PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li > PtGe(0,18)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li > PtGe(0,3)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li > Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li

La reacción de deshidrogenación se efectúa sobre la superficie del platino y las reacciones laterales de craqueo e isomerización se llevan a cabo sobre los centros ácidos de los catalizadores de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es decir sobre el soporte [24]. Únicamente las olefinas sufren las reacciones de craqueo e isomerización.

El objetivo del agregado de litio al óxido de aluminio es pasivar la función ácida disminuyendo las reacciones de isomerización y craqueo. El soporte  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl **posee  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (formada a partir de bohemita) de baja acidez que justificaría la pequeña diferencia de acidez entre este soporte y el dopado con Li.** Al mismo tiempo, la alúmina dopada con Li tiene algunos sitios ácidos de Lewis de carácter débil y posee menor superficie específica total que el soporte sin dopar. Varios autores [45-48] reportaron que el agregado de Li previo a la deposición de los metales produce modificaciones en este último y se deberían básicamente a la disminución de la dispersión por acción del metal alcalino y de su área superficial.

El catalizador Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li tiene un comportamiento característico de un catalizador bifuncional, que al estar dopado se inhiben las reacciones que tiene lugar en la función ácida.

La disminución, en general, que sufre la actividad por efecto del Li respecto de la alúmina sin dopar, se debió a que este catalizador monometálico posee menor dispersión (como se vio en el capítulo VIII) que el sin dopar. Esto se hace extensivo a los catalizadores bimetálicos que quimisorbieron menor cantidad de hidrógeno cuando están dopados con Li.

Al mismo tiempo los catalizadores PtSn quimisorbieron más  $H_2$  que los PtGe lo que se ve reflejado en la mayor actividad. Timofeyeva et al [5,6] reportaron que es probable que a bajos valores de dispersión, no todos los centros de Pt son capaces de adsorber  $H_2$  y ser activos para la deshidrogenación de las n-parafinas largas, mientras que para un alto grado de dispersión del Pt la fracción de centros activos capaces de catalizar esta reacción aumenta, lo que explicaría la diferencia de actividad entre estos catalizadores.

Por otro lado, el aumento aparente de la actividad en los catalizadores bimetalicos respecto de los monometalicos se puede relacionar con la modificación de la fase metálica del Pt por el segundo metal (Sn o Ge) ya sea geométricamente o con probable formación de aleaciones. Es de destacar que en los primeros instantes de la reacción el catalizador monometalico puede ser más activo que los bimetalicos, pero habría en los primeros una deposición de carbón mucho mayor que en los bimetalicos que haría caer rápidamente la actividad del monometalico, de modo tal que a los primeros 10 min. de iniciada la reacción la actividad medida en los catalizadores bimetalicos sea superior al del monometalico correspondiente.

Con respecto a la adición de Ge, este produce un aumento en la energía de activación en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano y la importante disminución de  $R^0CH$  que indica una modificación de los sitios activos, modificaciones electrónicas y/o geométricas de la fase metálica, que es más fuerte para los sistemas bimetalicos soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li. Estos catalizadores tuvieron una importante caída de la capacidad deshidrogenante, que fue mayor al aumentar el contenido de Ge. Esto podría ser explicado por la existencia de bajas cantidades de Pt libre donde la fase aleada estaría en mayor concentración cuando se usa Ge en lugar de Sn. Además habría cubrimiento de los átomos de Pt por el Ge o por la formación de partículas bimetalicas Pt-Ge o aleaciones, que reflejan la menor actividad de deshidrogenación y disminución de la quimisorción de  $H_2$

También, cuando al soporte previamente dopado con metales alcalinos se deposita Sn, se producen modificaciones adicionales en las diferentes funciones. En primer lugar el agregado del metal tiene un efecto inhibitor sobre la función ácida y altera las propiedades de la fase metálica produciendo la caída de la quimisorción de  $H_2$ , relacionados con efectos geométricos de dilución o bloqueo del Pt por el Sn y solo una pequeña parte sería debida a la formación de aleaciones o compuestos intermetalicos Pt-Sn (por el bajo efecto electrónico observado) como también se observó en los perfiles de RTP y XPS, según se indicó en el capítulo VIII. El agregado de Li en los catalizadores de PtSn, modifica las propiedades texturales y ácidas del soporte y podría aumentar el tamaño de partículas metálicas por lo que el  $H_2$  quimisorbido disminuye, además de los efectos geométricos y /o por interacción del Li con la fase metálica.

Finalmente, **los catalizadores PtSn mostraron mejor desempeño catalítico en la reacción respecto de los Pt-Ge, siendo este efecto más notable cuanto mayor es la cantidad de Sn. Además, el agregado de Li no favoreció la actividad.** Posiblemente el Li actúe también afectando negativamente los sitios metálicos.

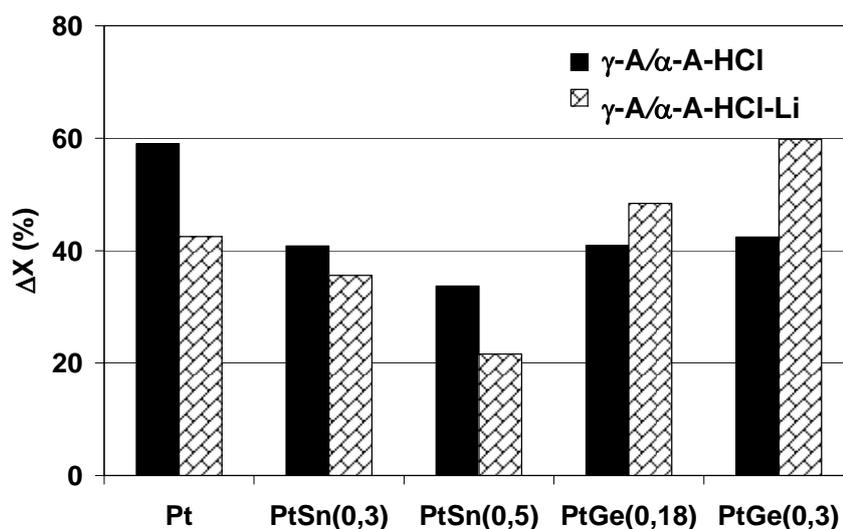
Por lo demás, se estudió la caída de la actividad a lo largo de la reacción, definida de la misma manera que en el Capítulo V. Los resultados se condensan en la Tabla IX.2 y Figura IX. 2 donde observan los resultados de pérdida de actividad a lo largo de la reacción de catalizadores monometálicos y bimetálicos de Pt, PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li.

**Tabla IX.2.** Resultados de caída de la actividad:  $\Delta X$  a lo largo de la reacción de catalizadores mono y bimetálicos: Pt, PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li

Catalizador	$\Delta X$ (%) *	
	$\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	$\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li
Pt	59,0	42,5
PtSn(0,3)	40,8	35,6
PtSn(0,5)	33,7	21,6
PtGe(0,18)	40,9	48,4
PtGe(0,3)	42,4	59,8

\*  $(X_0 - X_f) \times 100 / X_0$

A fin de ser más ilustrativo, se resumen los resultados de caída de actividad en el siguiente gráfico:



**Figura IX.2.** Resultados de caída de actividad a lo largo de la reacción de catalizadores monometálicos y bimetálicos de Pt, PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li.

\*  $\Delta X = (X^0 - X^f) \times 100 / X^0$ ;  $X^0$ : tomado a los 10 min de reacción y  $X^f$ : tomado a los 120 min de reacción.

Una de las razones de la desactivación de los catalizadores en el proceso de deshidrogenación de n-decano es la formación de coque. Como se mencionó, debido a las características termodinámicas de este proceso y a la elevada temperatura, adquieren gran importancia las reacciones indeseables y paralelamente la formación de coque puede ser elevada.

En la Figura IX.2 es posible observar que el grado de desactivación del catalizador monometálico soportado sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li fue menor que el soportado sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl. En general los catalizadores bimetálicos de PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl desactivaron menos que el monometálico. Cuando se utiliza  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li como soporte de los catalizadores bimetálicos se observa que los catalizadores basados en PtSn desactivan menos que el monometálico correspondiente, pero no ocurre lo mismo con los catalizadores de PtGe que muestran una mayor desactivación que el correspondiente monometálico. El agregado del segundo metal (Sn o Ge) al Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl tiende a prevenir la deposición del coque sobre el platino, y de ese modo disminuye la pérdida de actividad.

**La adición de Li al soporte en los catalizadores bimetálicos PtSn produjo un efecto de disminución de la desactivación. No se obtuvo el mismo efecto sobre los catalizadores PtGe,** que tuvieron mayor caída de la actividad cuando el soporte estuvo dopado con Li, que al mismo tiempo se ve reflejado en su menor actividad.

Para el caso de los catalizadores de PtSn se observa que disminuye la pérdida de actividad con el aumento de la carga de Sn sobre ambos soportes. En cambio para los

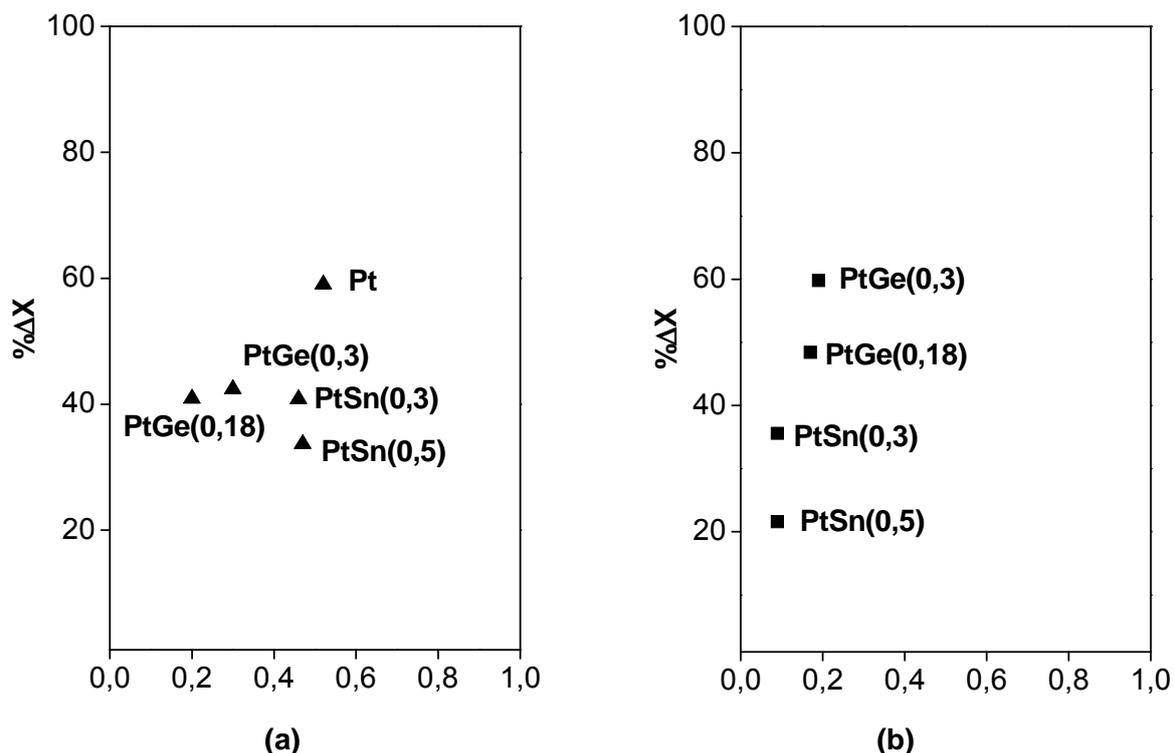
catalizadores de PtGe se observó un efecto inverso para ambos soportes.

