



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

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

**Doctor en Ingeniería Química**

*En el campo de la Catálisis*

**CATALIZADORES PARA LA  
DESOXIGENACIÓN DE COMPUESTOS  
MODELO DE BIO-OIL**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica

“Ing. José Miguel Parera”

**María Soledad Zanuttini**

Directora: Dra. María Ariela Peralta

Codirector: Dr. Carlos Querini

Jurado: Dr. Luis Cadus (INTEQUI - San Luis)

Dra. Mónica Casella (CINDECA – La Plata)

Dr. Ulises Sedran (INCAPE – Santa Fe)



## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo de tesis ha sido realizado con la ayuda y el aporte de distintas personas a las que quiero agradecerles especialmente:

En primer lugar a mis directores, la **Dra. María Ariela Peralta** y el **Dr. Carlos Querini** y, por brindarme su apoyo a lo largo de todo este proceso y por hacerme llegar sus ideas y conocimientos de manera correcta y en el momento necesario. Por su paciencia y comprensión.

A todos mis **compañeros del LAB 60**, por hacer agradable cada día de trabajo y por los buenos momentos compartidos. En particular a Claudia, Hernán, Camila, Guillermo, Diego y José, por su aporte a esta tesis.

A **Ale**, por haber sido mi compañero y sostén durante estos años.

A **mis padres y hermana** por estar siempre a mi lado de manera incondicional.

y a mis familiares, tíos y primos, a las chicas de “La peña” y a todos mis amigos y amigas, por estar en cada momento, por comprender mis ausencias, y compartir sus vidas conmigo.

Además, agradezco a las instituciones que financiaron esta tesis: CONICET, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y a la Universidad Nacional del Litoral.





## RESUMEN

En este trabajo se estudian catalizadores para la desoxigenación de compuestos característicos de bio-oil obtenido a partir de pirólisis rápida de biomasa, de manera de transformarlos en fracciones valiosas para ser usadas como combustibles líquidos.

Actualmente existe un aumento de las demandas energéticas a nivel global. Gran parte de este consumo se satisface a través de los combustibles fósiles, como gas, petróleo y carbón, recursos que no son renovables. En este contexto, es imprescindible desarrollar procesos económicos y eficientes para la producción sostenible de combustibles y productos químicos. Se requieren formas alternativas de energía para disminuir la dependencia de las reservas de combustibles derivados del petróleo y disminuir la acumulación de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Teniendo en cuenta este objetivo, la única fuente sostenible de biocombustibles líquidos son aquellos derivados de la biomasa vegetal. En las últimas décadas, se ha demostrado que a través de un proceso de pirólisis rápida (*Fast Pyrolysis*) de material lignocelulósico la biomasa sólida puede ser convertida eficientemente en un “bio-oil”. Los bio-oils están formados por ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, fenoles, guaiacoles, siringoles, azúcares, furanos, alquenos, aromáticos, compuestos nitrogenados y otros compuestos oxigenados. El alto contenido de oxígeno de estos líquidos marca una diferencia significativa con los combustibles fósiles: no son aptos para ser utilizados sin previa purificación (*upgrading*) debido a su alta viscosidad, bajo poder calorífico, corrosividad e inestabilidad. La purificación esencialmente involucra la remoción de oxígeno, ya que éste le imparte las propiedades indeseadas antes mencionadas.

La mayor parte de los resultados reportados hasta el momento sobre desoxigenación de bio-oil no han sido del todo exitosos debiéndose fundamentalmente a dos razones: 1) se usa un alto consumo de H<sub>2</sub> (generalmente no renovable), o 2) en condiciones de bajo consumo de H<sub>2</sub> (con catalizadores ácidos) no se logra desoxigenar una fracción muy importante del bio-oil, que en gran medida se corresponde con la fracción fenólica. Es por eso que nuestro estudio sobre el tema tomó como punto de partida a la fracción fenólica. Como reactivos se utilizaron m-cresol, fenol y anisol.

Los catalizadores se seleccionaron para activar las reacciones de deshidratación de alcoholes, descarbonilación de aldehídos y cetonas, y descarboxilación de ácidos. Se

---

escogieron catalizadores bifuncionales metal-ácido, para activar las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación sobre los sitios metálicos, y luego deshidratar el –OH en los sitios ácidos. Además, este tipo de sitio promueve reacciones de alquilación minimizando así la pérdida de carbonos.

En el Capítulo III se estudia la desoxigenación de m-cresol en presencia de H<sub>2</sub> con catalizadores Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo. Los principales productos de reacción son tolueno, benceno y metilciclohexano, dependiendo de las condiciones de operación. El rendimiento hacia el producto deseado se puede regular mediante la carga de metal, la relación H<sub>2</sub>/cresol y la temperatura de reacción. La desactivación del catalizador se debe a productos de condensación de cresol depositados sobre la superficie del catalizador, con una fracción importante de coque formado sobre las partículas metálicas.

En el Capítulo IV se profundiza el estudio de las causas de desactivación de catalizadores de platino sobre gamma alúmina y las variables que la afectan en la reacción de desoxigenación de m-cresol. Se realiza también el estudio de diferentes alternativas de regeneración.

El Capítulo V presenta una comparación entre los resultados derivados de la desoxigenación de m-cresol con Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los obtenidos con Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observaron similares productos, aunque diferencias en la distribución de los mismos debido a la diferencia de tamaño de partícula y poder de hidrogenación de los metales.

Con el fin de estudiar el efecto de la acidez sobre la actividad y la estabilidad de catalizadores usados en la desoxigenación m-cresol, se estudiaron diferentes soportes. Entre ellos, se escogieron algunos con acidez muy baja como la gamma-alúmina y sílice y otros de acidez moderada como zeolitas HBEA, y HBEA modificada por intercambio iónico con lantano o sodio, con el fin de cambiar la naturaleza ácida del soporte. Se analiza el efecto de la estructura de la superficie en el comportamiento catalítico, comparando resultados de catalizadores micro y mesoporosos. Estos resultados se presentan en los Capítulos VI y VII. Se ha visto que los sitios ácidos de Brønsted fuertes, así como alta densidad total de sitios son perjudiciales para la estabilidad del catalizador, ya que participan en la formación de coque. Sin embargo, se requiere una cantidad mínima de sitios ácidos para la reacción de deshidratación, paso involucrado

en la desoxigenación Mas aún, las estructuras mesoporosas son más conveniente para tener un catalizador más estable.

En el Capítulo VIII se presentan estudios similares con catalizadores de paladio sobre diversos soportes:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C activado,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, siendo estos últimos los más activos. Con el objetivo de disminuir el costo del catalizador y lograr la independencia de metales nobles, que se encuentran en baja proporción en la naturaleza, se estudiaron catalizadores de Ni y Fe sobre SiO<sub>2</sub>.

En función de los conocimientos adquiridos con las reacciones de m-cresol, en el Capítulo IX se estudian las reacciones empleando anisol como reactivo, utilizando los catalizadores de platino que presentaron mejores resultados con m-cresol. La desmetilación de anisol es catalizada por las dos funciones, metálica y ácida, en particular de tipo de Brønsted. Bajo condiciones de reacción moderadas, el producto desoxigenado principal es benceno.

Los resultados obtenidos muestran que es posible desoxigenar compuestos aromáticos oxigenados con catalizadores bifuncionales de baja acidez, con hidrógeno a presión atmosférica.



## OBJETIVOS

El objetivo general del trabajo de tesis consiste en estudiar catalizadores para la desoxigenación de bio-oil de pirólisis rápida de biomasa, con el objetivo de modificar sus propiedades a fin de obtener fracciones volátiles para ser usadas como combustibles líquidos.

Los objetivos específicos incluyen:

- Selección y preparación de catalizadores.
- Selección de compuestos modelo de bio-oil obtenido por pirólisis rápida.
- Estudio de la actividad y estabilidad de los catalizadores seleccionados para la desoxigenación de los compuestos modelo.
- Postulación de posibles rutas de reacción para cada uno de los compuestos modelo con los catalizadores seleccionados.
- Estudio del efecto del agua en la alimentación, ya que se encuentra siempre presente en el bio-oil.
- Estudio de regeneración de los catalizadores adoptados.

Esta tesis pretende encontrar el catalizador o secuencia de catalizadores que permitan desoxigenar compuestos aromáticos oxigenados a presión atmosférica con el mayor rendimiento posible a productos desoxigenados con alto octanaje minimizando las pérdidas de carbono.

Esta tesis pretende contribuir al entendimiento de las reacciones de desoxigenación, aportar evidencias que contribuyan a proponer mecanismos de reacción y, con el conocimiento adquirido, reformular la composición de los catalizadores, materiales y métodos.



## PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

El trabajo de investigación desarrollada en la tesis tuvo como resultado la publicación de los siguientes trabajos en congresos y artículos en revistas indexadas con referato:

### Artículos

1. “Deoxygenation of m-cresol on Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts” M. S. Zanuttini, C. D. Lago, C. A. Querini, M. A. Peralta. *Catalysis Today*. 15 (2013), 9–17.

### Enviados

2. “Deoxygenation of m-cresol: Deactivation and regeneration of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts” M. S. Zanuttini, M. A. Peralta, C. A. Querini, *Applied Catalysis A*.
3. “Hydrodeoxygenation of m-cresol with Pt supported over mild acid materials” M. S. Zanuttini, B. Dalla Costa, C. A. Querini, M. A. Peralta. *Applied Catalysis A*.
4. “Hydrodeoxygenation of anisole with Pt supported catalysts” M. S. Zanuttini, C. A. Querini, M. A. Peralta. *Journal of Catalysis*.

### Congresos

- XIX Jornadas de Jóvenes Investigadores de la Asociación de Universidades del Grupo Montevideo (AUGM) – Ciudad del Este- Paraguay. (2011) “*Valorización de combustible renovable (Bio-oil) obtenido por pirólisis de biomasa*” M. S. Zanuttini, C. D. Lago, G. D. Pitich.
- XVII Congreso Argentino de Catálisis – VI Congreso de Catálisis del Mercosur - Salta - Argentina (2011) “*Desoxigenación de m-cresol, compuesto modelo de bio-oil.*” M. S. Zanuttini, C. D. Lago, G. D. Pitich, M. A. Peralta.
- XXIII Congreso Iberoamericano de Catálisis – Santa Fe- Argentina (2012) Congreso Iberoamericano de catálisis Valorización de combustible renovable (Bio-oil) obtenido por pirólisis de biomasa. Desoxigenación de cresol. M. S. Zanuttini, D. N. Lopez Delzar, M. A. Peralta.

- 
- XVIII Congreso argentino de Fisicoquímica y química inorgánica - Rosario- Argentina (2013) “*Valorización de combustible renovable (bio-oil) obtenido por pirólisis de biomasa- Desoxigenación de m-cresol*” M. S. Zanuttini, D. N. Lopez Delzar; J. I. Lobos; B. Dalla Costa, C. Querini, M. A. Peralta.
  - 17° Congreso Brasileño de Catálisis (CBCat)- VII Congreso de Catálisis del MERCOSUR- Gramado- Brasil (2013) “*Desoxigenación de m-cresol sobre Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estudio de regeneración*”. M. S. Zanuttini, J. I. Lobos, D. N. Lopez Delzar, C. Querini, M. A. Peralta.
  - XVII Congreso Argentino de Catálisis- San Luis- Argentina (2013). *Desoxigenación de m-cresol sobre catalizadores de bifuncionales. Efecto del la relación sitios metálicos-sitios ácidos. Estudio de regeneración.* M. S. Zanuttini, J. I. Lobos, D. N. Lopez Delzar, C. Querini, M. A. Peralta.



## ÍNDICE

RESUMEN .....	i
OBJETIVOS .....	v
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA .....	vii
ÍNDICE .....	ix

### 1. CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

<b>1.1</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2</b>	<b>Bio-Oil .....</b>	<b>6</b>
1.2.1	Procesos de producción .....	6
1.2.1.1	<i>Proceso Hidrotérmico o licuefacción a alta presión.</i> .....	6
1.2.1.2	<i>Proceso de Pirólisis rápida.</i> .....	7
1.2.2	Composición y propiedades fisicoquímicas .....	13
1.2.2.1	<i>Contenido de agua</i> .....	15
1.2.2.2	<i>Contenido de Oxígeno</i> .....	16
1.2.2.3	<i>Viscosidad</i> .....	16
1.2.2.4	<i>Acidez</i> .....	17
1.2.2.5	<i>Poder calorífico</i> .....	17
1.2.2.6	<i>Cenizas</i> .....	17
1.2.3	Aprovechamiento del producto de pirólisis rápida .....	18
1.2.3.1	<i>Emulsificación</i> .....	19
1.2.3.2	<i>Reformado con vapor</i> .....	20
1.2.3.3	<i>Desoxigenación. Co-procesamiento en unidad de craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC)</i> .....	21
1.2.3.4	<i>Desoxigenación. Hidrotratamiento</i> .....	23
1.2.3.5	<i>Desoxigenación. Craqueo catalítico de los vapores de pirólisis a presión atmosférica</i> .....	29
<b>1.3</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>42</b>

### 2. CAPÍTULO II: EXPERIMENTAL

<b>2.1</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>51</b>
<b>2.2</b>	<b>Preparación de los catalizadores .....</b>	<b>51</b>
2.2.1	Preparación de los soportes .....	52
2.2.1.1	<i>Gamma-alúmina</i> .....	52

2.2.1.2	<i>Sílices</i> .....	52
2.2.1.3	<i>Zeolita Beta protónica (HB)</i> .....	52
2.2.1.4	<i>Zeolita Beta intercambiada con lantano</i> .....	52
2.2.1.5	<i>Zeolita Beta intercambiada con sodio (NaB)</i> .....	53
2.2.1.6	<i>Zeolita Beta sódica protónica (NaHB)</i> .....	53
2.2.1.7	<i>Alfa-alúmina</i> .....	53
2.2.1.8	<i>Carbón activado</i> .....	54
2.2.2	Preparación de catalizadores de metal soportado.....	54
2.2.2.1	<i>Catalizadores soportados de platino</i> .....	54
2.2.2.2	<i>Catalizadores soportados de paladio</i> .....	55
2.2.2.3	<i>Catalizador soportado de hierro</i> .....	55
2.2.2.4	<i>Catalizador soportado de níquel</i> .....	55
2.2.3	Resumen de catalizadores preparados.....	56
<b>2.3</b>	<b>Técnicas de análisis y caracterización</b> .....	<b>57</b>
2.3.1	Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	57
2.3.2	Difracción de rayos X (XRD) .....	60
2.3.3	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	61
2.3.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	64
2.3.5	Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X (XPS).....	65
2.3.6	Espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivo (ICP-OES)...	66
2.3.7	Reducción a temperatura programada (TPR).....	67
2.3.8	Quimisorción dinámica de CO .....	68
2.3.9	Quimisorción estanca de hidrógeno. ....	69
2.3.10	Oxidación a temperatura programada (TPO).....	70
2.3.11	Desorción a temperatura programada (TPD) de piridina .....	71
2.3.12	Cromatografía gaseosa - Espectroscopía de masas (GC-Mass).....	72
2.3.13	Test de actividad catalítica .....	72
<b>2.4</b>	<b>Referencias</b> .....	<b>79</b>
<b>3.</b>	<b>CAPÍTULO III: DESOXIGENACIÓN DE M-CRESOL. CATALIZADORES Pt/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
<b>3.1</b>	<b>Introducción</b> .....	<b>83</b>
<b>3.2</b>	<b>Experimental</b> .....	<b>86</b>

3.2.1	Preparación de los catalizadores .....	86
3.2.2	Caracterización .....	87
3.2.3	Ensayos catalíticos .....	88
<b>3.3</b>	<b>Resultados y Discusión .....</b>	<b>91</b>
3.3.4	Caracterización .....	91
3.3.1.1	<i>Superficie específica y volumen de poros</i> .....	91
3.3.1.2	<i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i> .....	92
3.3.1.3	<i>Difracción de rayos X (XRD)</i> .....	93
3.3.1.4	<i>Reducción a temperatura programada (TPR)</i> .....	94
3.3.1.5	<i>Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X (XPS)</i> .....	95
3.3.1.6	<i>Quimisorción</i> .....	97
3.3.2	Actividad catalítica .....	98
3.3.2.1	<i>Verificación de descomposición térmica en ausencia de catalizador</i> .....	98
3.3.2.2	<i>Actividad catalítica del soporte</i> .....	98
3.3.2.3	<i>Verificación de control químico y reproducibilidad de resultados</i> .....	99
3.3.2.4	<i>Efecto de la temperatura de reducción</i> .....	100
3.3.2.5	<i>Efecto del tiempo de contacto</i> .....	101
3.3.2.6	<i>Balance de C</i> .....	104
3.3.2.7	<i>Efecto de la carga de metal en la distribución de productos</i> .....	104
3.3.2.8	<i>Efecto de la relación molar H<sub>2</sub>/cresol sobre la distribución de productos y estabilidad del catalizador</i> .....	109
3.3.2.9	<i>Depósitos carbonosos</i> .....	111
3.3.2.10	<i>Efecto de la temperatura sobre la selectividad</i> .....	113
3.3.2.11	<i>Efecto del agua en la actividad y estabilidad</i> .....	115
3.3.2.12	<i>Las rutas de desoxigenación de cresol</i> .....	116
<b>3.4</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>119</b>
<b>3.5</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>121</b>
<b>4.</b>	<b>CAPÍTULO IV: DESOXIGENACIÓN DE M-CRESOL. REGENERACIÓN DE Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
<b>4.1</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>127</b>
<b>4.2</b>	<b>Experimental .....</b>	<b>133</b>
4.2.1	Preparación del catalizador .....	133
4.2.2	Caracterización .....	133
4.2.3	Ensayos catalíticos .....	134