A continuación se muestra la Tabla IX.3 de resultados de contenido de carbón (OTP) al final de la reacción de catalizadores mono y bimetalicos: PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li.

**Tabla IX.3.** Resultados de contenido de carbono de catalizadores mono y bimetalicos: Pt, PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li

Catalizador	% C	
	$\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl	$\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li
Pt	0,52	0,29
PtSn(0,3)	0,46	<0,10
PtSn(0,5)	0,47	<0,10
PtGe(0,18)	0,20	0,17
PtGe(0,3)	0,30	0,19

A continuación en la Figura VI.3 se muestra la relación entre desactivación y los resultados de contenido de carbón (%) medido por OTP al final de la reacción para los catalizadores mono y bimetalicos: PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li.



**Figura VI.3.** Relación entre desactivación y resultados de contenido de carbón (% C) al final de la reacción para los catalizadores mono y bimetalicos: Pt, PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl (a) sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li (b).

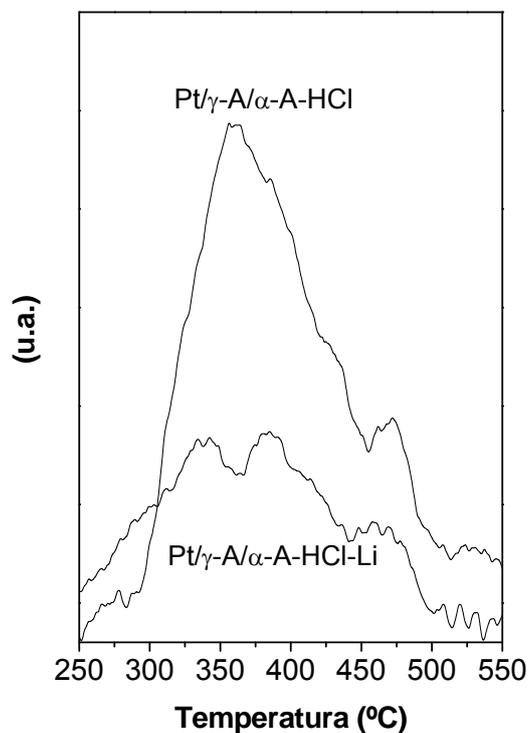
De los resultados de contenido de carbón (%) medido por OTP al final de la reacción se observó que el agregado de Li al catalizador monometálico reduce la cantidad de coque formado. Es de notar por comparación de las gráficas anteriores que en el caso de los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl se obtiene una misma desactivación para contenidos mayores de coque que para los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li, que muestran menores cantidades de carbón. Esto indica que la pérdida de actividad no es sólo dependiente de la cantidad de coque sino también de la naturaleza del mismo.

Resulta importante destacar que los catalizadores PtSn/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li formaron menor cantidad de carbón que los PtGe/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li lo que está de acuerdo con su menor caída de la actividad, como se observa en la Figura IX.3 b.

Tal como se dijo, los resultados de pérdida de actividad en función del contenido de carbón muestran que no existe una relación directa entre pérdida de actividad y coque depositado lo cual podría estar ligada a una distinta localización, naturaleza y toxicidad del carbón depositado.

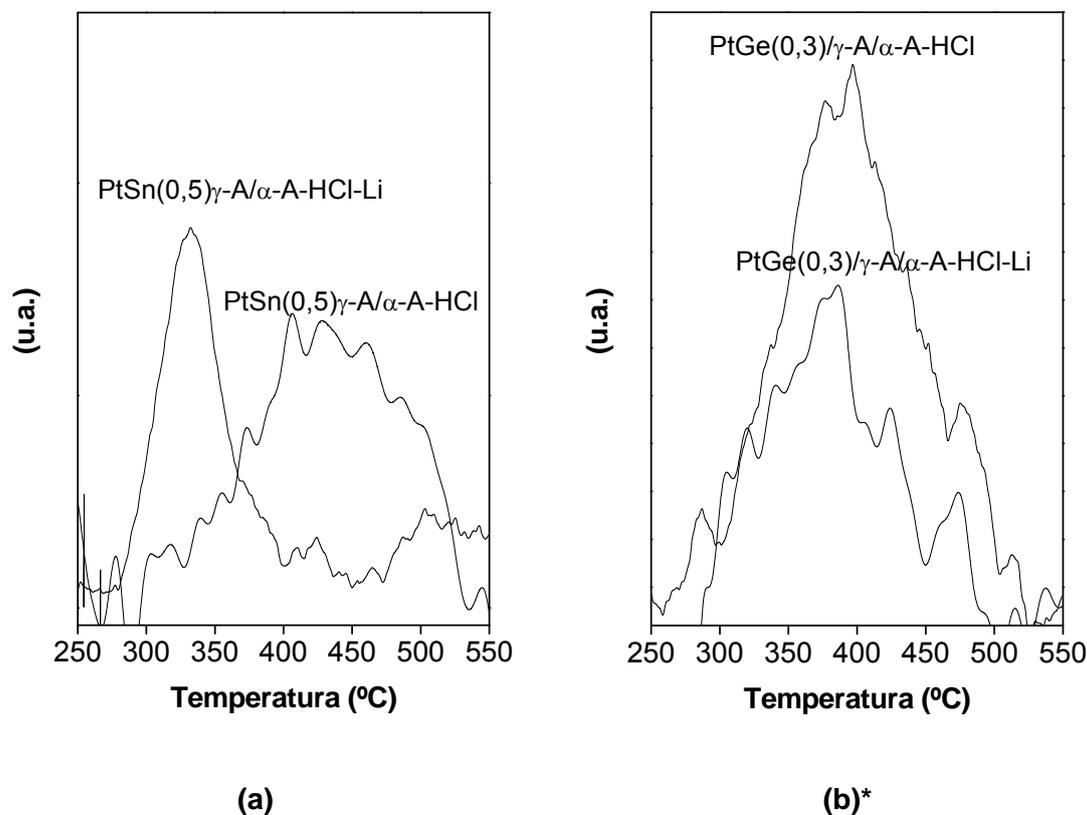
A los fines de estudiar mas a fondo el problema planteado, se hace primero un

análisis de los perfiles de OTP de los catalizadores monometálicos (Figura IX.4) al final de la reacción en los que se aprecia el que hay una deposición de carbón tanto sobre el metal como sobre el soporte [49-51], siendo notorio el efecto negativo que tiene la adición de Li en el soporte sobre la formación de carbón.



**Figura VI.4.** Perfiles de OTP para los catalizadores monometálicos luego de terminada la reacción de deshidrogenación de n-decano.

A continuación, se analizan los perfiles de OTP para los catalizadores de PtSn y de PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li luego de terminada la reacción de deshidrogenación de n-decano



**Figura VI.5.** Perfiles de OTP para los catalizadores de PtSn y PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li luego de terminada la reacción de deshidrogenación de n-decano.

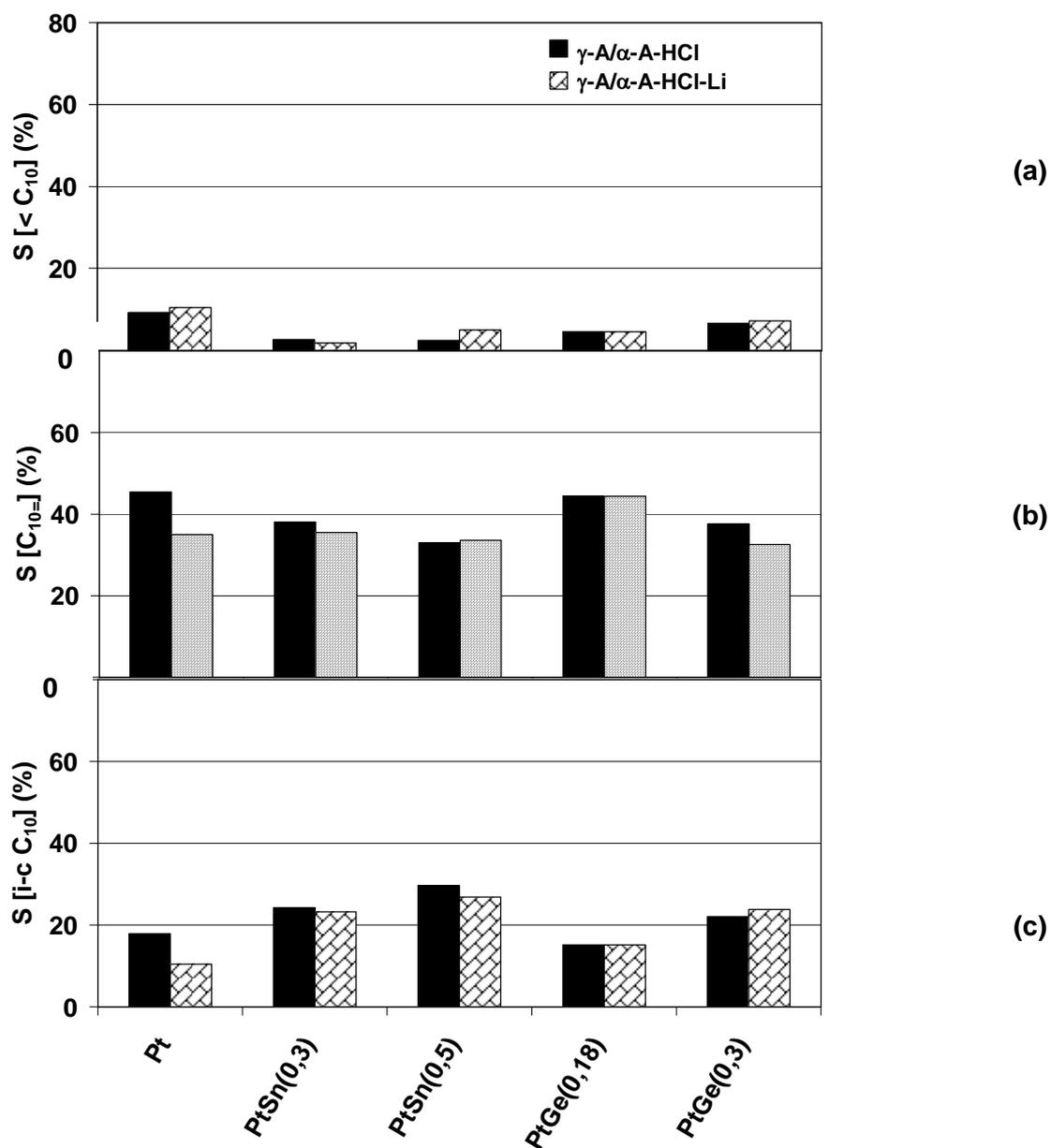
**\*Nota:** la gráfica VI.b fue realizada con una escala diferente a la VI.a a fin de poder visualizar todos los perfiles.

El efecto del C sobre los catalizadores bimetálicos está indicado en los perfiles de OTP mostrados en la Figuras VI.5. En la figura VI.5 a se muestra el perfil de OTP del catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li donde pueden diferenciarse dos tipos de coque: el primero (en muy alta proporción) a baja temperatura (250-400°C) correspondiente al coque depositados sobre la función metálica en su mayoría y el segundo (en muy baja proporción) alrededor de los 400-550° C se atribuye al coque depositado sobre la función ácida del soporte [40-43]. Mientras que para el catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl, se observa que prácticamente todo el carbón se depositó sobre el soporte y de esta manera tendría menos toxicidad y produciría una menor pérdida de actividad.

Con respecto a los perfiles de OTP de los catalizadores PtGe es posible observar que el catalizador PtGe/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl tiene una área mayor (mayor cantidad de C depositado) que el soportado sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li. Además según la forma de los perfiles de OTP en el

catalizador PtGe/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li, habría mayor deposición sobre el metal que cuando el soporte no está dopado y de esta manera el carbón depositado tendría más toxicidad y produciría una mayor pérdida de actividad.

La Figura IX.6 resume los resultados obtenidos de selectividad promedio en el tiempo de reacción a [ $< C_{10}$ ], a [ $C_{10=}$ ] y a [ $i-c C_{10}$ ] en la deshidrogenación de n-decano para los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li.



**Figura IX.6.** Resultados de selectividad promedio en el tiempo de reacción a [ $< C_{10}$ ] (a), [ $C_{10=}$ ] (b) y [ $i-c C_{10}$ ] (c) en la deshidrogenación de n-decano para los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li.

Las selectividades promedio a parafinas livianas o productos de craqueo [ $< C_{10}$ ] se muestran en la Figura IX.6.a. Estas parafinas livianas pueden producirse por dos vías: ácida

(craqueo) o metálica (hidrogenólisis) y cuando se agrega el metal alcalino al soporte se produce un envenenamiento de la función ácida, que podría traer aparejado una menor participación en esta vía de reacción. Como se mencionó en el capítulo VII, el soporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) preparado por "coating" a partir de bohemita, posee pocos sitios ácidos si se lo compara con una  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CK-300. Esa baja acidez de esa  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> justificaría la pequeña diferencia de acidez entre este soporte y el dopado con Li, favorables para evitar que se lleve a cabo el craqueo.

La otra vía es la hidrogenólisis llevada a cabo sobre la función metálica. Tal como se mencionó en el capítulo VIII, el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li fue ligeramente más hidrogenolítico comparado con el catalizador sin dopar. Una posible explicación de porque el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li da un valor algo mayor de productos de degradación puede ser debido a su capacidad hidrogenolítica ligeramente mayor (de acuerdo al valor de R<sup>0</sup>CP) comparada con el catalizador sin dopar.

Por otro lado, es posible que el catalizador monometálico sin dopar sea menos selectivo que el dopado, debido a que los valores promedios de selectividades fueron calculados después de los diez minutos de iniciada la reacción, lapso en el cual tiene una importante incidencia la deposición de carbón tanto sobre el metal como el soporte produciendo la inhibición de estas reacciones. Esto también fue visto en el estudio de reacciones de deshidrogenación de n-butano en pulsos en el capítulo IX. Como se mencionó el Li tiene un efecto positivo inhibiendo la formación de carbón aunque su toxicidad es más elevada.

Además en dicha Figura, puede observarse que tanto el agregado de Sn o Ge al catalizador monometálico correspondiente reduce la selectividad a [ $< C_{10}$ ], siendo este efecto más marcado sobre los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl. También es de notar que los catalizadores de PtSn producen menos cantidad de productos degradados que los catalizadores de PtGe, principalmente para esa serie. La misma tendencia se repite para los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li.

De igual modo, de acuerdo a los resultados del capítulo V, los catalizadores bimetalicos PtSn/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl son ligeramente menos hidrogenolíticos que los PtSn/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li y los de PtGe prácticamente varían poco con el agregado de Li. En general estos catalizadores tienen baja capacidad hidrogenolítica y no hubo efecto notable del agregado del metal alcalino sobre la velocidad en la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano.

Aquí, la selectividad a [ $< C_{10}$ ] para los catalizadores bimetalicos está poco influenciada por la variación del contenido del segundo metal.

En resumen, el agregado de Sn o Ge al Pt produce una caída en la capacidad de craqueo tanto de la vía ácida [32,35,52], debido al efecto envenenante del segundo metal

que parece ser más efectivo con Sn que con Ge, y por la vía metálica a través de la inhibición de la capacidad hidrogenolítica ya que rompe los ensambles necesarios para que se lleve a cabo la hidrogenólisis. Además del agregado del metal alcalino a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que produce una modificación de la distribución de sitios ácidos.

Las selectividades a otras monoolefinas, diolefinas y trienos: [C<sub>10=</sub>] se muestran en la Figura IX.6 b. El catalizador monometálico Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl resulto ser más selectivo a [C<sub>10=</sub>] que Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li, debido a que el Pt sin modificar facilita la adsorción de las monoolefinas y su subsiguiente transformación a dienos y superiores. Este efecto es menor sobre el catalizador dopado con Li probablemente porque el Li modifica al Pt.

En general, los catalizadores bimetálicos soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl resultaron ser mas selectivos a [C<sub>10=</sub>] que los soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li. Además es de destacar la más baja selectividad que presenta el catalizador de PtSn(0,5)/  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl.

***Es posible observar también que el agregado de Sn al catalizador monometálico produce una disminución de la selectividad a todas las olefinas [C<sub>10=</sub>] (con respecto al monometálico), sobretodo para las soportadas sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl, pero al aumentar la concentración del segundo metal esta selectividad disminuye cualquiera sea el soporte.***

La adición de Ge al catalizador Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl aumenta levemente la selectividad a [C<sub>10=</sub>] respecto al monometálico, pero al aumentar el contenido del segundo metal se redujo la cantidad de olefinas.

Las selectividades a cadenas no lineales [i-c C<sub>10</sub>] incluye: cadenas ramificadas, isoparafinas, isoolefinas, productos de ciclización, aromáticos, alquil aromáticos, etc..) se muestran en la Figura IX.6.c. Es de observar que el catalizador monometálico Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li resulto ser menos selectivo que Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl. La presencia de Li en los catalizadores provoca el envenenamiento de la función ácida y produce una cierta disminución de las reacciones de isomerización esquelética.

Los catalizadores monometálicos tienen mayor acidez y mayor capacidad de hidrogenólisis respecto a los bimetálicos (dado el envenenamiento adicional que producen el Sn y Ge), cualquiera sea el soporte. Por otra parte se observó, que el agregado de Sn o Ge a los catalizadores monometálicos aumenta la selectividad a [i-c C<sub>10</sub>] pero el Sn conduce a una mayor selectividad a [i-c C<sub>10</sub>] que el Ge para ambos soportes. Como se mencionó previamente, estos son valores promedios de selectividades y fueron calculados después de los diez minutos de iniciada la reacción, lapso en el cual tiene una importante incidencia la deposición de carbón en el catalizador monometálico (tanto sobre el metal como el soporte), lo cual inhibiría mucho la formación de n-olefinas (por bloqueo que ejerce el carbón) y los

procesos de isomerización y ciclización que serían inhibidos por el carbón depositado sobre el soporte. Estos efectos parecen ser menores en los catalizadores bimetálicos con respecto a los monometálicos.