<b>4.3</b>	<b>Resultados y Discusión.....</b>	<b>135</b>
4.3.1	Actividad Catalítica.....	135
4.3.1.1	<i>Regeneración.....</i>	<i>135</i>
<b>4.4</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>142</b>
<b>4.5</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>143</b>
<b>5.</b>	<b>CAPÍTULO V: DESOXIGENACIÓN DE M-CRESOL CON Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. COMPARACIÓN CON Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
<b>5.1</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>147</b>
<b>5.2</b>	<b>Experimental.....</b>	<b>150</b>
5.2.1	Preparación del catalizador .....	150
5.2.2	Caracterización.....	150
5.2.3	Ensayos catalíticos .....	152
<b>5.3</b>	<b>Resultados y Discusión.....</b>	<b>154</b>
5.3.1	Caracterización.....	154
5.3.1.1	<i>Superficie específica y volumen de poro .....</i>	<i>154</i>
5.3.1.2	<i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....</i>	<i>154</i>
5.3.1.3	<i>Quimisorción de CO.....</i>	<i>156</i>
5.3.1.4	<i>Difracción de rayos X (XRD).....</i>	<i>157</i>
5.3.1.5	<i>Reducción a temperatura programada (TPR).....</i>	<i>157</i>
5.3.1.6	<i>Desorción a temperatura programada (TPD) .....</i>	<i>158</i>
5.3.1.7	<i>Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X (XPS).....</i>	<i>159</i>
5.3.2	Actividad Catalítica.....	161
5.3.2.1	<i>Verificación de descomposición térmica en ausencia de catalizador y actividad catalítica del soporte.....</i>	<i>161</i>
5.3.2.2	<i>Verificación de control químico .....</i>	<i>161</i>
5.3.2.3	<i>Efecto de la temperatura sobre la selectividad.....</i>	<i>162</i>
5.3.2.4	<i>Efecto del tiempo de contacto .....</i>	<i>164</i>
5.3.2.5	<i>Balance de carbono.....</i>	<i>166</i>
5.3.2.6	<i>Rutas de desoxigenación de cresol sobre Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</i>	<i>166</i>
5.3.2.7	<i>Depósitos carbonosos .....</i>	<i>170</i>
5.3.2.8	<i>Regeneración.....</i>	<i>172</i>
<b>5.4</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>173</b>
<b>5.5</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>174</b>

## 6. CAPÍTULO VI: DESOXIGENACIÓN DE M-CRESOL CON Pt/SiO<sub>2</sub>. COMPARACIÓN CON Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<b>6.1</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>179</b>
<b>6.2</b>	<b>Experimental .....</b>	<b>181</b>
6.2.1	Preparación de los catalizadores .....	181
6.2.2	Caracterización .....	182
6.2.3	Ensayos catalíticos .....	183
<b>6.3</b>	<b>Resultados y Discusión .....</b>	<b>185</b>
6.3.1	Caracterización .....	185
6.3.1.1	<i>Superficie específica y volumen de poro.....</i>	<i>185</i>
6.3.1.2	<i>Difracción de rayos X (XRD).....</i>	<i>186</i>
6.3.1.3	<i>Reducción a temperatura programada.....</i>	<i>187</i>
6.3.1.4	<i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Quimisorción .....</i>	<i>187</i>
6.3.1.5	<i>Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X (XPS) .....</i>	<i>191</i>
6.3.1.6	<i>Desorción a Temperatura Programada de Piridina (TPD).....</i>	<i>192</i>
6.3.1.7	<i>Adsorción de piridina. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>194</i>
6.3.2	Actividad Catalítica .....	195
6.3.2.1	<i>Verificación de ausencia de descomposición térmica en el rango de temperatura estudiado y actividad catalítica del soporte .....</i>	<i>195</i>
6.3.2.2	<i>Efecto de la carga de metal en la distribución del producto .....</i>	<i>196</i>
6.3.2.3	<i>Influencia del tipo de acidez, densidad y fuerza de sitios ácidos sobre la distribución de productos .....</i>	<i>199</i>
6.3.2.4	<i>Influencia de la acidez en la estabilidad del catalizador .....</i>	<i>203</i>
6.3.2.5	<i>Efecto de la relación molar H<sub>2</sub>/cresol sobre la distribución de productos y estabilidad del catalizador.....</i>	<i>204</i>
6.3.2.6	<i>Efecto de la temperatura de reacción.....</i>	<i>206</i>
6.3.2.7	<i>Depósitos de coque y regeneración de los catalizadores .....</i>	<i>208</i>
<b>6.4</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>212</b>
<b>6.5</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>214</b>

## 7. CAPÍTULO VII: DESOXIGENACIÓN DE M-CRESOL. PLATINO SOBRE DIVERSOS SOPORTES.

<b>7.1</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>219</b>
<b>7.2</b>	<b>Experimental .....</b>	<b>223</b>

7.2.1	Preparación de catalizadores .....	223
7.2.2	Caracterización.....	224
7.2.3	Ensayos catalíticos .....	226
<b>7.3</b>	<b>Resultados y Discusión.....</b>	<b>227</b>
7.3.1	Caracterización.....	227
7.3.1.1	<i>Superficie específica y volumen de poro .....</i>	<i>227</i>
7.3.1.2	<i>Difracción de rayos X (XRD) .....</i>	<i>230</i>
7.3.1.3	<i>Reducción a temperatura programada .....</i>	<i>231</i>
7.3.1.4	<i>Quimisorción.....</i>	<i>232</i>
7.3.1.5	<i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....</i>	<i>233</i>
7.3.1.6	<i>Desorción a temperatura programada de piridina (TPD) y Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>234</i>
7.3.2	Actividad Catalítica.....	242
7.3.2.1	<i>Influencia del tipo de ácido, la densidad y la fuerza sobre la distribución de productos.....</i>	<i>242</i>
7.3.2.2	<i>Influencia de la acidez y la estructura de la superficie en la estabilidad del catalizador.....</i>	<i>245</i>
7.3.2.3	<i>Depósitos de coque y regeneración de los catalizadores.....</i>	<i>249</i>
<b>7.4</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>254</b>
<b>7.5</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>256</b>
<b>8. CAPÍTULO VIII: DESOXIGENACIÓN DE M-CRESOL. CATALIZADORES DE PALADIO, NÍQUEL, Y HIERRO.</b>		
<b>8.1</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>261</b>
<b>8.2</b>	<b>Experimental.....</b>	<b>264</b>
8.2.1	Preparación de los catalizadores .....	264
8.2.1.1	<i>Preparación de los catalizadores soportados de Paladio.....</i>	<i>265</i>
8.2.1.2	<i>Preparación del catalizador soportado de níquel.....</i>	<i>265</i>
8.2.1.3	<i>Preparación de los catalizadores soportados de hierro.....</i>	<i>265</i>
8.2.2	Caracterización.....	265
8.2.3	Ensayos catalíticos .....	267
<b>8.3</b>	<b>Resultados y Discusión. Catalizadores de Paladio .....</b>	<b>268</b>

8.3.1	Caracterización .....	268
8.3.1.2	<i>Superficie específica y volumen de poro</i> .....	268
8.3.1.3	<i>Difracción de rayos X (XRD)</i> .....	269
8.3.1.4	<i>Reducción a temperatura programada</i> .....	269
8.3.1.5	<i>Quimisorción de CO</i> .....	270
8.3.1.6	<i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i> .....	271
8.3.1.7	<i>Desorción a temperatura programada (TPD)</i> .....	272
8.3.2	Actividad Catalítica de los soportes.....	274
8.3.3	Actividad Catalítica de los catalizadores de paladio .....	275
<b>8.4</b>	<b>Conclusiones. Catalizadores de Paladio.....</b>	<b>280</b>
<b>8.5</b>	<b>Resultados y Discusión. Catalizadores de Hierro y Níquel.....</b>	<b>281</b>
8.5.1	Caracterización .....	281
8.5.1.2	<i>Superficie específica y volumen de poro</i> .....	281
8.5.1.3	<i>Difracción de rayos X (XRD)</i> .....	281
8.5.1.4	<i>Reducción a temperatura programada</i> .....	283
8.5.2	Actividad catalítica .....	284
8.5.2.2	<i>Efecto del tiempo de contacto</i> .....	284
8.5.2.3	<i>Efecto de la temperatura de reacción</i> .....	288
8.5.2.4	<i>Depósitos carbonosos</i> .....	290
<b>8.6</b>	<b>Conclusiones. Catalizadores de Hierro y Níquel.....</b>	<b>293</b>
<b>8.7</b>	<b>Referencias.....</b>	<b>295</b>
<b>9.</b>	<b>CAPÍTULO IX: DESOXIGENACIÓN DE ANISOL. CATALIZADORES DE PLATINO</b>	
<b>9.1</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>299</b>
<b>9.2</b>	<b>Experimental .....</b>	<b>305</b>
9.2.1	Preparación de los Catalizadores.....	305
9.2.2	Caracterización .....	306
9.2.3	Ensayos catalíticos.....	307
<b>9.3</b>	<b>Resultados y Discusión .....</b>	<b>308</b>
9.3.1	Caracterización .....	308
9.3.2	Actividad Catalítica .....	311
9.3.2.1	<i>Verificación de descomposición térmica en ausencia de catalizador</i> .....	311

---

9.3.2.2	<i>Actividad catalítica de los soportes</i> .....	311
9.3.2.3	<i>Actividad catalítica de Pt/SiO<sub>2</sub></i> .....	312
9.3.2.4	<i>Actividad catalítica de Pt(1,7)/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Efecto de la acidez</i> .....	317
9.3.2.5	<i>Actividad catalítica de Pt(1,7)/Zeolitas Beta. Efecto de la acidez</i> ....	320
9.3.2.6	<i>Efecto de la temperatura de reacción</i> .....	323
9.3.2.7	<i>Balance de C</i> .....	325
9.3.2.8	<i>Efecto de la relación de H<sub>2</sub>/anisol sobre la distribución de productos</i> .....	326
9.3.2.9	<i>Estabilidad y regeneración de los distintos catalizadores</i> .....	329
<b>9.4</b>	<b>Conclusiones</b> .....	<b>333</b>
<b>9.5</b>	<b>Referencias</b> .....	<b>335</b>

## **10. CAPÍTULO X: CONCLUSIONES Y ACTIVIDADES FUTURAS**

<b>10.1</b>	<b>Conclusiones Finales</b> .....	<b>339</b>
<b>10.2</b>	<b>Cuestiones Pendientes</b> .....	<b>343</b>
<b>10.3</b>	<b>Actividades Futuras</b> .....	<b>343</b>



# CAPÍTULO I

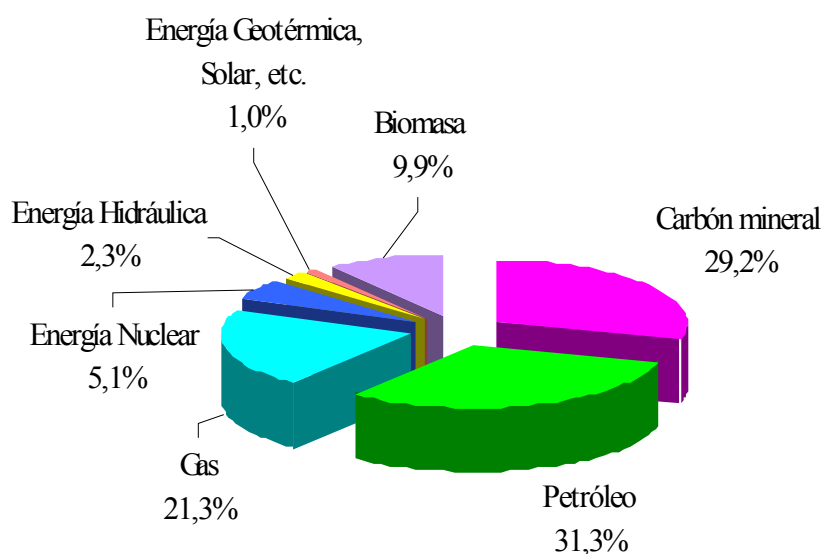
Introducción



## 1.1 INTRODUCCIÓN

Antes del descubrimiento de los combustibles fósiles, nuestra sociedad era dependiente de la biomasa vegetal para satisfacer sus demandas de energía. El descubrimiento de petróleo, en el siglo XIX, creó una fuente de combustible líquido de precio relativamente bajo, que ayudó a industrializar el mundo y mejorar el nivel de vida humana.

Actualmente, las demandas energéticas de las sociedades modernas son crecientes [1]. Gran parte de este requerimiento se satisface a través de los combustibles fósiles, como gas, petróleo y carbón, recursos energéticos que no son renovables [2]. Como indica el gráfico de la Figura 1.1, al año 2011 los combustibles fósiles representaban el 81% de la energía producida en el mundo [3]. En Argentina, representan el 88% de la energía producida [4]. El petróleo sigue siendo el combustible más importante, y representa el 31,3% del consumo mundial de energía. Actualmente, es el mayor recurso usado en el transporte (94%). En 2011, este sector representó el 71% del consumo de petróleo y el 28% del consumo total de energía en los Estados Unidos [5].



**Figura 1.1:** Producción mundial de energía 2011 [3].

Una de las preocupaciones es la disponibilidad actual de los recursos fósiles, dado que se está produciendo el agotamiento gradual de los yacimientos de petróleo

accesibles del mundo. Los productores de petróleo y gas están invirtiendo en proyectos de gran magnitud para perforar en lugares remotos, con procedimientos caros y a mayor profundidad [6]. Por otro lado, inquieta la dependencia que existe de determinadas regiones del mundo, en las cuales se concentran los suministros y los conflictos internacionales que ha ocasionado la distribución desigual de los recursos. Estos conflictos generan también aumento de los precios en los combustibles. Además, existe amplia evidencia de que el planeta Tierra se está calentando debido a las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero, con consecuencias climáticas, incluyendo la desertificación, el aumento del nivel del mar, y el aumento del número de huracanes [2].

En otras palabras, el aumento de la utilización de combustibles fósiles es una preocupación internacional debido a la disminución de los recursos, las consecuencias ambientales de las emisiones de CO<sub>2</sub>, y los problemas económicos y políticos resultantes de la distribución desigual de los dichos recursos [2].

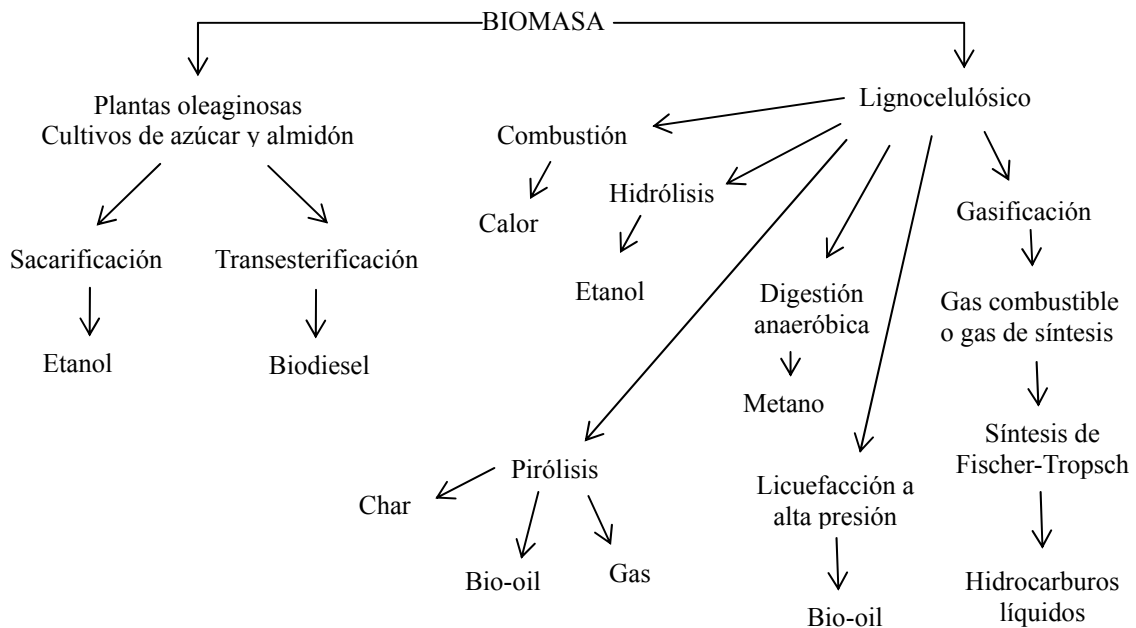
Por lo tanto, es imprescindible desarrollar procesos económicos y energéticamente eficientes para la producción sostenible de combustibles y productos químicos. Se requieren formas alternativas de energía para disminuir la dependencia de las reservas de combustibles fósiles. La energía eólica, solar, hidroeléctrica, geotérmica y la bioenergía pueden ayudar a la sociedad a alcanzar estas metas. En este sentido, la biomasa vegetal es la única fuente sostenible actual de carbono orgánico, y los biocombustibles, derivados de la biomasa vegetal, son la única fuente sostenible de combustibles líquidos [7]. En particular, si se recurre a la biomasa lignocelulósica, dejando de lado la biomasa destinada a uso alimenticio, eliminamos el dilema “alimentos o combustible”, presentado en algunos biocombustibles como el etanol o biodiesel.