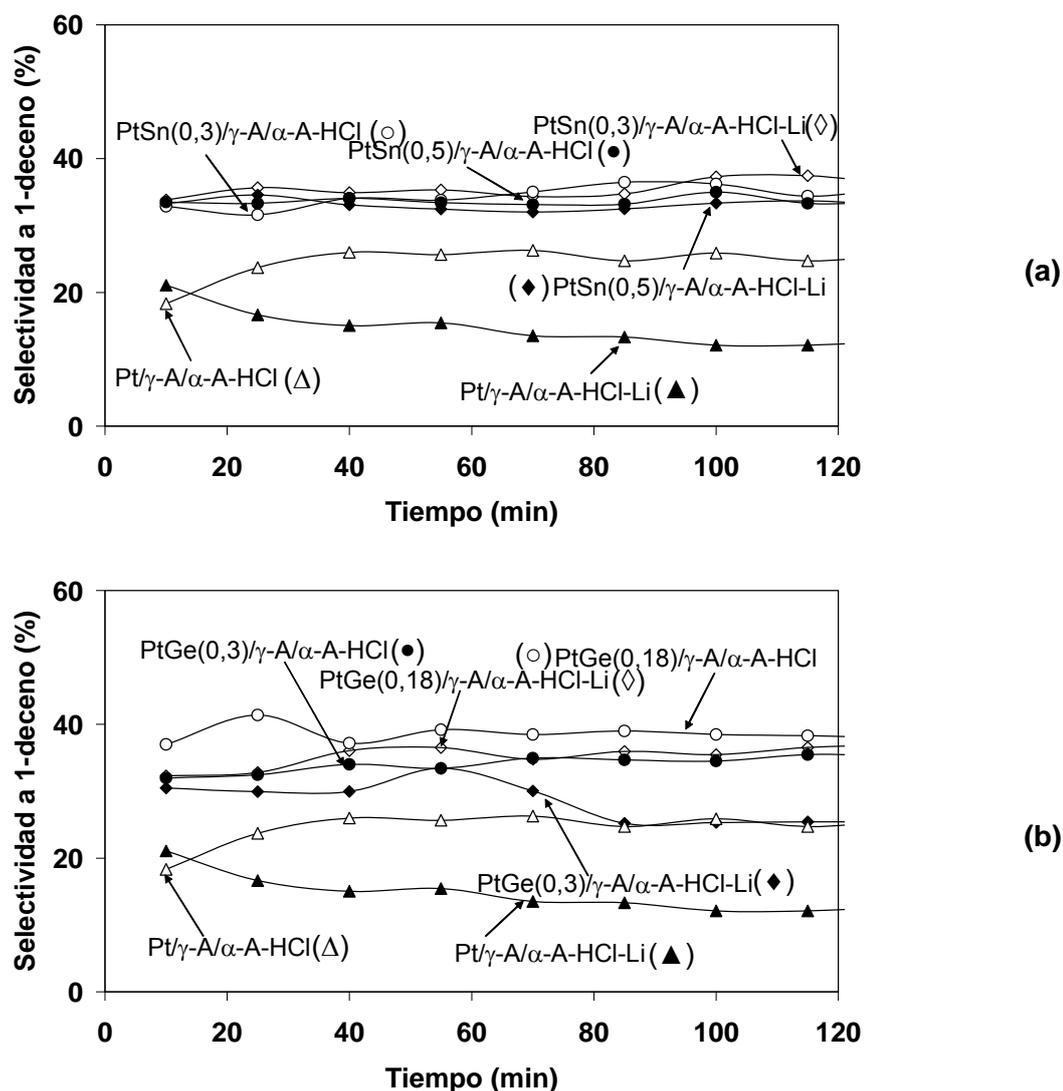
La selectividad a [i-c C<sub>10</sub>] aumentó en los catalizadores PtSn/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li, respecto del monometálico, en mayor medida que para los soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl. Por el contrario los catalizadores PtGe/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li fueron mas selectivos a [i-c C<sub>10</sub>] que los PtGe/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl. Evidentemente el Li ejerce una mayor influencia sobre la cupla metálica Pt-Ge que sobre la Pt-Sn.

Además, es de destacar que el agregado de Sn al Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (en ausencia de metales alcalinos) conduce a un efecto promotor en la aromatización tal como estudiaron Hoang Dang Lanh et al [53] quienes observaron además un efecto similar cuando utilizaban una aleación másica Pt,Sn. Probablemente el agregado de Ge al Pt tenga un efecto similar aunque en distinta magnitud. El agregado de Sn modifica en sentido positivo la producción de aromáticos (ya sea por efecto geométrico y/o electrónico). Según Cortéz [45], un aumento del contenido de Sn conduce a incrementar en forma monótonica la conversión de olefinas a aromáticos independientemente de la temperatura de reacción, dentro del rango de trabajo (445-535°C). A temperaturas mayores a 450°C esta reacción se ve beneficiada.

También se observa que los catalizadores bimetálicos soportados que tuvieron mayor selectividad a [i-c C<sub>10</sub>] fueron los que produjeron mayores cantidades de C.

Las selectividades a 1-deceno en función del tiempo de reacción para los catalizadores mono y bimetálicos se muestran en la Figura IX.7 a y b.

El catalizador Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl fue mas selectivo a 1-deceno que el soportado sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li. La mayor selectividad a 1-deceno que muestra el catalizador monometálico Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl se puede explicar considerando que el n-decano se transforma rápidamente en 1-deceno, el cual sufre luego una posterior deshidrogenación a di-olefinas. Estas di-olefinas son isomerizadas y polimerizadas rápidamente sobre el soporte (que muestra una cierta acidez) para dar mayores cantidades de C. Como se vio anteriormente el Li ejerce un efecto negativo en la formación de 1-deceno probablemente porque está interactuando con el Pt.



**Figura IX.7.** Selectividad a 1-deceno en función del tiempo de reacción para los catalizadores monometálicos y bimetálicos de PtSn (0,3 y 0,5%) y PtGe (0,18 y 0,3%) soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl (a) y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li (b).

Al mismo tiempo, los catalizadores bimetálicos resultaron ser más selectivos a 1-deceno que los monometálicos cualquiera sea el soporte. También, puede apreciarse que tanto el agregado de Sn o Ge al Pt aumenta la selectividad a 1-deceno respecto al monometálico correspondiente.

Además es de notar que los catalizadores de PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl tienen una selectividad similar que los catalizadores de PtSn. Por otro lado la selectividad parece incrementar cuanto menor fue el contenido del segundo metal. Asimismo las selectividades de los catalizadores de PtSn y PtGe no muestran diferencias significativas al cambiar de soporte.

Al analizar el efecto del Li, es posible observar que prácticamente hay poca

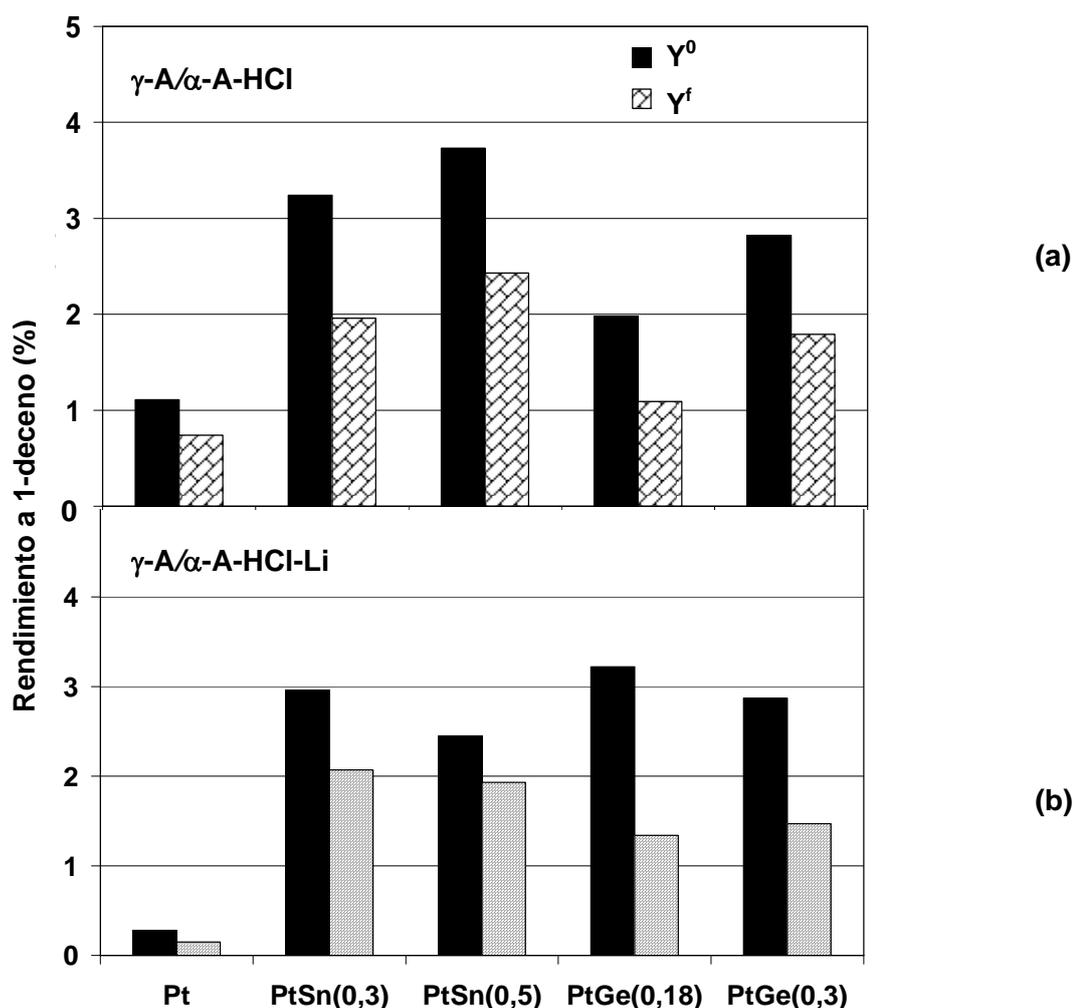
diferencia de selectividad en los catalizadores bimetalicos de PtSn y PtGe con el agregado del metal alcalino al soporte. **El efecto del Li no parece ser muy importante sobre ambas cuplas.**

Una posible explicación de que los catalizadores de PtSn y de PtGe soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl, muestran mayor selectividad a 1-deceno que el monometálico, sería que Pt se modifica por adición del Sn o Ge producen una disminución de la fuerza de adsorción de las olefinas con el metal [35] y la inhibición de la acidez [32]. Además se inhibe la deshidrogenación consecutiva de la monoolefina ya que se produce una disminución en la fuerza de adsorción de las olefinas que permiten la rápida desorción de las mismas. En consecuencia el segundo paso de deshidrogenación a dienos estaría limitado y por ello estos catalizadores serian más selectivos a 1-deceno. Por otro lado dado que tanto por efecto de Li como por la acción inhibidora de la acidez de Sn y Ge se inhibiría la polimerización y formación de coque, lo cual favorece aún más la presencia de di-olefinas.

La Figura IX.8 muestra los rendimientos iniciales y finales en función del tiempo de reacción para los catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li respectivamente.

El rendimiento a 1-deceno difirió de acuerdo a soporte usado. En la figura IX.8 a es posible observar que el rendimiento de Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl fue mayor que para el catalizador Pt/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li. **Al mismo tiempo los catalizadores bimetalicos tuvieron un rendimiento notablemente mayor a 1-deceno que los monometálicos** cualquiera sea el soporte usado a debido a su mayor conversión y mejor selectividad.

**Los catalizadores de PtSn soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl tuvieron mejores rendimientos iniciales y finales y superiores a los de PtGe y además se observó un efecto positivo del aumento de la carga metálica.** El aumento de los rendimientos a olefinas usando promotores como Ge o Sn está relacionado con el aumento tanto de la actividad específica, principalmente, y de la selectividad también. Los elementos elegidos aseguran el crecimiento de la actividad específica en las concentraciones estudiadas.



**Figura IX.8** Rendimiento iniciales y finales para los catalizadores monometálicos y bimetálicos de PtSn (0,3 y 0,5%) y PtGe (0,18 y 0,3%) soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl (a) y  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li (b).

\* Y<sup>0</sup>: tomado a los 10 min de reacción y Y<sup>f</sup>: tomado a los 120 min de reacción definido en el Item IX.3.

En cambio cuando se utilizó como soporte  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li (Figura IX.8 b) los catalizadores de PtSn tuvieron mayores rendimientos que el monometálico pero tuvieron menores rendimientos iniciales que los catalizadores de PtGe. Además los rendimientos finales a 1-deceno para los catalizadores de PtSn/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li fueron superiores a los de PtGe/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li pero al aumentar la concentración del segundo metal el rendimiento disminuyó. Los catalizadores PtGe/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li tuvieron buenos rendimientos iniciales pero sufren gran desactivación, como se vio anteriormente.

**Finalmente, el PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl tuvo el mejor rendimiento a 1-deceno de todos los catalizadores estudiados.**

En conclusión, en la Figura IX.8 de rendimiento iniciales y finales para los catalizadores monometálicos y bimetálicos de soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl y  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li es posible observar que los **catalizadores de PtSn soportados sobre la alúmina sin dopar tuvieron claramente mejores rendimientos iniciales y finales que los dopados con Li**. Aunque se ve el efecto positivo del Li para los catalizadores PtGe en cuanto a los rendimientos iniciales, pero su adición esencialmente no tiene demasiado efecto ni en la actividad ni en la selectividad para la formación de 1- deceno.

**Resumiendo:**

**RENDIMIENTO:**

PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl > PtSn(0,3)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl > PtGe(0,3)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl > PtGe(0,18)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl > Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl

PtSn(0,3)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li > PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li > PtGe(0,3)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li > PtGe(0,18)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li > Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li

**IX.4. Conclusiones.**

⇒ El catalizador Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl tuvo mejor desempeño catalítico que Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl-Li aunque con mayor caída de actividad. Del estudio de las selectividades surge que el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl tuvo una selectividad menor a productos de craqueo y ligeramente superior a cadenas no lineales que Pt/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl Li pero mayor a 1-deceno y otras monoolefinas, diolefinas y dienos; [C<sub>10=</sub>].

⇒ **Los catalizadores bimetálicos tuvieron una mejor actividad y selectividad a 1-deceno que los monometálicos y con menor desactivación.** Los catalizadores PtSn soportados sobre ambos soportes mostraron mejor desempeño catalítico en la reacción respecto de los PtGe. Aunque resultaron mejores los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl, siendo este efecto más notable cuanto mayor es la cantidad de Sn, lo que se ve reflejado en sus mayores rendimientos iniciales y finales a 1-deceno y menor caída de la actividad.

⇒ El agregado de un Sn o Ge produce un incremento de la selectividad a 1-deceno, y reduce la selectividad a productos livianos y a isoparafinas, cicloparafinas y aromáticos.

⇒ El agregado de Sn o Ge al catalizador monometálico reduce la selectividad a [ $< C_{10}$ ], sobretodo para los soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl por su menor acidez y ser menos hidrogenolíticos. Al mismo tiempo, los catalizadores de PtSn fueron menos selectivos a [ $< C_{10}$ ], que los catalizadores de PtGe. **Además, los catalizadores bimetálicos incrementan**

**la selectividad a 1-deceno (preferentemente el catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl), mostrando además una baja pérdida de actividad.** Al mismo tiempo, los catalizadores bimetalicos de PtGe soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl, en general, tuvieron mayor selectividad a [C<sub>10=</sub>] y produjeron menos cadenas no lineales [i-c C<sub>10</sub>] que los de PtSn.



## IX.5. Bibliografía.

- [1] G.A. Tarasova, L. Starannikova and G.V. Isagulyants. Russ. Chem. Bull., U.R.S.S., 27, 11 (1978) 2339-2341.
- [2] Forni L., La chimica e L'industria, (63),12, (1981) 797-800.
- [3] D.T. Gokak.; A.G. Basrur; D. Rajeswar; G.S. Rao & K.R. Krishnamurthy. React. Kinet. Catal. Lett. 59 (2), (1996) 315-323.
- [4] E. A. Timofeyeva; A.P. Tyupaev, G.V. Isagulyants. Russ. Chem. Bull., U.R.S.S., (30), 9, (1980) 1695-1698.
- [5] E. A. Timofeyeva; A.P. Tyupaev, G.V. Isagulyants. Izv. Akad. Naúk SSRR, Ser. Khim., (9), (1981), 2067.
- [6] E. A. Timofeyeva; V.G. Bryukhanov, G.V. Isagulyants. Petrol.Chem. U.S.S.R. 21, (1981), 77-81.
- [7] A. P. Tyupaev, E.A. Timofeyeva and G.V. Isagulyants. Russ. Chem. Bull., U.R.S.S., (29), 11, (1980) 1727-1730.
- [8] A. P. Tyupaev, E.A. Timofeyeva; G.V. Isagulyants. Neftekhimiya, 21, (2), (1981),186.
- [9] A. P. Tyupaev, E.A. Timofeyeva and G.V. Isagulyants. Russ. Chem. Bull., U.R.S.S., (31), 11, (1982) 2278-2279.
- [10] A. P. Tyupaev, E.A. Timofeyeva and G.V. Isagulyants. Russ. Chem. Bull., U.R.S.S., (31), 9, (1982)1843-1847.
- [11] G. V. Isagulyants, G.B. Bursian, N.R. Greish. Izv. Akad. Naúk SSRR, Ser. Khim., U.R.S.S. 11, (1980), 2455.
- [12] G. V. Isagulyants, G.B. Bursian, N.R. Greish. Russ. Chem. Bull., U.R.S.S., (29), 11, (1981)1722-1726.
- [13] G. V. Isagulyants, O.D. Strelingov, A.P. Barkova and T.V. Babashova. Russ. Chem. Bull., U.R.S.S., (33), 2, (1984)429-431.
- [14] G. V. Isagulyants, O.D. Strelingov, A.P. Barkova T.V. Babashova Izv. Akad. Naúk SSRR. Ser. Khim., U.R.S.S., (1980) 976-980.
- [15] G. V. Isagulyants, O.D. Strelingov, A.P. Barkova T.V. Babashova, L.K. Maslova and E.F. Shubochkina, Russ. Chem. Bull., U.R.S.S., (31), 2, 392-394, (1982).
- [16] G. V. Isagulyants, O.D. Strelingov, A.P. Barkova I.P. Yakovlev, M.A. Panfilova, L.K. Maslova, and N.A. Eliseev. Russ. Chem. Bull., U.R.S.S., (33), 9 , 1869-1873, (1984).
- [17] D. N. M. Podkletnova, S.B. Kogan, G.B. Bursian. Neftekhimiya, 60, (9), (1987), 2028.
- [18] D. N. M. Podletnova, S.B. Kogan, and N.R. Bursian. Zh. Priklad. Khim. (Leningrad) 60 (9) 2028-2031 (1987).
- [19] D. B. Kogan , N.M. Podletnova, O. M. Oranskaya, I.V. Semenskaya and N.R. Bursian., Kinet. and Katal. 22 (3), 663-667, (1981).

- [20] N. A. Gaidai and S. L. Kiperman. *Kinet. and Catal.* 42, (1999) 527-532.
- [21] N. G.V. Isagulyants, O.D. Strelingov, A.P. Barkova T.V. Babashova. *Russ. Chem. Bull., U.R.S.S.*, (30) ,5 (1981), 745-749.
- [22] N. M. Podletnova, S.B. Kogan, and N.R. Bursian. *Zh. Priklad. Khim. (Leningrad)* 60 (9) (1987).2028-2031.
- [23] N. M. Podkletnova, S.B. Kogan, G.B. Bursian. *Neftekhimiya*, 60, (9), (1987), 2028
- [24] A. V. Tyupaev, E.A. Timofeeva and G.V. Isagulyantz. *Neftekhimiya* 21 (2) 186-190 (1981).
- [25] A. V. Tyupaev, E.A. Timofeeva and G.V. Isagulyantz. *Russ. Chem. Bull., U.R.S.S.*, (34), 1, 182-185, (1985).
- [26] A. V. Tyupaev, E.A. Timofeeva and G.V. Isagulyantz. *Russ. Chem. Bull., U.R.S.S.*, (31), 11, 2278-2279, (1982).
- [27] E. A. Timofeyeva; A.P. Tyupaev and G.V. Isagulyants. *Russ. Chem. Bull., U.R.S.S.*, (31), 12, 2347-2350, (1982).
- [28] A. V. Tyupaev, E.A. Timofeeva and G.V. Isagulyantz. *Russ. Chem. Bull., U.R.S.S.*, (29), 11, 1727-1730, (1980).
- [29] A. V. Zaitsev, A.P. Tyupaev, V. Yu. Borovkov, O.D. Sterligov, G.V. Isagulyants and V.B. Kazanskii. *Russ. Chem. Bull., U.R.S.S.*, (30), 9, 1695-1698, (1981).
- [30] G. V. Isagulyants, O.D. Strelingov, A.P. Barkova I.P. Yakovlev, M.A. Panfilova, L.K. Maslova, and N.A. Eliseev, *Russ. Chem. Bull., U.R.S.S.*, (33) ,9 , (1984) 1869-1873.
- [31] W. Wei; S. Yuhan & B. Zhong. *Chem. Comunic..* (1999)2499-2500.
- [32] A. Castro. *Catal. Lett.* 22, (1993)123-133.
- [33] D.T. Gokak.; A.G. Basrur; D. Rajeswar; G.S. Rao & K.R. Krishnamurthy. *React. Kinet. Catal. Lett.* 59 (2), 315-323, (1996).
- [34] D. Sterligov, and G.V. Isagulyants. *Petrol Chem., U.R.S.S.*, (20), 3, (1980) 134-147)
- [35] G. García Cortez, S.R. de Miguel, O.A. Scelza & A.A.Castro. (1992) *Actas de XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia. Vol 1.* 379-382.
- [36] G. Padmavathi; K.K. Chaudhuri; D. Rajeshwer, G. Sreenivasa Rao; K.R. Krishnamurthy; P.C Trivedi.; K.K. Hathi & N. Subramanyam. *Chem. Eng. Sci.* 60, (2005)4119-4129.
- [37] D. Sanfilippo and I. Miracca. *Cat. Today* 11 (2006) 133-139.
- [38] Rende, D. E., Broerman; A. W., Bozzano; A.G. , Lawson; R. J. UOP LLC (Des Plaines, IL). United States Patent 096486370 (2002).
- [39] Rende, D. E., Broerman; A. W., Bozzano; A.G. , Lawson; R. J. UOP LLC (Des Plaines, IL). United States Patent 096756515 (2004).
- [40] Dongara, R., Gokak; D.T., Rao K.Indian Petrochemicals Corporation Limited United