Dado que la generación de biomasa consume CO<sub>2</sub>, los biocombustibles generan cantidades de gases de efecto invernadero significativamente menores que los combustibles fósiles e incluso puede llegarse a un ciclo neutro de C si se desarrollan

métodos eficientes para su producción [8]. En el balance global, el uso de este tipo de energía puede consumir CO<sub>2</sub> de la atmósfera, reduciendo así el calentamiento global [1]. Más aún, es posible convertir la energía del material lignocelulósico en combustible de manera de utilizar la infraestructura de transporte existente [7].

En Argentina la energía obtenida de biomasa representó el 6,1% de la energía total producida al año 2011 [4]. En Brasil, constituyó un 31,5%, en Europa 15,2% y en Estados Unidos 5,6%. A nivel mundial el valor se encuentra alrededor del 10% [3].

En la Figura 1.2 se muestran varias alternativas para convertir la biomasa en energía.



**Figura 1.2:** Esquema de las alternativas de conversión de biomasa [9].

Los principales caminos de transformación de biomasa se describen a continuación:

- Etanol: derivado de caña de azúcar, maíz, etc. que requiere de un pretratamiento-hidrólisis de azúcares, seguido de procesamiento catalítico o fermentación.

- Biodiesel: producido por transesterificación de aceites vegetales o grasas animales.
- Biogas: obtenido por fermentación de residuos orgánicos.

Estos procesos cuentan con tecnología madura mientras que las siguientes aún están en desarrollo:

- Etanol de segunda generación: obtenido por hidrólisis enzimática o ácida del componente celulósico y luego fermentación.
- Gas obtenido por gasificación de biomasa para obtener gas de síntesis (CO e H<sub>2</sub>) seguido de síntesis de Fischer-Tropsch para generar hidrocarburos líquidos (proceso conocido por las siglas en inglés como BTL: biomass to liquid).
- **Líquido (bio-oil) obtenido en procesos de transformación de biomasa a líquidos.**

Existen básicamente dos métodos de conversión termoquímica para producir bio-oil a partir de biomasa: uno es la *licuefacción a alta presión* (hidrotérmico), y el otro es la *pirólisis rápida*, seguidos de un tratamiento catalítico para producir hidrocarburos combustibles. En el apartado siguiente (1.2.1) se describen los procesos de producción de bio-oil.

## 1.2 BIO-OIL

### 1.2.1 Procesos de producción

#### 1.2.1.1 Proceso Hidrotérmico o licuefacción a alta presión

Ya en la década de 1920, los datos experimentales de Berl sustentaron la idea de la producción de combustible a partir de biomasa en agua caliente, con álcali como catalizador. Heinemann continuó su trabajo en la década de 1950 [10]. Tras el embargo petrolero árabe de 1974, los esfuerzos iniciales en la licuefacción de la biomasa en Estados Unidos se centraron en el proceso a alta presión (hidrotérmico). Sobre la base de este concepto, el centro de investigación Pittsburgh Energy Research Center (PERC)

mejoró el proceso y probó el mismo en una planta experimental en Albany, Oregon, en una escala de 100 kg por hora [11]. En este proceso, el polvo de madera se suspende en agua con carbonato de sodio como catalizador. La suspensión se bombea a un reactor a presión, donde se añade monóxido de carbono a 208 bar. La suspensión se mantiene a una temperatura de alrededor de 350 °C durante 20-60 minutos después de lo cual se despresuriza, y los productos se separan del agua. El producto más pesado obtenido por este proceso tuvo un punto de fusión cercano a la temperatura ambiente, con un contenido de oxígeno de 12 a 14% y 3 a 5% de agua.

Posteriormente, un derivado de este proceso fue el HTU (hydrothermal upgrading) de Shell [12]. Se utilizaron las mismas condiciones, pero sin agente reductor. El producto resultante tuvo un contenido de oxígeno cercano al 18% con un punto de fusión de 80 °C. Este proceso se escaló para una planta piloto de 10 kg secos de alimentación de biomasa por hora. La planta piloto operó durante 500 horas en 2004 [1, 10].

En general, se utilizan temperaturas entre 250 y 400 °C y presiones entre (50 y 200 bar), utilizando un solvente, un agente reductor y un catalizador alcalino (carbonato de sodio o potasio) o de níquel o rutenio [1].

Debido principalmente a las altas presiones utilizadas, este proceso posee mayores requerimientos técnicos y por ende de costos, que la pirólisis rápida a presión atmosférica, que se verá más adelante. Además, el líquido obtenido si bien posee menor cantidad de oxígeno y mayor poder calorífico, es de menor calidad siendo mucho más viscoso. Por otro lado, la eficiencia del proceso es baja [1].

### ***1.2.1.2 Proceso de Pirólisis rápida***

La pirólisis consiste en la descomposición térmica de biomasa en ausencia o en presencia de una muy baja cantidad de oxígeno a presión atmosférica. Se obtiene así un gas, un líquido, y un sólido. Es posible influir en las proporciones de los productos principales mediante el control de parámetros de la reacción, como la temperatura,

velocidad de calentamiento, y el tiempo de residencia del vapor. Según las condiciones utilizadas en el reactor existen tres tipos de pirólisis [13]:

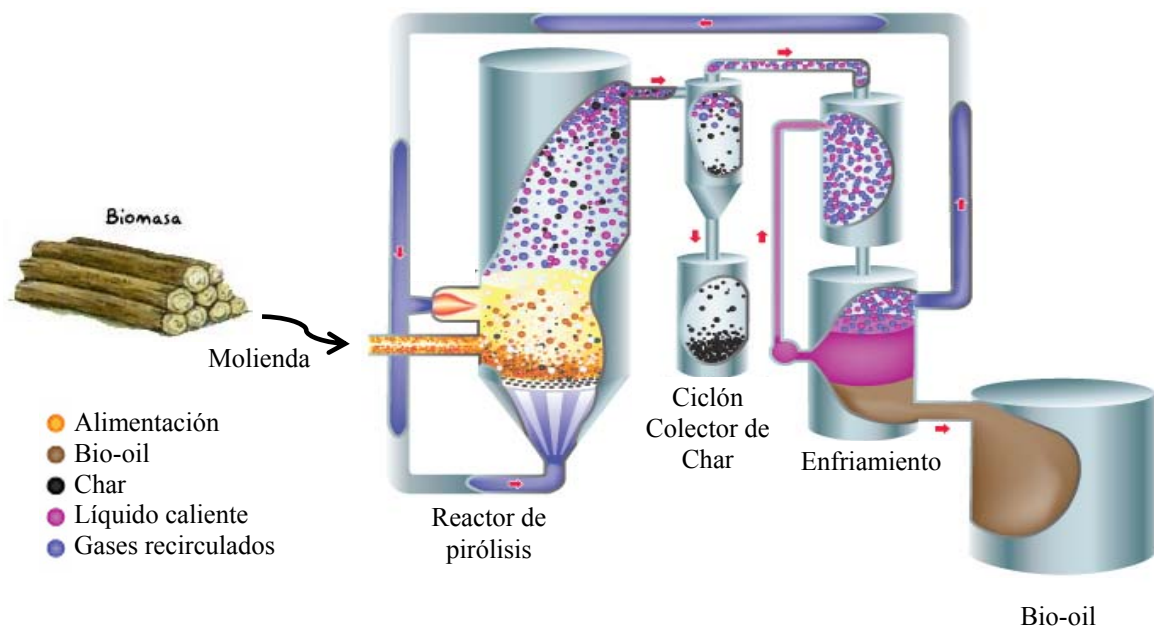
- *Pirólisis lenta*: se realiza a bajas temperaturas, de alrededor de 400 °C, y tiempos de reacción largos, que puede variar desde 15 minutos hasta días. Maximiza el rendimiento de sólidos a valores de 30 %p/p.
- *Pirólisis convencional*: se lleva a cabo a temperaturas moderadas de menos de 500 °C, bajas velocidades de calentamiento y con tiempos de residencia del vapor de 0,5 a 5 min. Da proporciones aproximadamente iguales de líquido, gas y productos sólidos.
- *Pirólisis rápida*: trabaja a temperaturas de 500 °C, a muy alta velocidad de calentamiento y bajos tiempos de residencia, típicamente menos de 1 s; maximiza los rendimientos a líquidos hasta 85 %p/p en base húmeda o hasta 70 % p/p en base seca.

Diversos estudios sobre Pirólisis Rápida (*Fast Pyrolysis*) de material lignocelulósico han demostrado que la biomasa sólida puede ser convertida eficientemente en un “bio-oil”, y es considerada como una de las tecnologías más razonables y más prometedoras para competir y eventualmente reemplazar los recursos no renovables de combustibles fósiles [14, 15]. Este proceso en conjunto con un post-tratamiento (*upgrading*) es la alternativa más simple y de menor costo efectivo, generando así un bio-oil que ha sido identificado como el combustible líquido renovable más barato.

Los avances modernos en pirólisis rápida se pueden remontar a los procesos Occidental/Garrett desarrollados en la década de 1970. La Universidad de Waterloo publicó los primeros resultados obtenidos en un lecho fluidizado en un informe del gobierno en 1981 [10]. Después de una extensa investigación, la tecnología se expandió en España (Unión Fenosa), y actualmente es una tecnología patentada en manos de Dynamotive Energy Systems Corporation [16]. Esta empresa obtuvo la licencia en 1996

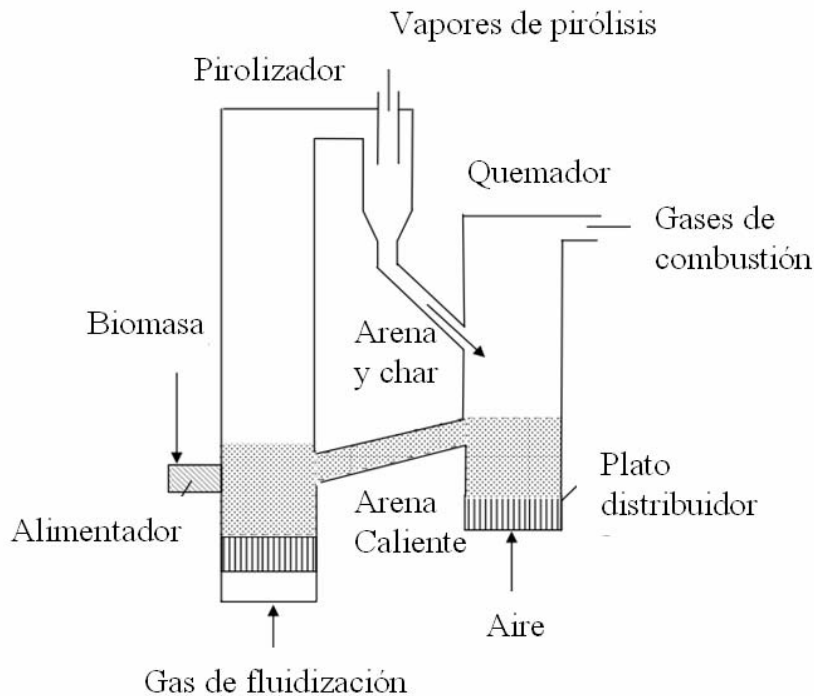


y adquirió todas las patentes en febrero de 2000. La tecnología está protegida por una patente en Estados Unidos, titulada “Licuefacción de Eficiencia Energética de biomaterial por termólisis”. En la Figura 1.3 se muestra un esquema del proceso. La materia prima (humedad <10% y 1,2 mm de tamaño de partículas) se introduce en el reactor de lecho fluidizado, que se calienta a 450-500 °C en ausencia de oxígeno. Esta cifra es similar a la utilizada en los sistemas de pirólisis convencional pero este proceso presenta una mayor eficiencia global de conversión de energía. Los gases resultantes pasan a un ciclón, donde las partículas sólidas (*char*), son extraídas. El *char* es el material sólido que queda luego de que los gases y compuestos orgánicos volátiles son liberados del material carbonoso. Los gases entran en una torre de enfriamiento donde se enfrían rápidamente. El líquido condensado cae en el tanque de producto, mientras que los gases no condensables se devuelven al reactor para mantener la calefacción del proceso. Toda la reacción se produce en sólo dos segundos. El ciento por ciento de la materia prima que ingresa es utilizada para la producción de bio-oil, ya que los gases no condensables se recirculan para alimentar aproximadamente el 75% de la energía que necesita el proceso de pirólisis [16].



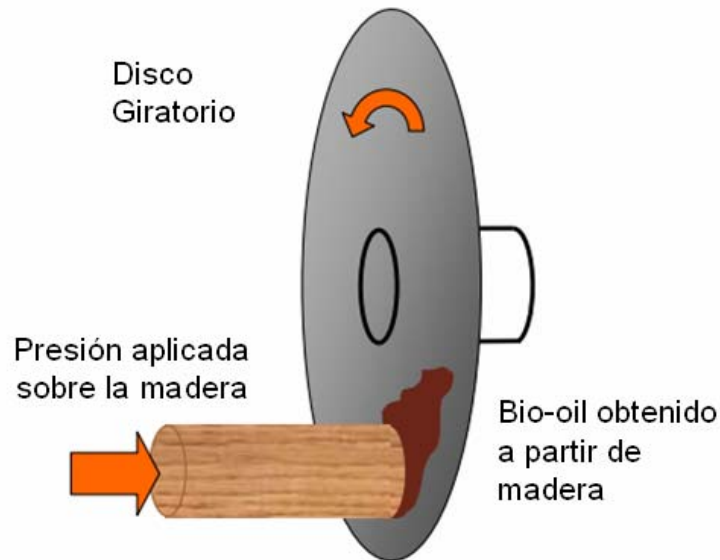
**Figura 1.3:** Proceso de pirólisis rápida de Dynamotive Energy Systems Corporation [16].

Otra versión de pirólisis rápida que utiliza lechos fluidizados se desarrolló en la Universidad de Western Ontario, similar al que se muestra en la Figura 1.4, siendo actualmente comercializado por Ensyn Technologies Inc. (RTP, *Rapid Thermal Processing*) [17]. El proceso de pirólisis RTP se basa en la aplicación de un lecho caliente fluidizado (normalmente arena) el cual circula entre dos recipientes. Las materias primas, tales como residuos de madera, son sometidas a un rápido contacto íntimo con la arena caliente, por menos de un par de segundos, lo que resulta en el craqueo térmico de la materia prima. Los vapores son enfriados rápidamente, y se obtiene un producto líquido [17]. Los rendimientos en base seca de biomasa de partida (~ 8% de humedad) son de aproximadamente 65 a 80 %p/p de líquido, con un 12-16 % de carbón y 4-23 % de gas. El rendimiento líquido depende de la materia prima que se está procesando. El carbón y el gas son utilizados como combustible para la operación de la planta.

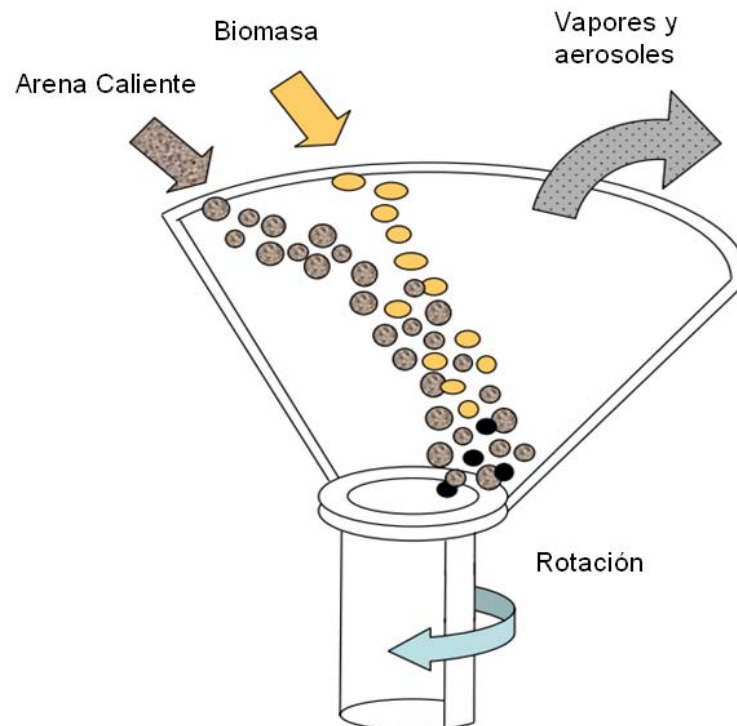


**Figura 1.4:** Sistema de pirólisis rápida de lecho fluidizado.

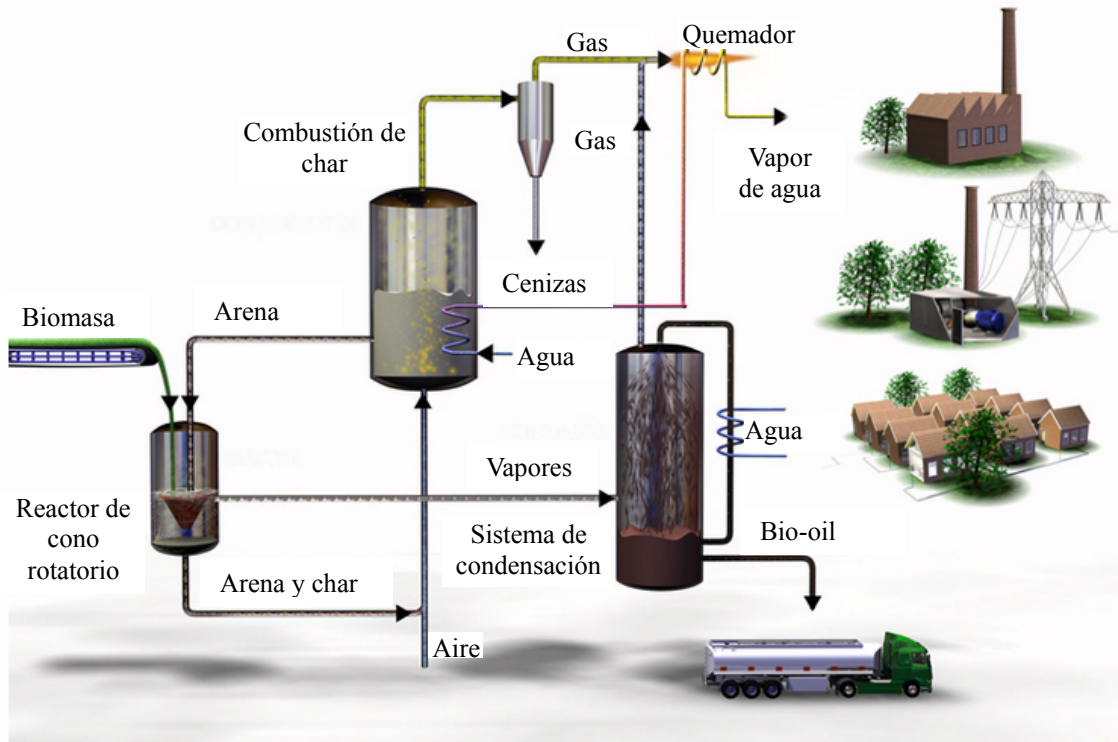
Otras versiones de pirólisis rápida incluyen el reactor ablativo, con plato giratorio (Figura 1.5) y reactores tipo cono rotativo, comercializado por Biomass Technology Group (BTG) [10]. La Figura 1.6 muestra un esquema de este último reactor y la Figura 1.7 el sistema completo utilizado por BTG [18].



**Figura 1.5:** Sistemas de pirólisis rápida con plato giratorio.

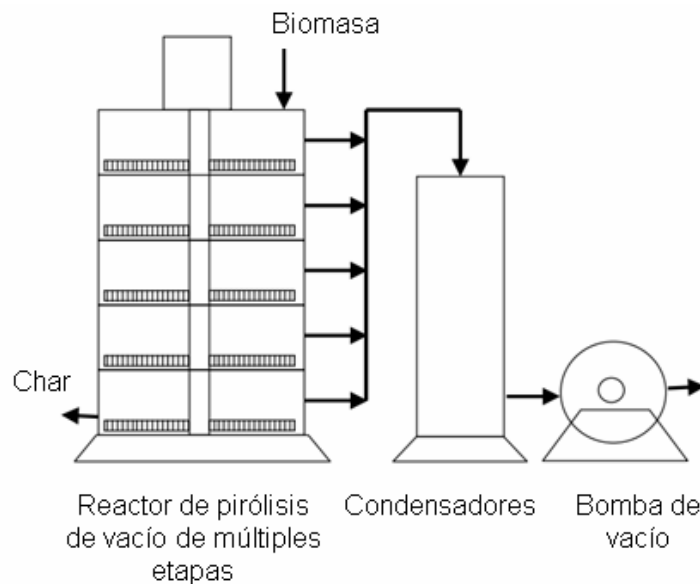


**Figura 1.6:** Esquema del reactor de cono rotativo.



**Figura 1.7:** Sistema de pirólisis rápida con reactor de cono rotatorio comercializado por Biomass Technology Group (BTG) [18].

Finalmente, la pirólisis de vacío fue desarrollada a escala de demostración en la Universidad Laval, pero no se considera rentable para tratar biomasa (Figura 1.8).



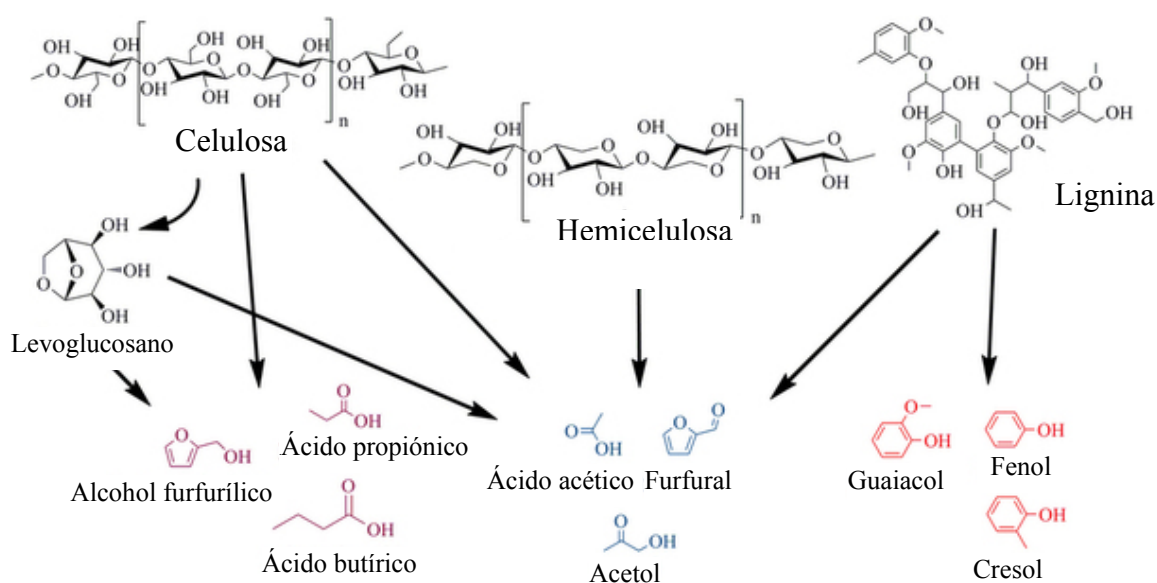
**Figura 1.8:** Sistema de pirólisis de vacío

Existe una multiplicidad de fuentes de biomasa que son compatibles con el proceso de pirólisis rápida, donde más de 100 diferentes tipos de materias primas han

sido probados. Estos incluyen maderas latifoliadas (comúnmente llamadas duras) y coníferas (blandas), y la biomasa celulósica de otras plantas y residuos agrícolas.

### 1.2.2 Composición y propiedades fisicoquímicas

Los bio-oils son mezclas multicomponentes de moléculas de diferentes tamaños derivados de la despolimerización y fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina [10]. Por lo tanto, la composición elemental depende mucho de la materia prima utilizada. A través de pirólisis rápida se obtienen tres productos: líquido (60-75 %p/p), char (15-20 %p/p) y gases no condensables (10-20 %p/p). El 99,7% de bio-oil es una mezcla compleja que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno. Se compone de ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas, azúcares, furanos, fenólicos derivados de lignina y terpenos con varios grupos funcionales [15, 19]. La Figura 1.9 muestra algunos de los compuestos principales obtenidos a partir de las tres fracciones de biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina.



**Figura 1.9:** Compuestos principales obtenidos a partir de biomasa por pirólisis rápida.

El líquido de pirólisis tiene un carácter polar debido al alto contenido de agua. Las moléculas oxigenadas de bajo peso molecular, especialmente alcoholes y aldehídos, generan la apariencia homogénea del bio-oil, ya que actúan como emulsionantes de las moléculas de mayor peso molecular, que normalmente se consideran apolares e inmiscibles con el agua. Esto significa que no es miscible con combustibles derivados del petróleo.

El producto obtenido por pirólisis no es un producto en equilibrio termodinámico a temperatura ambiente. La composición química tiende a cambiar hacia el equilibrio durante el almacenamiento, afectando la viscosidad, el poder calorífico, y la densidad. Esto se debe a la presencia de compuestos orgánicos altamente reactivos. Se sospecha que las olefinas son responsables de la repolimerización en presencia de aire. Por otra parte, las cetonas, aldehídos y ácidos orgánicos pueden reaccionar para formar éteres, acetales y hemiacetales, respectivamente. Estos tipos de reacciones aumentan el peso molecular promedio, la viscosidad y el contenido de agua. En función del tiempo de almacenamiento existe una disminución global de la calidad del bio-oil que finalmente puede resultar en separación de fases [20].

En la Tabla 1.1 se muestra la composición de cinco ejemplos de líquidos obtenidos por pirólisis de diferentes materias primas [20].

**Tabla 1.1:** Composición de bio-oils obtenidos con distintas materias primas en %p/p [20].

	<b>Mazorcas de maíz (%)</b>	<b>Rastrojo de maíz (%)</b>	<b>Madera de pino (%)</b>	<b>Madera blanda (%)</b>	<b>Madera dura (%)</b>
Agua	25	9	24	29-32	20-21
Aldehídos	1	4	7	1-17	0-5
Ácidos	6	6	4	3-10	5-7
Carbohidratos	5	12	34	3-7	3-4
Fenólicos	4	2	15	2-3	2-3
Furanos	2	1	3	0-2	0-1
Alcoholes	0	0	2	0-1	0-4
Cetonas	11	7	4	2-4	7-8
Sin clasificación	46	57	5	24-57	47-58

La composición química promedio de un bio-oil se muestra en la Tabla 1.2, la cual se modifica durante el almacenamiento como ya se ha explicado [21].

**Tabla 1.2:** Propiedades típicas de bio-oil obtenido por pirólisis rápida [21].

<b>Propiedad</b>	<b>%</b>
Composición elemental:	
C	54-58
H	5,5-7,0
O	35-40
N	0-0,2
Humedad (%)	15-30
pH	2,5
Peso específico	1,2
Cenizas	0-0,2
Poder calorífico superior (MJ.kg <sup>-1</sup> )	16-19
Viscosidad a 50°C (cP)	40-100
Sólidos (%)	0,2-1
Residuos Destilación (%)	hasta 50

### **1.2.2.1 Contenido de agua**

El bio-oil puede tener un contenido de agua hasta del 30 %p/p derivado de la humedad original de la materia prima y producto de deshidratación durante la reacción de la pirólisis y almacenamiento. La presencia de agua disminuye el poder calorífico y temperatura de la llama, pero, por otro lado, reduce la viscosidad y mejora la fluidez, lo que mejora la atomización y la combustión de bio-oil en el motor.

Shihadeh y Hochgreb [22] compararon varios bio-oils y encontraron que cuanto mayor es el craqueo térmico, mejores son sus características químicas y de vaporización. El mejor desempeño y la mejor ignición se obtuvo para bio-oils con bajo contenido de agua y de bajo peso molecular.

### **1.2.2.2 Contenido de Oxígeno**

El contenido de oxígeno de los bio-oils por lo general es del 35-40 %, distribuido en más de 300 compuestos en función de la composición de la biomasa utilizada como materia prima y las condiciones de reacción de los procesos de pirólisis (temperatura, tiempo de residencia y velocidad de calentamiento) [23, 24].

El oxígeno es el principal responsable de las diferencias entre los bio-oils y los combustibles fósiles. El alto contenido del mismo conduce a un poder calorífico 50% menor que en el combustible convencional e inmiscibilidad con éstos. Además, la fuerte acidez los hace extremadamente inestables. Por otro lado, debido a sus complejas composiciones, muestran un amplio rango de temperatura de ebullición. Durante la destilación, el calentamiento lento induce la polimerización de algunos componentes reactivos, por lo que el bio-oil puede iniciar su ebullición por debajo de 100 °C, mientras que se detiene a 250-280 °C, dejando 35-50 %p/p de residuos sólidos [21].

### **1.2.2.3 Viscosidad**

Dependiendo de la materia prima y del proceso pirolítico, las viscosidades de bio-oils varían en un amplio rango. Sipilae y col. [25] estudiaron bio-oils de madera blanda y paja por pirólisis rápida en lecho fluidizado. Se encontró que la viscosidad es menor en bio-oils con mayor contenido de agua y menor cantidad de componentes insolubles en agua.

La viscosidad también es afectada por el porcentaje de alcohol: un agregado de 5 %p/p de metanol en el producto de pirólisis de madera disminuye su viscosidad en un 35 %. El bio-oil de paja es menos viscoso debido a que presentó un contenido de metanol del 4 %p/p. La viscosidad aumenta solo de 20 a 22 cP durante un período de 4 meses cuando se almacena a 20 °C con la adición de 10% de metanol. Esto se puede extrapolar a una viscosidad de 30 cP después 12 meses de almacenamiento. El etanol en un 20 % genera un efecto similar de estabilización [21].



#### **1.2.2.4 Acidez**

Los productos de pirólisis de biomasa contienen cantidades sustanciales de ácidos carboxílicos, como el acético y fórmico, lo que conduce a bajos valores de pH, próximos a 3,2. El bio-oil obtenido de pino presenta un pH de 2,6, mientras que el de madera dura es de 2,8 [25]. La acidez hace que el producto sea muy corrosivo, más aún a temperaturas elevadas, lo cual impone más requisitos de los materiales de construcción de los recipientes y un tratamiento de purificación antes de poder ser utilizados como combustibles para el transporte [21].

#### **1.2.2.5 Poder calorífico**

Las propiedades del líquido dependen de factores tales como materias primas, los procesos de producción, y las condiciones de reacción. El alto contenido de agua y oxígeno baja el poder calorífico. Por lo general, los productos obtenidos de residuos de plantas oleaginosas tienen un valor calorífico más alto en comparación con los de los residuos de paja, madera o agrícolas. Beis y col. [26] llevaron a cabo experimentos de pirólisis en una muestra de semillas de cártamo y obtuvieron un bio-oil con un poder calorífico de  $41,0 \text{ MJ.kg}^{-1}$  y un rendimiento máximo de 44 %. Özçimen y Karaosmanoglu [27] produjeron un bio-oil a partir de torta de colza en un lecho fijo con un valor calorífico de  $36,4 \text{ MJ.kg}^{-1}$  y un rendimiento de 59,7 %. Sin embargo, cuando se utiliza madera y residuos agrícolas como materia prima, el poder calórico es de alrededor de  $20 \text{ MJ.kg}^{-1}$  y el rendimiento de hasta un 70-80 % [21].

#### **1.2.2.6 Cenizas**

La presencia de cenizas en líquido de pirólisis puede causar la erosión, corrosión y problemas en los motores y las válvulas e incluso el deterioro cuando el contenido de cenizas es mayor que 0,1 %p/p. Los metales alcalinos son los componentes problemáticos de las cenizas. En particular, sodio, potasio y el vanadio son responsables

de la corrosión a altas temperaturas y de la deposición, mientras que el calcio es responsable de incrustaciones difíciles de remover [21].

En conclusión, el producto de pirólisis es una **mezcla compleja altamente oxigenada** con una gran cantidad de moléculas, que abarca casi todas las especies de compuestos orgánicos oxigenados, tales como ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, fenoles, ácidos carboxílicos y alcoholes. **Esto impide que el mismo sea apto para ser utilizado como combustible, debido a su alta viscosidad, bajo poder calorífico, corrosividad e inestabilidad, marcando una diferencia significativa con los combustibles fósiles** [23, 28, 29].

### 1.2.3 Aprovechamiento del producto de pirólisis rápida

Existen varias alternativas para utilizar y/o mejorar las propiedades del líquido de pirólisis. La más simple podría ser la *emulsificación*, en la cual se combina con diesel de petróleo directamente en forma de emulsión. Otra alternativa es la separación de componentes de utilidad para la industria química. Se han identificado cientos de componentes del bio-oil, como los fenoles utilizados en la industria de resinas, ácidos orgánicos volátiles en la formación de fundentes, hidroxiacetaldehído y algunos aditivos aplicados en la industria farmacéutica, la industria de fibra sintética o de fertilizantes y en la industria de agentes saborizantes de productos alimenticios. Esta opción requiere más dedicación al desarrollo de una separación fiable y técnicas de purificación de bajo costo [21]. Otra opción viable es el *reformado con vapor* de bio-oil para formar H<sub>2</sub> de origen renovable.

Una mejor alternativa, es el tratamiento del producto de pirólisis para poder utilizarlo como combustible líquido. ***Para ello, es necesario un proceso de purificación (upgrading) que reduzca el contenido de oxígeno.***

Una de las opciones para mejorar la calidad del bio-oil es incorporarlo a una refinería de petróleo. La infraestructura existente de las refinerías de petróleo es

adecuado para la producción de biocombustibles, lo que permitiría la transición rápida hacia una economía más sostenible y sin grandes inversiones de capital para el nuevo equipo de reacción [30]. En este caso, existen dos posibilidades para convertir el líquido de pirólisis en combustible líquido: 1) *craqueo catalítico en lecho fluido (Fluid catalytic cracking: FCC)*; y 2) hidrotratamiento-hidrocraqueo.

El proceso FCC da productos con un contenido de hidrógeno más alta que la alimentación pero con alta producción de coque y presenta varios inconvenientes.

El proceso de hidrotratamiento produce combustibles líquidos con un contenido de oxígeno menor que el de la alimentación. Está estrechamente relacionado con el proceso de hidrodesulfuración (HDS) usado en la eliminación de azufre de compuestos orgánico en las refinerías de petróleo.

Finalmente una última opción es el *craqueo catalítico de los vapores de pirólisis con o sin utilización de  $H_2$  como reactivo*.