- States Patent 095677260 (1997) .
- [41] T. Imai UOP Inc (Des Plaines, IL). United States Patent 4716143 (1987).
- [42] R. Dongara, A. Basrur, D. Gokak, K. Rao, K. Krishnamurthy and I. Bhardwaj Indian Petrochemicals Corporation Limited. United States Patent 4677260 (1997).
- [43] D. Uzio; B. Didillon and E. Pellier. Institut Francais du Petrole (FR): Patente 6498280 (2000).
- [44] D. R. Dyrorff. Huntsman Pretroch. Corp. United States Patent: 6700028 (2004).
- [45] G. García Cortéz. Tesis de Doctorado en Ingeniería Química, INCAPE-FIQ-UNL, Argentina (1992).
- [46] G. J. Siri, G. R. Bertolini, M. L. Casella, O. A. Ferretti. Mat. Let. 59 (2005) 2319-2324
- [47] G. J. Siri, M. L. Casella, O. A. Ferretti and J.L.G. Fierro. Stud. in Surf. Sc. and Cat. 139 (2001) 287-293.
- [48] M. L. Casella, G. J. Siri, G.F.Santori, O. A. Ferretti. Langmuir 16(2000) 5639-5643.
- [49] F. Carusso, E. L. Joblonski, J. M. Grau, J. M. Parera, Appl. Catal. 61 (1989) 195.
- [50] B. B. Zharkov, L. B. Galperin, V. L. Medzkinskii, L. Boutochnikova, A. N. Frasilnikov , I. D. Yukova. React. Kinet. Catal. Lett. 32 (1986) 457.
- [51] J. Barbier, E. J. Churin, J. M. Parera, J. Rivieri. React. Kinet. Catal. Lett. 29 (1985) 323.
- [52] R. Mariscal, J. Fierro, J.Yori, J. Parera and J. Grau. Appl. Cat. A: general 27(2007)123-131.
- [53] Hoang Dang Lanh; g. Lietz, Hoa Si Thoang, J. Völter. React. Kinet Catal. Lett.; 21, 429, (1982).

***CAPÍTULO X***

***ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS MEJORES  
CATALIZADORES EN DESHIDROGENACION DE  
n-BUTANO Y n-DECANO***

---

### X.1. Introducción.

En los capítulos anteriores V, VI, VIII y IX se estudiaron distintas formulaciones catalíticas preparadas sobre espinelas de Zn y sobre soportes preparados por "coating". En base a los resultados obtenidos, se seleccionaron aquellos catalizadores bimetalicos que tuvieron mejor desempeño catalítico, es decir, los mejores rendimientos, la menor caída de actividad y los mostraron mayor estabilidad en la deshidrogenación de parafinas de bajo y alto peso molecular a fin de realizar un análisis comparativo de los mismos. Además, se vio que los catalizadores de PtSn tuvieron un mejor desempeño que los de PtGe cualquiera sea el soporte usado, por tal motivo se eligieron los siguientes catalizadores: PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.

### X.2. Objetivos.

⇒ Realizar un análisis comparativo de los catalizadores que tuvieron mejor desempeño catalítico: PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH en la reacción es de deshidrogenación de n-butano y n-decano.

### X.3. Comparación de la fase metálica.

Estos catalizadores tienen una fase metálica muy similar. La superficie metálica de los catalizadores reducidos de PtSn soportados sobre ambos materiales (espinela de Zn y "coating") estaría compuesta de platino metálico y especies de Sn (II) y/o Sn(IV) en concentraciones importantes (algunas de ellas en contacto íntimo con Pt), y menor cantidad de Sn metálico probablemente formando fases aleadas con el Pt metálico que estaría en concordancia con lo inferido a partir de los resultados obtenidos por RTP, reacciones sondas, quimisorción de H<sub>2</sub> y XPS.

En el caso del catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl el porcentaje de Sn metálico (que podría estar formando aleaciones con el Pt) fue de 27,5 % del total de especies de Sn, con un enriquecimiento superficial, tal como se desprende de la relación atómica superficial Sn/Pt, que fue de 5,7. La mayor proporción de Sn se encuentra oxidado en dos especies diferentes (probablemente especies de Sn oxidado en contacto con el Pt y especies de Sn oxidado en contacto con el soporte), y una proporción menor se encuentra como Sn(0), posiblemente aleado con el Pt.

Para el catalizador PtSn(0,5)/ ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, el porcentaje de Sn metálico fue de 26% del total de especies de Sn, comparable con el catalizador anterior. Pero tiene un importante enriquecimiento superficial de Sn, tal como se desprende de la alta relación atómica

superficial Sn/Pt, que fue de 35, muy superior a la anterior. Estos resultados obtenidos a partir de XPS están en concordancia con aquellos determinados por quimisorción de H<sub>2</sub>. Así la capacidad de quimisorción de H<sub>2</sub> del PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH fue de 0,45 mL H<sub>2</sub> PTN/g cat, mientras que aquel del PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl fue de 2,15 mL H<sub>2</sub> PTN/g cat.

#### **X.4. Evaluación catalítica en la deshidrogenación de n-butano de los catalizadores PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.**

Se realiza la comparación del desempeño catalítico de los catalizadores PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH en la deshidrogenación de n-butano y n-decano. En cuanto a los detalles de preparación de dichos catalizadores se indica a continuación donde es de remitir:

**PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl:** catalizador preparado por coating de acuerdo a lo visto en el capítulo VIII.

**PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH:** catalizador preparado de acuerdo a lo visto en el capítulo V pero con una granulometría mucho mayor, en partículas grandes de tamaño equivalente al de las esferas de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A continuación se resumen en la Figura X.1 se resumen los resultados de Conversión de n-butano (a), selectividad a todos los butenos (b) y rendimiento a todos los butenos (c) en función del tiempo de reacción para los catalizadores bimetálicos: PtSn(0,5)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HCl y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.

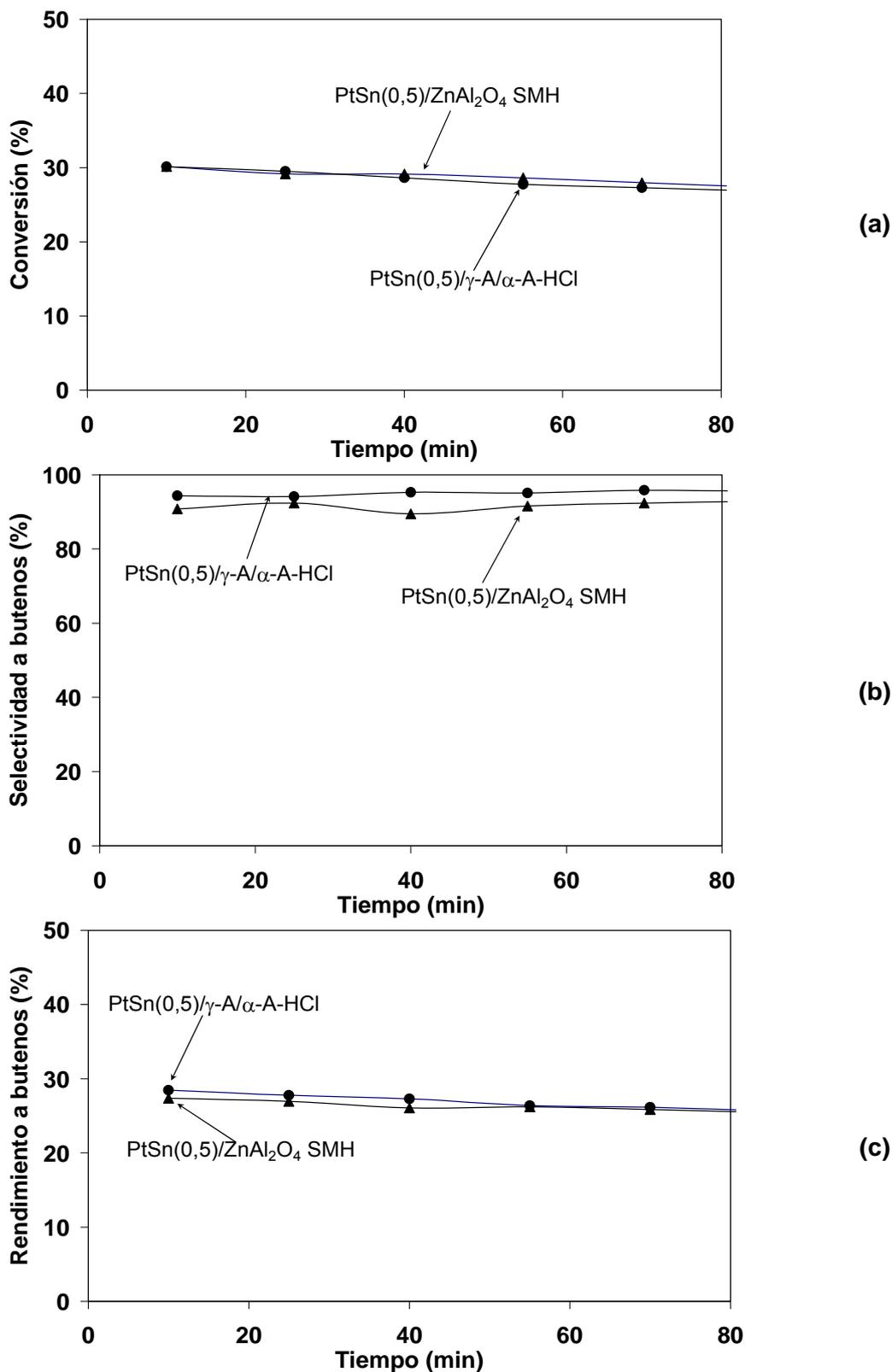
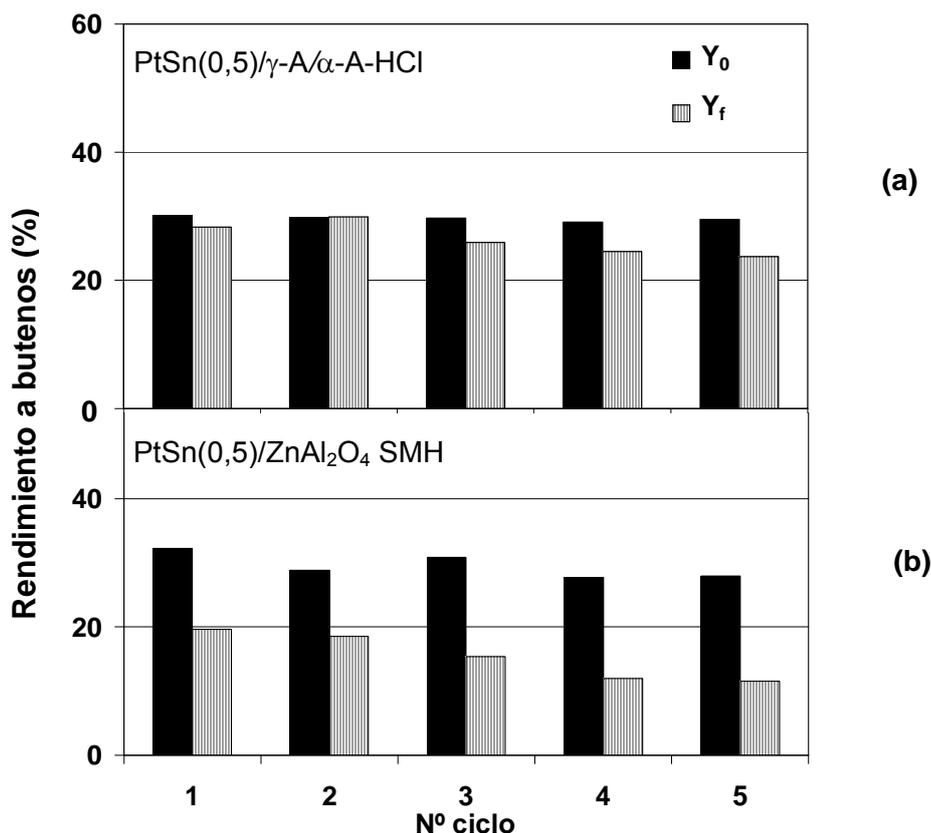