### **1.2.3.1 Emulsificación**

La forma más sencilla de utilizar bio-oil como combustible para el transporte parece ser aquella en la cual se combina con diesel de petróleo directamente. A pesar de que los bio-oils no se mezclan con los hidrocarburos, pueden ser emulsionados con la ayuda de un agente tensoactivo. Chiaramonti y col. [31, 32] prepararon emulsiones con bio-oil en diferentes proporciones (25, 50 y 75 %p/p) y encontraron que las emulsiones son más estables que los originales. Cuanto mayor sea el contenido de bio-oil, mayor es la viscosidad de la emulsión. El rango óptimo de emulsión encontrado para proporcionar una viscosidad aceptable fue entre 0,5 y 2 %. Sin embargo, el efecto de la utilización de las emulsiones en el motor a largo plazo y sus consecuencias debería ser evaluado.

La emulsificación no exige transformaciones químicas pero el almacenamiento y transporte del producto sin tratar, antes de poder mezclarlo, tiene aún grandes complicaciones. Por otro lado, el proceso posee alto costo y un elevado consumo de

energía. Además, la consecuente agresividad al motor es inevitable.

### **1.2.3.2 Reformado con vapor**

El hidrógeno es una fuente de energía limpia y muy importante en la industria química, por lo que el reformado de bio-oil es una alternativa de interés. La misma fue ampliamente investigada, incluyendo reacciones en lecho fijo o lecho fluidizado y estudios de los mecanismos utilizando compuestos modelo [33, 34]. El reactor de lecho fijo utilizado en el reformado convencional de gas natural o nafta no es adecuado para la fracción de bio-oil derivada de la lignina, debido a su tendencia a la descomposición térmica y la formación de depósitos carbonosos [21].

Czernik y col. [33] obtuvieron hidrógeno de la fracción de carbohidratos derivados de bio-oil de diversas procedencias en un reactor de lecho fluidizado. El proceso presentó un rendimiento de alrededor del 80 % respecto del teórico, que corresponde a aproximadamente 6 kg de hidrógeno a partir de 100 kg de madera. Utilizaron catalizadores comerciales de níquel para reformado de nafta, los que mostraron una buena actividad y simple regeneración (20 min a 2 h) con vapor o por gasificación de CO<sub>2</sub>.

García y col. [34] eligieron magnesio y lantano como modificadores del soporte  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para mejorar la adsorción de vapor que facilita la gasificación de carbón, mientras que los aditivos de cobalto y cromo se aplicaron para reducir las reacciones de formación de coque, modificando los sitios metálicos para formar aleaciones con níquel y reduciendo el tamaño de los cristales. El reformado se realizó a 825 y 875 °C en un microreactor de lecho fijo. La desactivación del catalizador se produce mucho más rápido que con gas natural o nafta, pero puede ser regenerado de manera eficiente.

Takanabe y col. [35] convirtieron ácido acético, utilizado como compuesto modelo de bio-oil, en H<sub>2</sub>, mediante el reformado con vapor sobre Pt/ZrO<sub>2</sub>. Lograron una producción de hidrógeno cercana al valor de equilibrio termodinámico. El análisis mostró que el platino es esencial para el proceso de reformado con vapor, y el ZrO<sub>2</sub> se

necesita para activar el vapor.

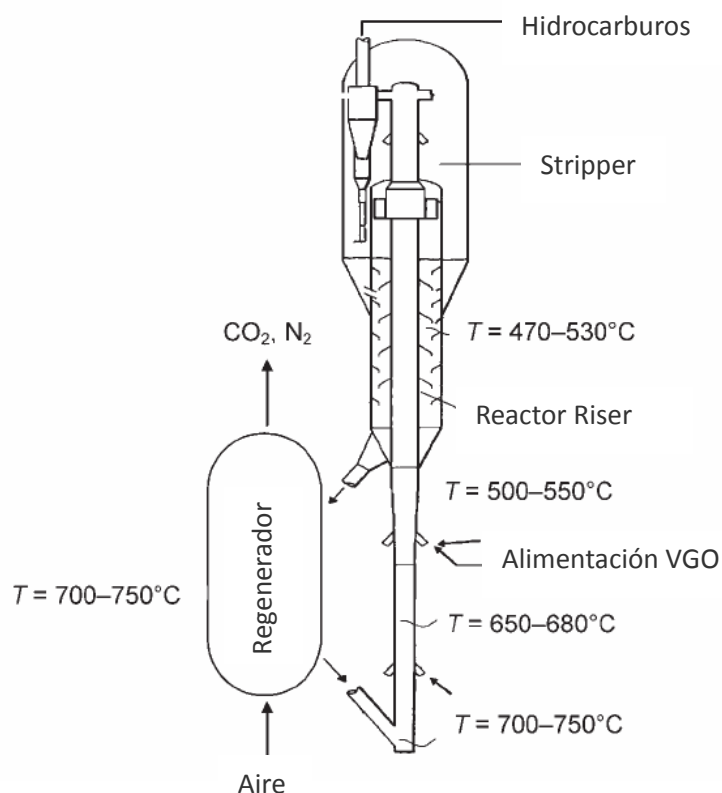
Si bien es posible obtener hidrógeno por reformado con vapor con similares condiciones de reacción y tipo de catalizador que el reformado de gas natural, la producción es menor que la obtenida por gasificación directa de biomasa.

### ***1.2.3.3 Desoxigenación. Co-procesamiento en unidad de craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC)***

El proceso de FCC (*Fluid catalytic cracking*) es el más utilizado para la conversión de la fracción pesada del petróleo crudo (gas oil de vacío; VGO) en nafta y otros hidrocarburos en las refinerías petroquímicas [30].

Este proceso consta de dos zonas de reacción principales como se muestra en la Figura 1.10. En el reactor, un catalizador se pone en contacto con el material de alimentación, produciendo de ese modo productos craqueados y coque. Después de esta reacción, el catalizador coqueado se separa de los productos y de la alimentación no convertida con vapor, y luego se regenera por combustión del coque en un regenerador a 650-760 °C y 2 bar. Luego, el catalizador se recicla al reactor por un tubo ascendente. Los productos de pirólisis de biomasa pueden ser inyectados en diferentes partes la unidad de FCC incluyendo antes, con, o después de la alimentación de VGO; en el regenerador, o por separado en un reactor de tubo ascendente. Todas estas diferentes zonas implican diferentes temperaturas y actividades catalíticas.

Las reacciones que se producen en el proceso de FCC incluyen reacciones de craqueo, de transferencia de hidrógeno, isomerización, y reacciones de formación de coque. Los catalizadores más usados son ácidos sólidos (típicamente zeolita Y), un aglutinante (caolín), y alúmina o sílice-alúmina. La zeolita ZSM5 es un aditivo común para los catalizadores de FCC [30].



**Figura 1.10:** Típica configuración del proceso de FCC.

Corma y col. [7] plantearon la posibilidad del craqueo catalítico de glicerol y sorbitol, como representantes de los compuestos oxigenados derivados de la biomasa, a  $500-700^{\circ}\text{C}$  con diferentes catalizadores incluyendo catalizadores típicos utilizados en el proceso de FCC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesoporosa, zeolita Y, zeolita ZSM5, y carburo de silicio inerte. En este proceso, el oxígeno se elimina de la alimentación como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  o  $\text{CO}_2$ . Reacciones sucesivas de deshidratación y transferencia de hidrógeno permiten la producción de olefinas, parafinas y coque. El sorbitol y glicerol arrojaron unas distribuciones de productos similares, con la diferencia principal que el primero produce más  $\text{CO}$  que el segundo. El glicerol también se pudo desoxigenar cuando se alimentó junto con gasoil de vacío (VGO) sin alterar significativamente la selectividad del producto. Se producen interacciones entre los componentes de hidrocarburos y los productos intermedios de reacción de glicerol, dando como resultado selectividades finales mejores que los calculados considerando un simple efecto aditivo. Esto sugiere

que los productos derivados de la biomasa pueden ser co-alimentados con corrientes derivados del petróleo en un reactor de FCC industrial.

Por otro lado, Fogassy y col. [36] evaluaron el impacto de la adición de 20% de bio-oil a una materia prima de FCC convencional. Esta mezcla se inyectó en un reactor de lecho fijo simulando las condiciones de FCC utilizando un catalizador industrial. El co-procesamiento mostró rendimientos comparables que cuando se alimenta VGO puro. Sin embargo, durante el co-procesamiento la eliminación de oxígeno a partir de componentes oxigenados consume hidrógeno procedente de los hidrocarburos. Como resultado, la composición del producto final es pobre en hidrógeno y produce más coque, compuestos aromáticos y olefinas. Graça y col. [37] observaron similares resultados al incorporar guaiacol a una alimentación de FCC: gran desactivación de la zeolita utilizada por formación de coque y fenol a la salida del reactor.

Si bien esta posibilidad presenta la ventaja de contar con la infraestructura disponible de la industria del petróleo, presenta problemas asociados al alto potencial de los productos de pirólisis de formar grandes cantidades de coque, ya que tienden a polimerizar a altas temperaturas, principalmente los compuestos fenólicos [38]. En este sentido, es posible acondicionar térmicamente el bio-oil para mejorar la procesabilidad en una unidad de FCC [39-41].

Sin embargo, la incorporación de bio-oil a la unidad de FCC de una refinería implica el traslado y almacenamiento hasta ser procesado, lo que implica grandes complicaciones debido a la inestabilidad y reactividad del líquido [20].

#### ***1.2.3.4 Desoxigenación. Hidrotratamiento***

Una de las posibles soluciones que se han propuesto para estabilizar el producto de la pirólisis y reducir su contenido de oxígeno es la hidrodeshidrogenación, la cual está estrechamente relacionada con el proceso de hidrodeshidrosulfuración (HDS) usado en la eliminación de azufre de compuestos orgánicos en las refinerías de petróleo. Ambos,

utilizan hidrógeno para eliminar un heteroátomo en la forma de  $H_2O$  o  $H_2S$ . El hidrotratamiento generalmente se lleva a cabo sobre catalizadores de Co-Mo, Ni-Mo y sus óxidos bajo condiciones de alta presión de hidrógeno y/o CO y/o en presencia de solventes donantes de hidrógeno [23, 24, 42-45]. Incluso, varios procesos consisten en mezclas parte del material que ingresa al sistema de HDS con bio-oil. La Tabla 1.3 muestra las similitudes entre ambos procesos y los cambios a realizar para adaptar la tecnología existente.

**Tabla 1.3:** Comparación de los requerimientos y condiciones de hidrotratamiento de los productos de pirólisis y las fracciones de petróleo [45].

	<b>HDO de productos de pirólisis</b>	<b>HDS de petróleo</b>
<b>Equipamiento, planta</b>	← igual →	
<b>Presión</b>	← Igual: 30-100 bars →	
<b>Catalizadores</b>	← Mismo tipo: Co, Ni, Mo (sulfurados) →	
<b>Tamaño</b>	Deseado 10000 t/año	5000 a 1000000 t/año
<b>Consumo de <math>H_2</math></b>	340-730 $Nm^3/t$	200-800 $Nm^3/t$

La alta presión garantiza una mayor solubilidad de hidrógeno en el bio-oil y por ende mayor disponibilidad de  $H_2$  cerca del catalizador, incrementando la velocidad de reacción y disminuyendo la formación de coque. En cuanto a las condiciones de operación, generalmente se utilizan presiones entre 75-300 bar. Las temperaturas usadas normalmente están entre 250 °C y 450 °C.

Debido a la complejidad del bio-oil, en muchos trabajos se reportan experiencias realizadas utilizando compuestos modelos que representan las diferentes clases de compuestos químicos presentes en el bio-oil.

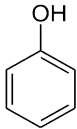
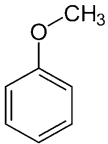
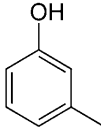
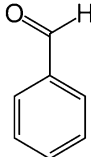
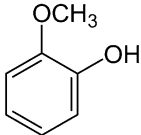
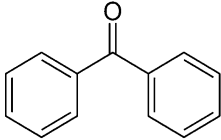
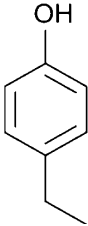
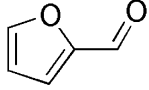
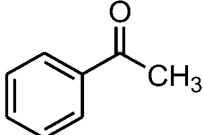
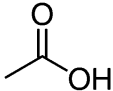
Elliot y col. [46] estudiaron el efecto de la temperatura en el proceso de HDO de bio-oil obtenido de madera sobre un catalizador de Pd/C en un reactor de lecho fijo a 140 bar. Descubrieron que cuando la temperatura aumenta de 310 a 340 °C el grado de



desoxigenación aumenta pero el rendimiento disminuye. Más allá de los 340 °C, el proceso de craqueo fue mayor que el de desoxigenación. Estas observaciones se deben a las diferentes reactividades de los compuestos que forman el bio-oil y les permitió ordenar los compuestos según esa propiedad: Alcohol > cetona > alquiléter > ácido carboxílico  $\cong$  m-/p-fenol  $\cong$  naftol > fenol > diarileter  $\cong$  o-phenol  $\cong$  alquilfurano > benzofurano > dibenzofurano.

Existen numerosos catalizadores estudiados en la hidrodeseoxigenación de diversos compuestos modelos de bio-oil. Algunas de las moléculas más utilizadas se muestran en la Tabla 1.4. Los catalizadores más probados en hidrotratamiento de bio-oil o compuestos modelos del mismo se presentan en la Tabla 1.5.

**Tabla 1.4:** Compuestos modelos usados en estudios de hidrodeseoxigenación

Molécula modelo de bio-oil	Representación	Molécula modelo de bio-oil	Representación
Fenol		Anisol	
Cresol		Benzaldehído	
Guaiacol		Benzofenona	
Etilfenol		Furfural	
Acetofenona		Acido acético	

**Tabla 1.5:** Resumen de los catalizadores utilizados en diversas investigaciones sobre purificación de bio-oil

Catalizador	Alimentación	Productos principales	P (bar)	T(°C)	Ref.
MoS <sub>2</sub> , CoMoS, MoS <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoMoS/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	guaiacol	ciclohexano, ciclohexeno y benceno	40	300	[47]
Co-Mo-B	fenol	ciclohexano, ciclohexanol	40	250	[48]
NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2-etilfenol	etilciclohexano	70	340	[44]
CoO-MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sulfurado	cresol	tolueno and metilciclohexano	69	225-400	[49]
MoO <sub>3</sub> -NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	fenol anisol	benceno, ciclohexano y metilciclopentano	28	500	[50]
Pt, Rh, Pd y Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> o C	guaiacol	ciclohexanol, 2metoxiciclohexanol, ciclohexanona, ciclohexano	40	250	[51]
NiMoS	fenol	benceno, cyclohexano y cyclohexeno	28	350	[52]
MoS <sub>2</sub> , CoMoS <sub>2</sub>	fenol	benceno, ciclohexano y ciclohexeno	28	350	[53]
Ni,Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co,Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	2-etilfenol	etilciclohexano, etilbenceno	70	340	[54]
CoMoS	guaiacol	benzeno tolueno metilcyclohexano metilcyclohexeno	40	300	[55]
Pd/C - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , zeolita Beta, ZSM- 5 y MCM-41	benzofenonas	difenilmetano	60	130	[56]
Rh-Pt-Pd/ZrO <sub>2</sub>	guaiacol	ciclohexanol, ciclohexano, dimetoxibenceno	80	300	[57]
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	bio-oil sintético	alquilbencenos and al- quilciclohexanos; alquil- fenoles	7	350	[58]
Co-MoS <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	bio-oil	n-parafinas, isoparafinas, naftenos y aromáticos	300	370	[59]
Pd/C	bio-oil	cetonas, fenoles, alquilfenoles, guaiacol, ácidos y esterres	140	340	[46]
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	bio-oil	hidrocarburos livianos no volátiles, alcanos aromáticos y fenólicos	85	400	[28]

Los catalizadores basados en sulfuros son los que más se han probado para la desoxigenación de bio-oil por el proceso HDO a altas presiones, ya que son los que normalmente se utilizan en el proceso tradicional de hidrotratamiento en la industria del petróleo [52, 60]. En estos catalizadores, el cobalto y el níquel sirven como promotores, donando electrones a los átomos de molibdeno. Esto debilita los enlaces entre el molibdeno y el azufre y como consecuencia genera sitios de vacancia, que son los sitios activos en las reacciones de HDO y HDS [20].

Se usaron también materiales basados W, Mo, CoMo, NiMo sobre alúmina [44, 47, 61], CoMoW/SBA-15 [62] o Rh, Ru o Pt/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [51]. Compuestos como fenol, benzaldehído y acetofenona fueron tratados con Co-Mo-B usando altas presiones de H<sub>2</sub> (40 bar) [48]. Sin embargo, todos ellos son menos activos y requieren condiciones severas para la conversión de C=O en CH<sub>2</sub>, que los catalizadores de paladio o platino. Catalizadores de paladio sobre diferentes soportes ácidos: C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolita Beta, zeolita ZSM-5 y soporte no ácido MCM-41, fueron utilizados para desoxigenar benzofenonas a 60 bar [56]. Otros catalizadores de paladio se utilizaron para desoxigenar cetonas aromáticas [63] y ácido palmítico y esteárico [64]. Por otro lado, Fisk y col. utilizaron Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la purificación de un bio-oil modelo obtenido de manera sintética, a 7 bar y 350 °C [58].