Figura X.1. Conversión de n-butano (a), selectividad a todos los butenos (b) y rendimiento (c) a todos los butenos en función del tiempo de reacción para los catalizadores: PtSn(0,5)/γ-A/α-A-HCl y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.

De los resultados de evaluación catalítica en deshidrogenación de n-butano de los catalizadores estudiados: PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl, y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, se puede concluir que si bien la conversión de ambos catalizadores es la misma, el de PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl muestra una selectividad algo superior los que se traduce en un mayor rendimiento de este frente al del catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH. Por otra parte la desactivación en un solo ciclo operativo es prácticamente la misma para ambos catalizadores aunque levemente menor para el catalizador preparado por coating.

#### X.4.1. Comparación de los catalizadores en los ciclos de reacción-regeneración en la reacción de deshidrogenación de n-butano.

En la figura X.2 se muestra el comportamiento (rendimientos iniciales y finales a todos los butenos-  $Y_0$  y  $Y_f$  - para cada ciclo) de los catalizadores de PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH sometidos a cinco ciclos de reacción-regeneración en deshidrogenación de n-butano.



**Figura X.2.** Rendimientos a todos los butenos inicial y finales ( $Y_0$  y  $Y_f$ ) a lo largo de cada ciclo de la reacción de deshidrogenación de n-butano del catalizador catalizador PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl (a) y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH (b).

Es de observar que el catalizador preparado por “coating” resulta ser claramente más estable que el preparado sobre  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . En efecto el rendimiento inicial para el  $\text{PtSn}(0,5)/\gamma\text{-Al}/\alpha\text{-Al-HCl}$  en todos los ciclos es prácticamente constante, mientras que para el catalizador de  $\text{PtSn}(0,5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  SMH muestra una tendencia decreciente a lo largo de los ciclos. Por otra parte, para el catalizador  $\text{PtSn}(0,5)/\gamma\text{-Al}/\alpha\text{-Al-HCl}$ , el rendimiento final a todos los butenos es muy cercano al inicial para cada ciclo y varía muy poco a lo largo de todo el proceso, cosa que no ocurre para el catalizador  $\text{PtSn}(0,5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Además el catalizador preparado por coating sufrió menor caída de la actividad.

#### **X.5. Evaluación catalítica en la deshidrogenación de n-decano de los catalizadores $\text{PtSn}(0,5)/\gamma\text{-Al}/\alpha\text{-Al-HCl}$ y $\text{PtSn}(0,5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ SMH**

En la Figura X.3 se presentan los resultados de conversión de n-decano (a), selectividad a 1-deceno y rendimiento a 1-deceno en función del tiempo de reacción para los catalizadores bimetálicos:  $\text{PtSn}(0,5)/\gamma\text{-Al}/\alpha\text{-Al-HCl}$ , y  $\text{PtSn}(0,5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  SMH.

Es de destacar a partir de los datos de la Figura X.3 se puede decir que la conversión que presenta el catalizador  $\text{PtSn}(0,5)/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  SMH es superior a la de  $\text{PtSn}(0,5)/\gamma\text{-Al}/\alpha\text{-Al-HCl}$ , en tanto que selectividad a 1-deceno es claramente superior para el catalizador preparado por “coating”, dando por consiguiente rendimientos iniciales similares a 1-deceno. Es de notar que la estabilidad en ciclos de reacción regeneración en n-butano se observó una mayor estabilidad para el catalizador preparado sobre “coating” que el obtenido sobre espinela de Zn, por lo cual es de esperar un comportamiento similar en la deshidrogenación de n-decano, y por lo tanto un mejor comportamiento global del catalizador  $\text{PtSn}(0,5)/\gamma\text{-Al}/\alpha\text{-Al-HCl}$ .

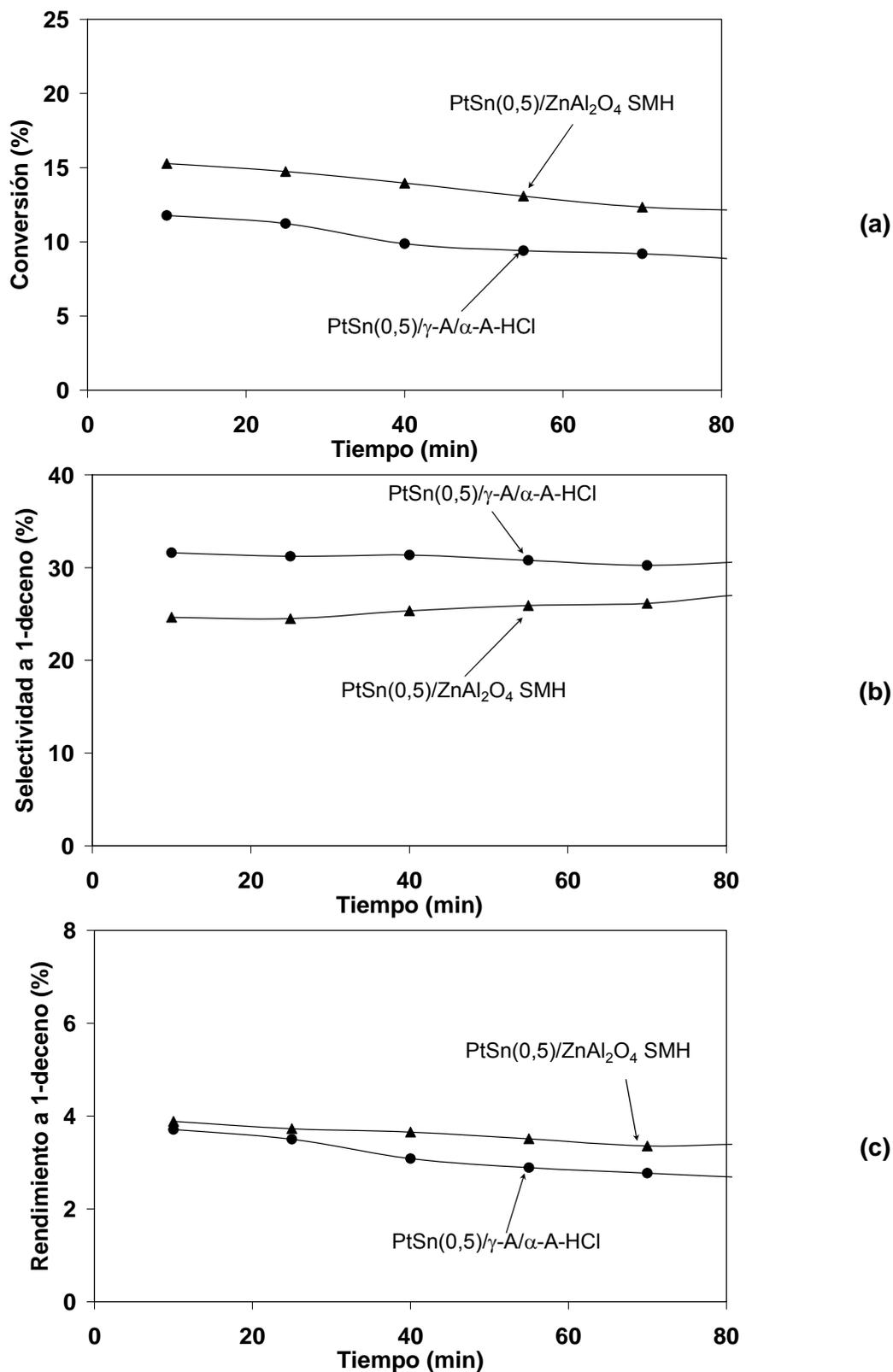


Figura X.1. Conversión de n-decano (a), selectividad a 1-deceno (b) y rendimiento (c) a 1-deceno en función del tiempo de reacción para los catalizadores bimetalicos: PtSn(0,5)/γ-A/α-A-HCl y PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.