Un problema muy importante del hidrotratamiento es la desactivación, la cual puede ocurrir por envenenamiento con agua, sinterizado del catalizador, deposición metálica (especialmente metales alcalinos) o coque. La importancia de estos fenómenos depende del catalizador pero **la deposición de carbón es un problema general y la principal causante de la desactivación**. Generalmente se produce por reacciones de polimerización y policondensación en la superficie del catalizador formando especies poliaromáticas, lo que provoca el bloqueo de los sitios activos. La velocidad de formación de coque depende de la alimentación y de las condiciones de reacción. Los alquenos y aromáticos han sido reportados como compuestos con mayor tendencia a formar coque debido a su alta interacción con la superficie, en comparación

con hidrocarburos saturados. Los hidrocarburos con más de un oxígeno también presentan alta afinidad por la formación de carbón.

Por otro lado, la cantidad de carbón formada aumenta con el incremento de la acidez del soporte, tanto Lewis como Brønsted. La principal función de los sitios Lewis es la de anclar las especies a la superficie, mientras que los sitios Brønsted donan protones a los compuestos formando carbocationes, que son los promotores de la formación de coque [38]. A altas presiones la alúmina no parece ser un soporte apropiado, ya que en presencia de altas cantidades de agua se convierte en boehmita ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ). Como alternativa a la alúmina, el carbón y la  $\text{SiO}_2$  parecen ser soportes más adecuados, ya que por su naturaleza neutra poseen baja afinidad para la formación de coque. Por lo tanto, para seleccionar el soporte debe tenerse en cuenta su tendencia a formar coque, que está en parte relacionada con la acidez y su habilidad para activar oxi-compuestos [20].

La presencia de hidrógeno disminuye notablemente la cantidad de coque, ya que convierte los precursores del mismo en moléculas estables por saturación de las especies adsorbidas superficialmente. La temperatura también afecta la generación de carbón [20]. Generalmente un aumento de la misma conduce a un incremento en la cantidad de coque depositado [38].

En conclusión, el proceso de hidrotratamiento logra desoxigenar los compuestos de bio-oil con altas conversiones. Presenta la ventaja de contar con la infraestructura disponible de la industria del petróleo. Sin embargo, requiere de grandes cantidad de hidrógeno, necesita equipos complicados, procesos complejos, es de elevado costo y por lo general es detenido por la desactivación del catalizador y la obstrucción del reactor [21].

### ***1.2.3.5 Desoxigenación. Craqueo catalítico de los vapores de pirólisis a presión atmosférica***

Trabajar en la fase líquida requiere altas presiones (que significa alto costo de equipo y operación) y la etapa de condensación después de la pirólisis es negativa desde el punto de vista de la recuperación de calor de todo el proceso [1]. Una vez condensado, la re-evaporación del bio-oil presenta dificultades, ya que es muy reactivo y causa el ensuciamiento de las cañerías y equipos.

Por estas razones, una mejor alternativa es un proceso integrado: pirólisis rápida/craqueo catalítico, donde los vapores de la pirólisis no son condensados sino que se alimentan directamente a un reactor catalítico para ser transformados en hidrocarburos desoxigenados. La mayor parte de los compuestos orgánicos oxigenados se genera en fase gas, durante la pirólisis de lignina en un reactor a una temperatura de aproximadamente 500 °C [1, 65].

El oxígeno se elimina como agua, CO<sub>2</sub> o CO. En este caso, los catalizadores para la desoxigenación no se limitan a aquellos que se utilizan típicamente para hidrotratamiento a alta presión o craqueo catalítico de hidrocarburos (FCC), que fueron diseñados para tratar moléculas diferentes de las obtenidas por pirólisis de biomasa.

Como en el caso de hidrotratamiento, los trabajos reportados fueron realizados principalmente con compuestos modelo de bio-oil. Diversos catalizadores ácidos, tales como zeolitas o sílice-alúmina, fueron usados en presencia y ausencia de H<sub>2</sub> [66-69].

Las zeolitas HZSM-5 son activas a través de sus sitios ácidos los cuales, mediante un mecanismo ión carbonio, promueven desoxigenación, descarboxilación y descarbonilación de los constituyentes del bio-oil, así como también craqueo, oligomerización, alquilación, isomerización y aromatización. Como consecuencia del proceso catalítico, también se obtuvieron coque y *tars* (compuestos orgánicos volátiles) como subproductos indeseados [69].

En el trabajo de Adjave y Bakhshi [66, 67], la desoxigenación de bio-oil fue

estudiada comparando zeolitas ácidas (HZSM-5, H-mordenita y H-Y), zeolita no ácida (silicalita) y catalizador amorfo (sílica-alúmina). El desempeño de estos catalizadores se midió en términos de producción de fracción orgánica destilable, formación de hidrocarburos (alifáticos y aromáticos), de coque, *chars* y *tars*. La zeolita HZSM-5 resultó ser el mejor catalizador en cuanto a mayor producción y selectividad hacia fracción orgánica destilable e hidrocarburos, y minimización de formación de coque. La sílice-alúmina condujo a la menor formación de char, y la H-Y condujo a la menor formación de *tar*. La acidez catalítica y tamaño de poro afectaron la producción y selectividad, así como la distribución de hidrocarburos [66, 67].

Williams y Horne [68] investigaron el efecto de la temperatura entre 400 y 550°C sobre la desoxigenación de bio-oil con HZSM-5 sin H<sub>2</sub>. Un aumento en la temperatura produce una disminución del rendimiento a desoxigenados y un mayor rendimiento a gases livianos, productos de craqueo. En conclusión, se vio que para lograr desoxigenación es necesario cierto nivel de craqueo pero que debe controlarse, ya que si se hace muy alto, se produce degradación del bio-oil a gases livianos y carbón.

Asimismo, Gayubo y col. [70, 71] estudiaron la zeolita HZSM-5 utilizando diferentes compuestos modelos de bio-oil, como por ejemplo: propanol, butanol, acetaldehído, acetona, butanona, ácido acético, 4-metilciclohexanol, ciclopentanona, 2-metilciclopentanona, metoxibenzeno, etoxibenzeno, fenol y metoxifenol, 2-metoxi-4-(2-propenil)fenol. Estas sustancias representaron los grupos ácido, éster, alcohol, aldehído y cetona, éter y compuestos fenólicos. **La zeolita H ZSM-5 no fue capaz de desoxigenar compuestos fenólicos ni aldehídos**, por lo que los autores proponen una separación de estos compuestos previo a la etapa de purificación.

La disponibilidad de sitios ácidos es importante ya que permiten la transferencia de hidrógeno, pero también son los responsables de las reacciones de formación de coque. La formación de depósitos carbonosos se da principalmente por reacciones de polimerización y policondensación, produciendo el bloqueo de los poros [70, 71]. La gran ventaja del tratamiento con zeolitas es que no requiere hidrógeno. Sin embargo, se

produce desactivación muy rápidamente y presentan muy baja conversión de fenólicos.

**Los compuestos aromáticos oxigenados representan una fracción muy importante del bio-oil y hasta el momento son escasos los resultados reportados sobre la desoxigenación exitosa de estos compuestos. Esto se debe principalmente a dos razones: 1) se usa un alto consumo de  $H_2$  a altas presiones, 2) en condiciones de bajo consumo de  $H_2$  (con catalizadores ácidos) no se logra desoxigenar los compuestos fenólicos.**

Para lograr la remoción del átomo de oxígeno de los compuestos oxigenados, debe ocurrir la ruptura de enlace C-O. La Tabla 1.6 muestra las fuerzas de algunos enlaces C-O. La fuerza de este enlace unido a un anillo aromático en fenoles (Ar-OH) o en éteres arílicos (Ar-OR,) es alrededor de  $83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  mayor que el unido a un C alifático en alcoholes (R-OH) o éteres alifáticos (R-OR), respectivamente. Es decir, la ruptura de C-O unido a fenólicos o éteres arílicos es mucho más difícil que los C-O en alcoholes o éter alifáticos. La remoción del oxígeno de compuestos fenólicos será más fácil si existe primero una hidrogenación del anillo aromático, convirtiendo el enlace Ar-O en uno R-O. Esto indica que la ruta hidrogenación-desoxigenación es preferible en este tipo de compuestos que la desoxigenación directa, de modo de tener buena actividad [72].

La desoxigenación de alcoholes puede ocurrir por hidrogenólisis directa (catalizadores metálicos) o bien por deshidratación catalizada por sitios ácidos bajo condiciones más suaves. Resultados recientes han demostrado que la función ácida promueve en gran medida la actividad desoxigenante de los catalizadores metálicos [2].

**Tabla 1.6:** Energías de disociación [72]

<b>Enlace</b>	<b>Energía de disociación (<math>\text{kJ mol}^{-1}</math>)</b>
R-OR	339
R-OH	385
Ar-OR	422
Ar-OH	468

Hasta la actualidad se han desoxigenado compuestos modelo en presencia de  $H_2$  a presión atmosférica con catalizadores metálicos y bifuncionales metal-ácido.

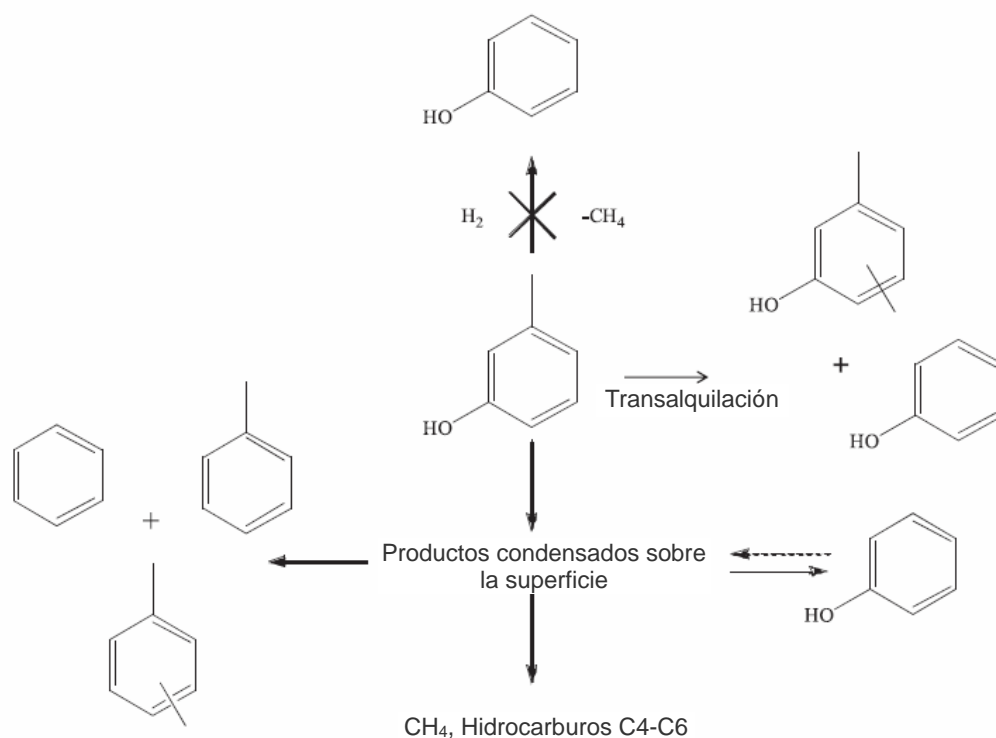
Se desoxigenó fenol con alta selectividad a benceno a presión atmosférica con el catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> [73]. Con un catalizador Fe/SiO<sub>2</sub> se estudió la desoxigenación de guaiacol [74].

Se usaron zeolita CsNaX y zeolita HZSM-5 modificada con Galio para desoxigenar benzaldehído en presencia de  $H_2$  a presión atmosférica, siendo benceno y tolueno los principales productos de la reacción [75, 76]. Peralta y col. [75] y Ausavasukhi y col. [76] demostraron que la incorporación de  $H_2$  a presión atmosférica en el caso de zeolitas tiene un efecto positivo sobre la estabilidad del sistema. El uso de un catalizador básico, como CsNaX, es una alternativa diferente a las reportadas mayormente en la literatura. La principal ventaja de este catalizador es el bajo consumo de hidrógeno comparado con los catalizadores metálicos usados a altas presiones. El mismo catalizador fue exitosamente usado para desoxigenar octanoato de metilo en He [43].

Por otro lado, Ausavasukhi y col. [77] informaron la utilización de zeolita beta modificada con galio para hidrodeshidrogenación de m-cresol. Estos autores propusieron el esquema mostrado en la Figura 1.11 para la desoxigenación de este compuesto. Obtuvieron fenol, tolueno, benceno y xileno como productos principales. Ellos plantean que aunque el fenol es el producto dominante a bajos tiempos de contacto, no es necesariamente un producto primario formado por hidrogenólisis directa de m-cresol. Si ese fuera el caso, el metano debería observarse en cantidades equimolares, lo que no ocurrió. Por lo tanto, la desalquilación directa sólo puede proporcionar una pequeña fracción del fenol obtenido. Proponen que el m-cresol se adsorbe fácilmente en la superficie del catalizador, formando un conjunto de especies condensadas oxigenadas que quedan sobre los sitios de la zeolita. Esos compuestos serían los precursores primarios para el fenol y los oxigenados pesados observados a la salida del reactor. También pueden ser hidrodeshidrogenados para producir aromáticos como benceno,



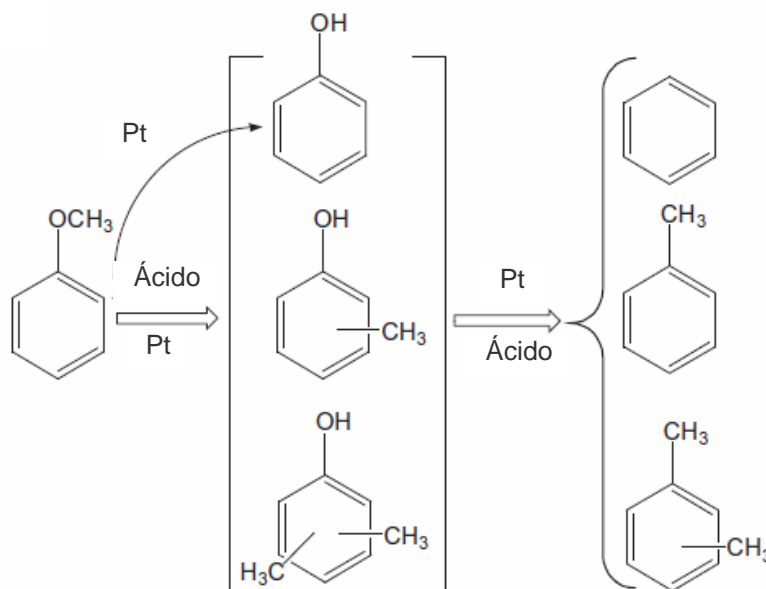
tolueno y xilenos e hidrocarburos livianos C2-C6. Además, las zeolitas ácidas son muy eficaces para catalizar la transalquilación de compuestos fenólicos y otros compuestos aromáticos oxigenados. Por lo tanto, se puede esperar que el grupo metilo de m-cresol se pueda transferir a otra molécula aromática en lugar de formar metano.



**Figura 1.11:** Posibles productos y vías de reacción de m-cresol sobre Ga/HBeta a 450°C propuesto por Ausavasukhi y col. [77]

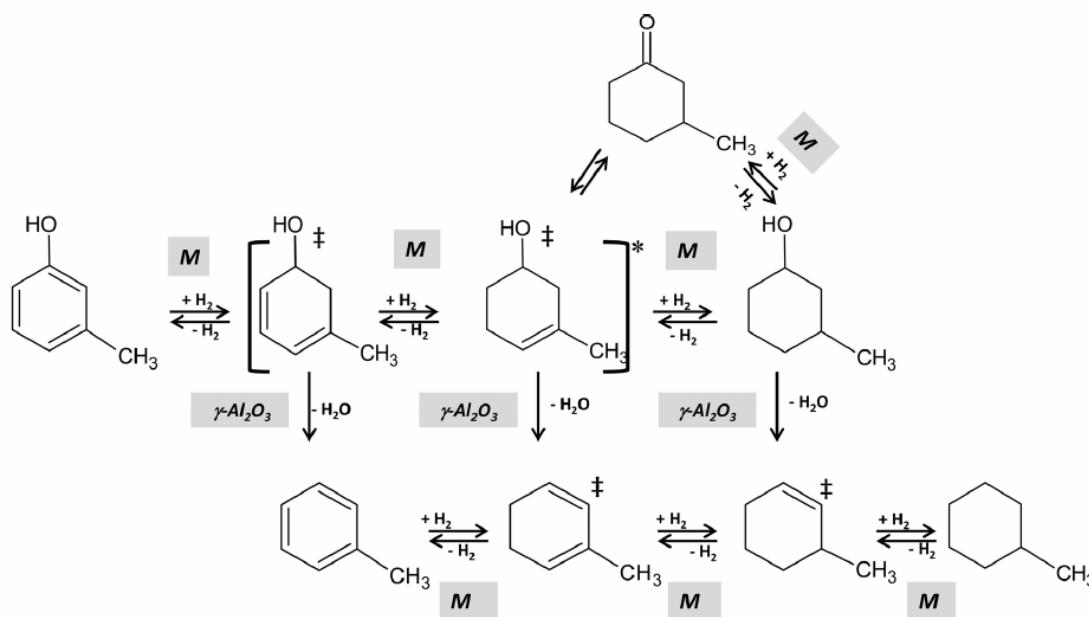
Por otro lado, la molécula de anisol fue desoxigenada a presión atmosférica con un catalizador bifuncional Pt/HBeta por Zhu y col. [78]. Los autores indicaron que la función ácida de la HBeta cataliza la reacción de transferencia de metilo (transalquilación), con altos rendimientos a fenol, cresoles y xilenos, como principales productos. La función de metal cataliza la desmetilación, hidrodeshidroxigenación, y la hidrogenación, obteniéndose fenol, benceno, y ciclohexano. En el catalizador bifuncional, tanto la transferencia de metilo y hidrodeshidroxigenación se logran a velocidades significativamente mayores que en los catalizadores monofuncionales, lo que conduce a la formación de benceno, tolueno, y xilenos con menor consumo de hidrógeno y una reducción significativa en las pérdidas de carbono, en comparación con

el metal solo. La Figura 1.12 muestra los principales caminos de reacción de desoxigenación de anisol formulados por estos autores.



**Figura 1.12:** Principales caminos de reacción para la desoxigenación de anisol propuestos por Zhu y col. [78].

Lobo y col. [79, 80] estudiaron la desoxigenación de m-cresol utilizando platino soportado sobre alúmina, a 260 °C y un  $W/F = 0,58 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} (\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$ , y propusieron una secuencia de reacción en la que el m-cresol se hidrogena sobre el metal, se deshidrata en los sitios ácidos de la alúmina y, finalmente, se deshidrogena en el metal. En este caso, el catalizador utilizado también es bifuncional, siendo el metal activo en la hidrogenación-deshidrogenación y reacciones de hidrogenólisis, y los sitios ácidos del soporte activos principalmente en la deshidratación y las reacciones hidrocraqueo. El mecanismo propuesto por estos autores se indica en la Figura 1.13.



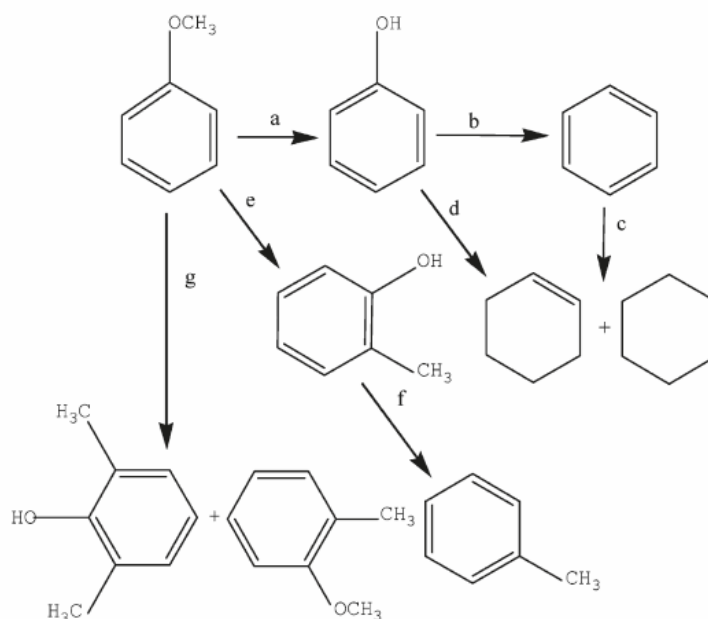
**Figura 1.13:** Esquema de reacción en fase de vapor de meta-cresol en catalizadores de Pt soportado en alúmina propuesto por Lobo y col. [79, 80]. Referencias: M: reacción que se da sobre el metal, \* especies esperadas en la superficie del catalizador, ‡ e isómeros.

Wan y col. [81] trabajaron con  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en comparación con otros catalizadores metálicos soportados en la conversión de m-cresol en fase líquida, y se encontró que el que contenía platino fue el más activo. El mismo catalizador fue estudiado en la desoxigenación de guaiacol, anisol, 4-metilanisol y ciclohexanona por Gates y col. pero a altas presiones de hidrógeno [82, 83].

Asimismo, catalizadores de  $\text{Ni}_2\text{P}$ ,  $\text{MoP}$  y  $\text{NiMoP}$  sobre sílice fueron empleados para la desoxigenación de anisol por Li y Wang [84]. El esquema de reacción propuesto por estos autores se indica en la Figura 1.14.

Los sitios ácidos en los fosfuros poseen tanto propiedades ácidas como metálicas. Ambos sitios metálicos ( $\text{Ni}^{\delta+}$  and  $\text{Mo}^{\delta+}$ ) y los grupo  $\text{PO-H}$  fueron activos en la desmetilación, hidrogenólisis e hidrogenación. Los sitios metálicos, en especial los de níquel, fueron mucho más activos que los grupos  $\text{PO-H}$ . La desventaja de estos catalizadores es que durante la reacción, el metal y el P se pueden transformar en óxidos y fosfato debido a la presencia de agua transformando los sitios Lewis en Brønsted,

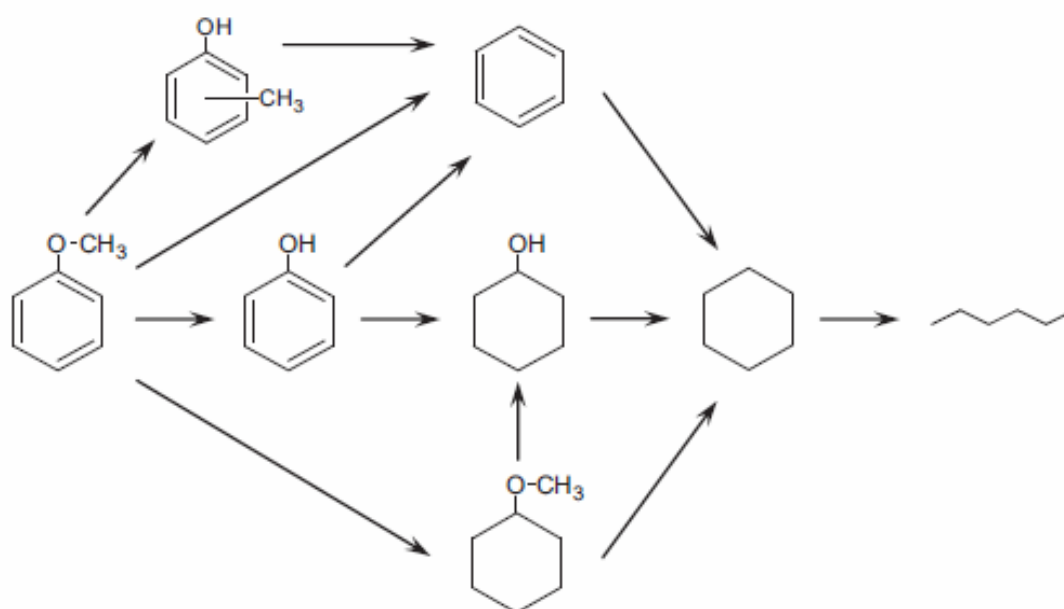
llevando a la desactivación del catalizador.



**Figura 1.14:** Esquema de reacción propuesto por Li y Wang [84] para la hidrodeshoxigenación de anisol sobre catalizadores de Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP soportados en SiO<sub>2</sub>. Referencias: (a) desmetilación, (b) y (f) hidrogenólisis (c) hidrogenación (d) hidrogenación-hidrogenólisis (e) y (g) transferencia de metilo.

Un trabajo muy reciente de Yang y col. [85] presentó una serie de catalizadores de Ni (20 %p/p) soportado en diversos materiales como la SBA-15, Al-SBA-15,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbón microporoso, TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub> con el fin de investigar la posible influencia de las interacciones de metal-soporte sobre la selectividad hacia productos aromáticos a partir de anisol. Las diferencias en la distribución de productos entre los catalizadores se atribuyen no sólo a las variaciones en la dispersión de la fase activa, sino también a la influencia de las propiedades del soporte. Estos autores establecieron que la acidez del soporte es muy relevante porque los sitios de ácidos fuertes pueden contribuir a la hidrogenólisis del anisol, mientras que los sitios metálicos hidrogenan compuestos intermedios para producir ciclohexano. El esquema presentado por estos autores (Figura 1.15) a partir de los resultados obtenido sugiere que la transformación de anisol en condiciones de hidrotatamiento se produce por una compleja red de reacciones. La formación de ciclohexano a baja temperatura y a altos W/F indica que la desoxigenación se lleva a cabo a través de la desmetilación anisol y posterior

hidrogenación. La existencia de estas transformaciones en cadena se fundamenta por la detección fenol como compuesto intermedio. Por otra parte, la hidrogenación directa de anisol sin desmetilación se puede deducir por la presencia de metoxiciclohexano. Por otro lado, la producción significativa de benceno señala la contribución de una vía de desmetilación diferente. La molécula de cresol es generada por sucesivas reacciones de transmetilación e hidrogenólisis. Obviamente, la hidrogenación del anillo aromático también es posible y puede conducir a la formación de ciclohexano. Posteriormente, la molécula de ciclohexano puede sufrir hidrogenólisis para producir n-hexano, como ha sido reportado para catalizadores de Rh e Ir [86].

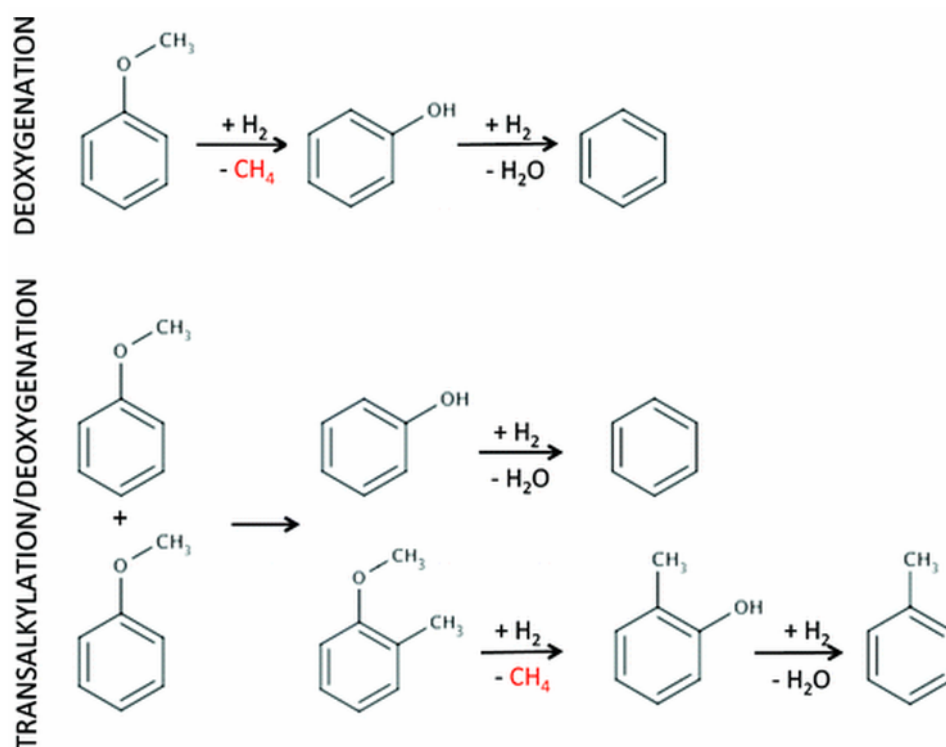


**Figura 1.15:** Posible rutas de reacción propuestas por Yang y col. [85] sobre catalizadores de Ni a 290-310 °C y 3 bar.

Dependiendo de la configuración de adsorción de la molécula sobre el sitio activo, se pueden seguir dos rutas principales en la conversión de anisol o cresol. Si la adsorción se produce a través del enlace oxígeno se podría favorecer la desoxigenación, mientras que la adsorción a través del enlace  $\pi$  conduce a la hidrogenación del anillo aromático [85].

Gonzalez-Borja y Resasco [87] estudiaron catalizadores de platino que resultaron activos en la desoxigenación de anisol. Encontraron que el sistema Pt-

Sn/nanofibras de carbono en monolito inonel, fue capaz de desoxigenar dicha molécula. La función ácida, no sólo es necesaria en el mecanismo de desoxigenación propuesto sino que además es activa en reacciones de transalquilación, de manera de minimizar las pérdidas de C. El esquema planteado por estos autores se muestra en la Figura 1.16.

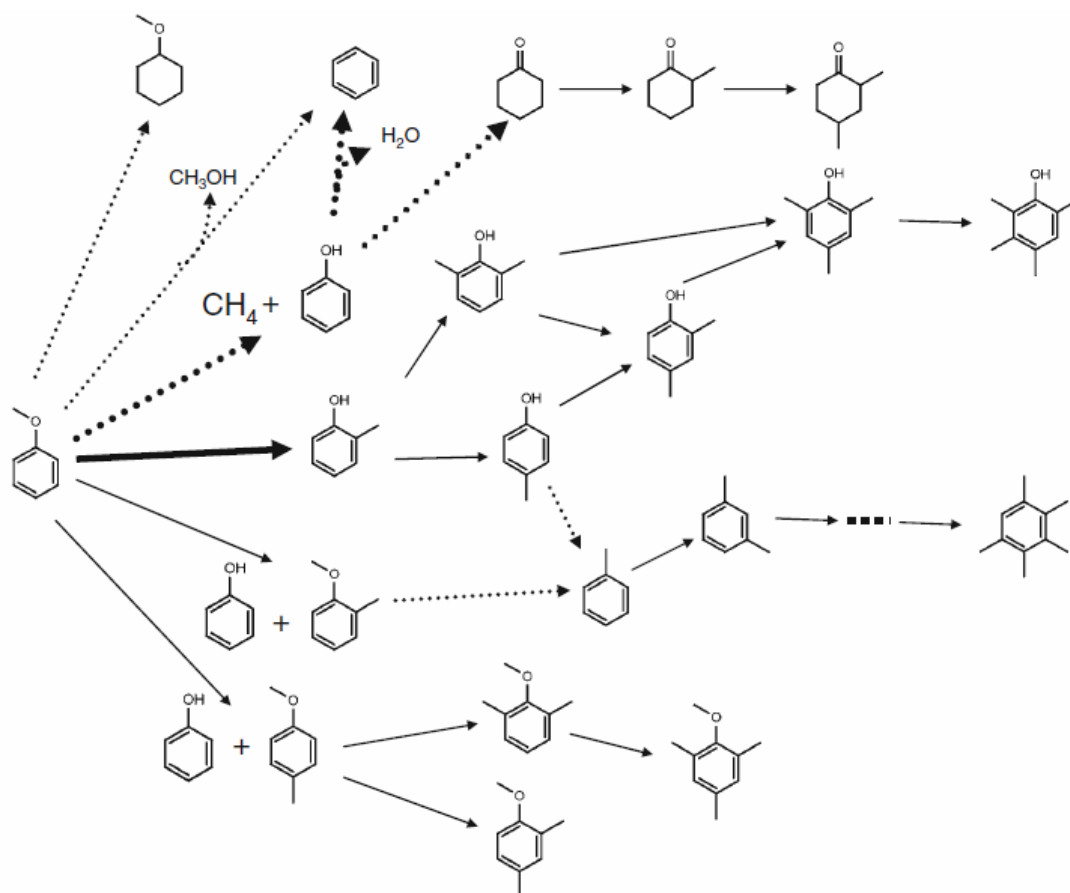


**Figura 1.16:** Etapas de reacción para desoxigenación de anisol con catalizadores de Pt/Sn/nanofibras de carbono/Inconel propuesto por Gonzalez-Borja y Resasco [87].

Estos autores sugieren que existen dos rutas posibles para la desoxigenación de anisol. Por un lado, la descomposición del grupo metoxi que forma fenol. Por otro lado, la transalquilación catalizada por sitios ácidos, en la que el grupo metilo del metoxi se transfiere a otra molécula aromática, es decir, dos moléculas de anisol pueden formar fenol y metilanol. La desoxigenación posterior de estos compuestos catalizada por el metal producirá benceno y tolueno, respectivamente.

Por otro lado, Runnebaum y col. [88] estudiaron la conversión de anisol en presencia de H<sub>2</sub> en un reactor de lecho fijo a 300 °C y 1,4 bar utilizando catalizadores de platino sobre alúmina. Detectaron reacciones de hidrogenólisis, craqueo y de transferencia del grupo metilo. Los diversos caminos posibles de reacción sugeridos por

estos autores se presentan en la Figura 1.17.



**Figura 1.17:** Esquema de reacción para la conversión de anisol catalizada por Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 300 °C y 1,4 bar de H<sub>2</sub> propuesto por Runnebaum y col. [88]. Referencias: (líneas continuas): reacciones de transferencia de metilo. (líneas de puntos): hidrogenación/hidrodeseoxigenación. (Flechas en negra muestran las reacciones que son cinéticamente más importantes).

**El diseño y formulación del catalizador a usar en la desoxigenación de bio-oil, debe tener en cuenta que además del bajo consumo de H<sub>2</sub> se busca, por un lado, evitar la formación de productos totalmente hidrogenados de escaso valor para ser usados como parte de un combustible y por otro, limitar la pérdida de C como CH<sub>4</sub>.**

Como se ha visto, el producto de pirólisis contiene cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres, alcoholes alifáticos y aromáticos, y éteres en cantidades significativas. La primera etapa en la investigación de potenciales catalizadores y procesos, es conveniente realizarla utilizando compuestos modelo, dado que aportan conocimientos fundamentales sobre los mecanismos de reacción y puede orientar en la

selección de catalizadores.

**Por lo tanto, el trabajo de tesis consiste en estudiar la desoxigenación de compuestos modelos de bio-oil a presión atmosférica con  $H_2$ , cuya principal ventaja es el bajo consumo de hidrógeno.**

Debido a que los compuestos fenólicos se encuentran entre los principales componentes del bio-oil y que, según la revisión bibliográfica realizada, son algunos de los más difíciles de desoxigenar, se resolvió comenzar por este tipo de compuestos. Inicialmente se seleccionaron como compuestos modelos a desoxigenar fenol, cresol y anisol.