***CAPÍTULO XI***  
***CONCLUSIONES FINALES***

---

## X.1. Conclusiones

Del desarrollo de la presente tesis pueden extraerse las siguientes conclusiones finales:

### I) Estudio de catalizadores soportados sobre espinelas de Zn.

⇒ Se lograron importantes conocimientos acerca de la preparación y desarrollo catalizadores soportados sobre espinelas de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , principalmente aquellas que se sintetizaron a través del método cerámico (MC), “síntesis mecanoquímica en medio húmedo” (SMH) y por coprecipitación (COPR). De las espinelas de Zn preparadas, tanto el método de síntesis mecanoquímica en medio húmedo como la coprecipitación resultaron ser las más apropiados para sintetizar sólidos con las superficies específicas elevadas (por ser tratamientos térmicos menos severos), con un menor contenido de impurezas y una acidez adecuada (necesaria para favorecer la interacción entre el precursor metálico y el soporte durante la etapa de impregnación y minimizar reacciones indeseables).

⇒ En cuanto al desempeño catalítico en la reacción de deshidrogenación de n-butano (parafina liviana), el agregado de un segundo metal (Sn o Ge) al Pt a ambos catalizadores monometálicos mejora notablemente sus propiedades catalíticas, obteniéndose catalizadores más activos, más selectivos y con mayores rendimientos a todos los butenos. El agregado de Sn potenció en mayor medida el desempeño catalítico respecto a los catalizadores preparados con Ge.

⇒ Si comparamos los catalizadores bimetálicos soportados sobre ambos aluminatos en la reacción de deshidrogenación de n-butano, vemos que para los catalizadores preparados sobre  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  SMH sus selectividades a todos los butenos son ligeramente superiores aunque sus conversiones (medidas en flujo continuo) ligeramente inferiores a los soportados sobre la espinela preparada por COPR. También se observó que la desactivación de los catalizadores bimetálicos depende del contenido de Sn y Ge. En general, los catalizadores soportados sobre  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  COPR tuvieron una actividad algo mayor que los soportados sobre SMH, pero en contrapartida mostraron una mayor desactivación. En cuanto a la selectividad a todos los butenos en los catalizadores de PtSn, la misma fue similar para ambos soportes, mientras que para los catalizadores de PtGe la selectividad es ligeramente mayor cuando se usa  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  COPR que cuando se utiliza  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  SMH, aunque las diferencias son muy pequeñas. El rendimiento a todos los butenos para los catalizadores de PtSn fueron superiores que los PtGe siendo este efecto más notable cuanto mayor es la cantidad de Sn. ***El mejor catalizador fue PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH.***

⇒ Los catalizadores bimetalicos soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  COPR fueron más activos durante las primeras etapas de la reacción en las experiencias de pulso que los correspondientes a los soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  SMH, pero ello conlleva a una retención de carbón a su característica ligeramente más ácida.

⇒ En lo concerniente al efecto del Sn sobre el Pt en los catalizadores bimetalicos soportados sobre las  $ZnAl_2O_4$  se puede deducir a partir de los resultados de caracterización y evaluación que existe:

- 1) Interacciones fuertes entre Pt y Sn, con probable formación de aleaciones.
- 2) Enriquecimiento superficial de Sn en la fase metálica (observado a partir de los resultados de XPS).
- 3) Efectos adicionales de dilución del Pt por el Sn y cubrimiento parcial (bloqueo) de los sitios de Pt por Sn.

Esto permite concluir que el Sn modifica tanto geométrica como electrónicamente al Pt, disminuyendo de los ensambles de mayor tamaño propicios para la hidrogenólisis y para la formación de coque, y que a su vez no afecta los centros donde ocurre la deshidrogenación (de menor tamaño).

4) En lo concerniente al efecto del Ge sobre el Pt en los catalizadores bimetalicos soportados sobre las  $ZnAl_2O_4$  se hacen extensivos los mismos efectos que con el agregado de Sn aunque con mayor cubrimiento (bloqueo) de los sitios de Pt por Ge.

⇒ ***El comportamiento de PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH a lo largo de los cinco ciclos de reacción-regeneración fue decisivo para catalogar a este como el mejor catalizador bimetalico soportado sobre espinela de Zn, ya que mostró una mejor conversión y selectividad inicial y final a butenos y capacidad de recuperación de la actividad que el catalizador PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> COPR. La estabilidad catalítica observada en el PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH, que mejoraría la vida útil del catalizador, puede ser debida posiblemente a la menor modificación de las especies activas durante la regeneración y menor deposición de carbón sobre el metal o en regiones próximas a él.***

⇒ En cuanto a la deshidrogenación de n-decano, los catalizadores bimetalicos de PtSn y PtGe fueron más activos y selectivos que los monometalicos y con menor desactivación. Los catalizadores de PtSn soportados sobre ambas espinelas fueron más activos y tuvieron una menor caída de actividad que los PtGe siendo este efecto más notable cuanto mayor es la cantidad de Sn.

⇒ El agregado de Sn o Ge al catalizador monometálico produjo un mejor rendimiento ya que aumenta la selectividad a 1-deceno. Al mismo tiempo, se redujo la selectividad a productos livianos [ $< C_{10}$ ] y a cadenas no lineales [i-c  $C_{10}$ ].

⇒ Los catalizadores bimetalicos de PtSn soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  SMH tuvieron rendimientos a 1-deceno muy superiores a los preparados sobre  $ZnAl_2O_4$  COPR siendo además los primeros más estables. Por otro lado, los catalizadores de PtGe soportados sobre  $ZnAl_2O_4$  COPR tuvieron buen rendimiento a 1-deceno lo cual podría ser atribuido a una buena conversión de estos catalizadores aunque con gran caída de la actividad. Los catalizadores de PtSn soportados sobre ambas espinelas fueron superiores a los de PtGe. Hubo un efecto positivo del aumento de la carga metálica sobre el rendimiento. ***El PtSn(0,5)/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SMH resulta ser una buena formulación catalítica ya que produjo el mayor rendimiento a 1-deceno y en forma más estable en el tiempo y con menor desactivación.***

## II) Estudio de catalizadores preparados por coating.

⇒ Se lograron importantes avances en el desarrollo de nuevos soportes preparados por la técnica de “coating”. Tanto en el pretratamiento de las esferas con ácidos, que resultó ser de fundamental importancia, como en la deposición de la capa el método de “dip-coating”. Se logró obtener un soporte compuesto de esferas de  $\alpha$ - $Al_2O_3$  con la capa de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  depositada homogéneamente y con buena adherencia (de espesor 15  $\mu m$  y área específica aproximada 175-185  $m^2/g$ ), que promete ser un buen soporte catalítico su uso como sistemas catalíticos estructurados en reacciones químicas. La  $\gamma$ -alúmina formada a partir de bohemita es de baja acidez por lo que la diferencia de acidez entre este soporte y el dopado con Li es pequeña. En cambio el soporte preparado con núcleo cerámico tuvo una capa de  $\gamma$ - $Al_2O_3$  depositada en forma discontinua indicando la poca efectividad de la deposición, lo que evidencia la influencia fundamental de la naturaleza de los sustratos ( $\alpha$ - $Al_2O_3$  o NC). Al mismo tiempo este método propuesto pudo solucionar los problemas derivados de poseer una ***geometría compleja como son las esferas*** y permitir el “coating” de las mismas.

⇒ En cuanto al desempeño catalítico en la reacción de deshidrogenación de n-butano, el agregado de (Sn o Ge) a los catalizadores monometálicos mejora sus propiedades catalíticas respecto del agregado de Pb. A su vez, el agregado del Sn potenció en mayor medida el desempeño catalítico respecto a los catalizadores preparados con Ge. Es de remarcar que, en general, el rendimiento a todos los

butenos es superior para la cupla PtSn que para la cupla PtGe independientemente del soporte usado.

⇒ La adición de Li, modifica las propiedades texturales y ácidas del soporte, produce la modificación de la función metálica y podría afectar el tamaño de partículas. Cuando se agrega Li no hay un efecto importante ni sobre la conversión ni sobre la selectividad en experimentos en flujo continuo de corta duración, aunque desfavorece la deposición de C y menor es la desactivación respecto del soporte no dopado, principalmente en los catalizadores de PtSn, desfavorece la deposición de C y menor es la desactivación respecto del soporte no dopado.

⇒ Los catalizadores bimetalicos (tanto para Sn como para Ge) soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl fueron más activos durante las primeras etapas de la reacción en las experiencias de pulso que los correspondientes a los soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li. Esto justifica la mayor retención de carbón observada para los catalizadores bimetalicos soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl. Según los resultados de OTP y reacción de pulsos, la desactivación parecería estar relacionada con la formación de coque y la diferente toxicidad y localización del mismo sobre la superficie de los catalizadores de acuerdo a los resultados antes vistos. El agregado del segundo metal y más aun del Li, bloquearían las vías de formación.

⇒ El comportamiento catalítico de PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl a lo largo de los cinco ciclos fue el mejor, ya que este catalizador mostró una muy buena conversión y selectividad a butenos totales inicial y mayor capacidad de recuperación de la actividad. Por otro lado, el desempeño catalítico de PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl-Li también fue buena, aquí pudo observarse el efecto negativo del agregado de Li al soporte ya que después de cada regeneración, la adición del metal alcalino a los catalizadores bimetalicos favorece la modificación de la función metálica, trayendo como consecuencia una mayor pérdida de actividad y menor estabilidad que el PtSn(0,5)/ $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl. Si bien, el Li tuvo un efecto positivo en estos catalizadores cuando se llevaron a cabo reacciones de deshidrogenación de butano de 120 min, caso contrario ocurrió en los ciclos de reacción-regeneración.

⇒ En cuanto al desempeño catalítico en la reacción de deshidrogenación de n-decano (parafina pesada), los catalizadores bimetalicos tuvieron una mejor actividad y selectividad a 1-deceno que los monometalicos y con menor desactivación. Asimismo, los catalizadores PtSn soportados sobre ambos soportes mostraron mejor desempeño catalítico en la reacción respecto de los PtGe, **aunque resultaron mejores los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -A/ $\alpha$ -A-HCl**, siendo este efecto más notable cuanto mayor es la cantidad de Sn, lo que se ve reflejado en sus mayores

rendimientos iniciales y finales a 1-deceno y menor caída de la actividad.

⇒ El agregado de Sn o Ge al catalizador monometálico incrementan la actividad y la selectividad a **1-deceno** pero reduce la selectividad parafinas livianas a [**< C<sub>10</sub>**], a cadenas no lineales: isoparafinas, cicloparafinas y aromáticos [**i-c C<sub>10</sub>**] sobretodo para los soportados sobre  $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl. Los catalizadores bimetálicos de PtGe/ $\gamma$ -Al/ $\alpha$ -Al-HCl fueron más selectivos a 1-deceno pero tuvieron menores rendimientos y gran desactivación.

⇒ El agregado de litio produjo una menor deposición de carbón, aunque este es **más tóxico**.