El diseño racional de catalizadores efectivos para la hidrodeshidrogenación requiere avances en la comprensión fundamental de mecanismos, cinéticas y tipo de sitios requeridos para este tipo de reacciones. Hasta el momento, se han realizado muchos estudios con el objeto de dilucidar los mecanismos y las cinéticas de reacción utilizando compuestos modelos de bio-oil (compuestos fenólicos, furanos y ácidos carboxílicos). En los últimos años dichos estudios se han centrado en determinar las posibles rutas de reacción, en optimizar la selectividad, conversión y estabilidad de los catalizadores, mientras que la cinética y los tipos de sitios requeridos han recibido poca atención [2].

Los catalizadores se seleccionaron para activar las reacciones de deshidratación de alcoholes, descarboxilación de aldehídos y cetonas, y descarboxilación de ácidos.

En el caso de los catalizadores metálicos, se busca que puedan activar las reacciones de hidrogenólisis (de fenoles, por ejemplo) e hidrogenación (por ejemplo de  $C=O$  a  $C-OH$  para luego deshidratar el  $-OH$ ).

Los catalizadores bifuncionales metal-ácido, se formularon con el objetivo de tener actividad para el conjunto de las reacciones antes mencionadas en un único catalizador.

Los materiales mesoporosos son de interés en este sistema, debido al gran



tamaño que poseen algunos compuestos del bio-oil, y que no pueden penetrar en los poros de algunos materiales microporosos, como las zeolitas.

Para estudiar la desoxigenación de compuestos modelo se han reportado resultados tanto en reactores de flujo continuo como reactores “*batch*”. Sin embargo, para ser utilizado a escala industrial es preferible que el tratamiento de bio-oil se realice en reactores de flujo continuo [2]. La comparación de la información obtenida en reactores “*batch*” con la obtenida en reactores continuos implica un gran desafío. Por eso fue que en esta tesis se trabajó con un reactor de flujo continuo que opera a presión atmosférica.

### 1.3 REFERENCIAS

- [1] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysis, and engineering, *Chem. Rev.*, 106 (2006) 4044-98.
- [2] H. Wang, J. Male, Y. Wang, Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 1047-70.
- [3] IEA International Energy Agency. Statistic Report [www.iea.org/statistics/statisticssearch/report/?country=WORLD&year=2011&product=Balances](http://www.iea.org/statistics/statisticssearch/report/?country=WORLD&year=2011&product=Balances), (2011).
- [4] IEA International Energy Agency. Statistic Report <http://www.iea.org/statistics/statisticssearch/report/?country=ARGENTINA&product=balances&year=2011>, (2011).
- [5] U.S. Energy Information Administration: Annual Energy Review <http://www.eia.gov/totalenergy/data/annual/pdf/aer.pdf>, (2011).
- [6] K. Jacobson, K.C. Maheria, A. Kumar Dalai, Bio-oil valorization: A review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 23 (2013) 91-106.
- [7] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst, *J. Catal.*, 247 (2007) 307-27.
- [8] L.R. Lynd, C.E. Wyman, T.U. Gerngross, Biocommodity engineering, *Biotechnol. Prog.*, 15 (1999) 777-93.
- [9] T. Dickerson, J. Soria, Catalytic Fast Pyrolysis: A Review, *Energies*, 6 (2013) 514-38.
- [10] D.C. Elliott, Historical developments in hydroprocessing bio-oils, *Energy Fuels*, 21 (2007) 1792-815.
- [11] E. Baker, D. Elliott, Catalytic upgrading of biomass pyrolysis oils, in: *Research in thermochemical biomass conversion*, Springer, 1988, 883-95.
- [12] F. Goudnaan, B. Van de Beld, F. Boerefijn, G. Bos, J. Naber, S. Van der Wal, J. Zeevalkink, Thermal efficiency of the HTU® process for biomass liquefaction, *Progress in thermochemical biomass conversion*, (2008) 1312-25.
- [13] A.V. Bridgwater, Catalysis in thermal biomass conversion, *Appl. Catal., A*, 116 (1994) 5-47.
- [14] O. Onay, Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor, *Fuel Process. Technol.*, 88 (2007) 523-31.
- [15] J. Piskorz, D. Scott, D. Radlein, E. Soltes, T. Milne, Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing, and Upgrading, in: *ACS Symposium Series*, 1988, 167-78.
- [16] Dynamotive Energy Systems Corporation [www.dynamotive.com](http://www.dynamotive.com), (2012).
- [17] Ensyn Technologies Inc. <http://www.ensyn.com/technology/overview/>, (2012).
- [18] Biomass Technology Group <http://www.btgworld.com/en/rtd/technologies/fast-pyrolysis>, (2012).
- [19] C. Amen-Chen, H. Pakdel, C. Roy, Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass: a review, *Bioresour. Technol.*, 79 (2001) 277-99.

- [20] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Appl. Catal., A*, 407 (2011) 1-19.
- [21] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, Y. Xu, Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Convers. Manag.*, 48 (2007) 87-92.
- [22] A. Shihadeh, S. Hochgreb, Impact of Biomass Pyrolysis Oil Process Conditions on Ignition Delay in Compression Ignition Engines, *Energy & Fuels*, 16 (2002) 552-61.
- [23] E.G. Baker, D.C. Elliott, Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Oils, in: A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (eds.) *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Springer Netherlands, 1988, 883-95.
- [24] W. Craig, E. Coxworth, Conversion of vegetable oils to conventional liquid fuel extenders, in: *Proc. Sixth Can. Bioenergy R&D Seminar, Richmond, Canada*, 1987, 407-11.
- [25] K. Sipilä, E. Kuoppala, L. Fagernäs, A. Oasmaa, Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils, *Biomass Bioenergy*, 14 (1998) 103-13.
- [26] S. Beis, Ö. Onay, Ö. Koçkar, Fixed-bed pyrolysis of safflower seed: influence of pyrolysis parameters on product yields and compositions, *Renewable Energy*, 26 (2002) 21-32.
- [27] D. Özçimen, F. Karaosmanoğlu, Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake, *Renew. Energ.*, 29 (2004) 779-87.
- [28] Y.-H.E. Sheu, R.G. Anthony, E.J. Soltes, Kinetic studies of upgrading pine pyrolytic oil by hydrotreatment, *Fuel Process. Technol.*, 19 (1988) 31-50.
- [29] F. Agblevor, S. Besler, Inorganic compounds in biomass feedstocks. 1. Effect on the quality of fast pyrolysis oils, *Energy Fuels*, 10 (1996) 293-98.
- [30] G.W. Huber, A. Corma, Synergies between Bio and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass, *Ang. Chem. Inter. Edition*, 46 (2007) 7184-201.
- [31] D. Chiaramonti, M. Bonini, E. Fratini, G. Tondi, K. Gartner, A. Bridgwater, H. Grimm, I. Soldaini, A. Webster, P. Baglioni, Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1: emulsion production, *Biomass Bioenergy*, 25 (2003) 85-99.
- [32] D. Chiaramonti, M. Bonini, E. Fratini, G. Tondi, K. Gartner, A. Bridgwater, H. Grimm, I. Soldaini, A. Webster, P. Baglioni, Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 2: tests in diesel engines, *Biomass Bioenergy*, 25 (2003) 101-11.
- [33] S. Czernik, R. French, C. Feik, E. Chornet, Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (2002) 4209-15.
- [34] L.a. Garcia, R. French, S. Czernik, E. Chornet, Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition, *Appl. Catal. A*, 201 (2000) 225-39.
- [35] K. Takanabe, K.-i. Aika, K. Seshan, L. Lefferts, Sustainable hydrogen from bio-oil—Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate, *J. Catal.*, 227 (2004) 101-08.
- [36] G. Fogassy, N. Thegarid, G. Toussaint, A.C. van Veen, Y. Schuurman, C. Mirodatos,

Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units, *Appl. Catal., B*, 96 (2010) 476-85.

[37] I. Graça, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, F. Ramôa Ribeiro, H.S. Cerqueira, M.B.B. de Almeida, Catalytic cracking in the presence of guaiacol, *Appl. Catal. B*, 101 (2011) 613-21.

[38] E. Furimsky, F.E. Massoth, Deactivation of hydroprocessing catalysts, *Catal. Today*, 52 (1999) 381-495.

[39] A.G. Gayubo, B. Valle, A.s.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, Olefin Production by Catalytic Transformation of Crude Bio-Oil in a Two-Step Process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2009) 123-31.

[40] M. Bertero, G. de la Puente, U. Sedran, Effect of Pyrolysis Temperature and Thermal Conditioning on the Coke-Forming Potential of Bio-oils, *Energy Fuels*, 25 (2011) 1267-75.

[41] S.T. Srinivas, A.K. Dalai, N.N. Bakhshi, Thermal and catalytic upgrading of a biomass-derived oil in a dual reaction system, *Can. J. Chem. Eng.*, 78 (2000) 343-54.

[42] M. Ferrari, S. Bosmans, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature, *Catal. Today*, 65 (2001) 257-64.

[43] M.A. Vannice, D. Poondi, The effect of metal-support interactions on the hydrogenation of benzaldehyde and benzyl alcohol, *J. Catal.*, 169 (1997) 166-75.

[44] Y. Romero, F. Richard, Y. Renème, S. Brunet, Hydrodeoxygenation of benzofuran and its oxygenated derivatives (2, 3-dihydrobenzofuran and 2-ethylphenol) over NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Appl. Catal., A*, 353 (2009) 46-53.

[45] P. Grange, E. Laurent, R. Maggi, A. Centeno, B. Delmon, Hydrotreatment of pyrolysis oils from biomass: reactivity of the various categories of oxygenated compounds and preliminary techno-economical study, *Catal. Today*, 29 (1996) 297-301.

[46] D.C. Elliott, T.R. Hart, G.G. Neuenschwander, L.J. Rotness, A.H. Zacher, Catalytic hydroprocessing of biomass fast pyrolysis bio-oil to produce hydrocarbon products, *Environ. Progress. Sustain. Energy*, 28 (2009) 441-49.

[47] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Afanasiev, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO selectivity and activity, *Appl. Catal., B*, 101 (2011) 239-45.

[48] W. Wang, Y. Yang, H. Luo, T. Hu, W. Liu, Amorphous Co–Mo–B catalyst with high activity for the hydrodeoxygenation of bio-oil, *Catal. Commun.*, 12 (2011) 436-40.

[49] E.O. Odebunmi, D.F. Ollis, Catalytic hydrodeoxygenation: I. Conversions of o-, p-, and m-cresols, *J. Catal.*, 80 (1983) 56-64.

[50] R. Kallury, T. Tidwell, D. Boocock, D. Chow, High temperature catalytic hydrogenolysis and alkylation of anisole and phenol, *Can. J. Chem.*, 62 (1984) 2540-45.

[51] C.R. Lee, J.S. Yoon, Y.-W. Suh, J.-W. Choi, J.-M. Ha, D.J. Suh, Y.-K. Park, Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol, *Catal. Commun.*, 17 (2012) 54-58.

[52] B. Yoosuk, D. Tumnantong, P. Prasassarakich, Amorphous unsupported Ni–Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation,

*Fuel*, 91 (2012) 246-52.

[53] B. Yoosuk, D. Tumnantong, P. Prasassarakich, Unsupported MoS<sub>2</sub> and CoMoS<sub>2</sub> catalysts for hydrodeoxygenation of phenol, *Chem. Eng. Sci.*, 79 (2012) 1-7.

[54] Y. Romero, F. Richard, S. Brunet, Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a model compound of bio-crude over sulfided Mo-based catalysts: Promoting effect and reaction mechanism, *Appl. Catal., B*, 98 (2010) 213-23.

[55] V.N. Bui, D. Laurenti, P. Delichère, C. Geantet, Hydrodeoxygenation of guaiacol: Part II: Support effect for CoMoS catalysts on HDO activity and selectivity, *Appl. Catal., B*, 101 (2011) 246-55.

[56] M. Bejblová, P. Zámotný, L. Červený, J. Čejka, Hydrodeoxygenation of benzophenone on Pd catalysts, *Appl. Catal., A*, 296 (2005) 169-75.

[57] A. Gutierrez, R. Kaila, M. Honkela, R. Slioor, A. Krause, Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts, *Catal. Today*, 147 (2009) 239-46.

[58] C.A. Fisk, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck, S.A. Lewis, Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen, *Appl. Catal. A*, 358 (2009) 150-56.

[59] W. Baldauf, U. Balfanz, M. Rupp, Upgrading of flash pyrolysis oil and utilization in refineries, *Biomass Bioenergy*, 7 (1994) 237-44.

[60] O. Weisser, S. Landa, Sulphide Catalysts, *Their Properties and Applications*, (1973) 268.

[61] E. Laurent, B. Delmon, Influence of water in the deactivation of a sulfided NiMoγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during hydrodeoxygenation, *J. Catal.*, 146 (1994) 281-91.

[62] C.V. Loricera, B. Pawelec, A. Infantes-Molina, M.C. Álvarez-Galván, R. Huirache-Acuña, R. Nava, J.L.G. Fierro, Hydrogenolysis of anisole over mesoporous sulfided CoMoW/SBA-15(16) catalysts, *Catal. Today*, 172 (2011) 103-10.

[63] R. Abu-Reziq, D. Avnir, J. Blum, Catalytic hydrogenolysis of aromatic ketones by a sol-gel entrapped combined Pd-[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> catalyst, *J. Molec. Catal. A*, 187 (2002) 277-81.

[64] I. Simakova, O. Simakova, P. Mäki-Arvela, A. Simakov, M. Estrada, D.Y. Murzin, Deoxygenation of palmitic and stearic acid over supported Pd catalysts: effect of metal dispersion, *Appl. Catal., A*, 355 (2009) 100-08.

[65] R. Olcese, M. Bettahar, D. Petitjean, B. Malaman, F. Giovanella, A. Dufour, Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal., B*, 115 (2012) 63-73.

[66] J. Adjaye, N. Bakhshi, Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts, *Fuel Process. Technol.*, 45 (1995) 161-83.

[67] J. Adjaye, N. Bakhshi, Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst performance and reaction pathways, *Fuel Process. Technol.*, 45 (1995) 185-202.

[68] P.T. Williams, P.A. Horne, The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils, *Fuel*, 74 (1995) 1839-51.

[69] S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, M. Gallo, Catalytic upgrading of pyrolytic oils

over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading–regenerating cycles, *Fuel*, 80 (2001) 17-26.

[70] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, J. Bilbao, Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 2610-18.

[71] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao, Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. II. Aldehydes, ketones, and acids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 2619-26.

[72] E. Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation, *Appl. Catal., A*, 199 (2000) 147-90.

[73] E.-J. Shin, M.A. Keane, Gas-phase hydrogenation/hydrogenolysis of phenol over supported nickel catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 883-92.

[74] R. Olcese, M. Bettahar, D. Petitjean, B. Malaman, F. Giovanella, A. Dufour, Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. B*, 115 (2012) 63-73.

[75] M.A. Peralta, T. Sooknoi, T. Danuthai, D.E. Resasco, Deoxygenation of benzaldehyde over CsNaX zeolites, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 312 (2009) 78-86.

[76] A. Ausavasukhi, T. Sooknoi, D.E. Resasco, Catalytic deoxygenation of benzaldehyde over gallium-modified ZSM-5 zeolite, *J. Catal.*, 268 (2009) 68-78.

[77] A. Ausavasukhi, Y. Huang, A.T. To, T. Sooknoi, D.E. Resasco, Hydrodeoxygenation of m-cresol over gallium-modified beta zeolite catalysts, *J. Catal.*, 290 (2012) 90-100.

[78] X. Zhu, L.L. Lobban, R.G. Mallinson, D.E. Resasco, Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst, *J. Catal.*, 281 (2011) 21-29.

[79] P.T.M. Do, A.J. Foster, J. Chen, R.F. Lobo, Bimetallic effects in the hydrodeoxygenation of meta-cresol on gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt-Ni and Pt-Co catalysts, *Green Chemistry*, 14 (2012) 1388-97.

[80] A.J. Foster, P.T. Do, R.F. Lobo, The synergy of the support acid function and the metal function in the catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol, *Top. Catal.*, 55 (2012) 118-28.

[81] H. Wan, R.V. Chaudhari, B. Subramaniam, Catalytic Hydroprocessing of p-Cresol: Metal, Solvent and Mass-Transfer Effects, *Top. Catal.*, 55 (2012) 129-39.

[82] R.C. Runnebaum, T. Nimmanwudipong, D.E. Block, B.C. Gates, Catalytic conversion of compounds representative of lignin-derived bio-oils: a reaction network for guaiacol, anisole, 4-methylanisole, and cyclohexanone conversion catalysed by Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Catal. Sci. Technol.*, 2 (2012) 113-18.

[83] T. Nimmanwudipong, R.C. Runnebaum, D.E. Block, B.C. Gates, Catalytic reactions of Guaiacol: Reaction Network and Evidence of Oxygen Removal in reactions with Hydrogen, *Catal. Lett.*, 141 (2011) 779-83.

[84] K. Li, R. Wang, J. Chen, Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP Catalysts, *Energy Fuels*, 25 (2011) 854-63.

[85] Y. Yang, C. Ochoa-Hernández, V.A. de la Peña O'Shea, P. Pizarro, J.M. Coronado, D.P. Serrano, Effect of metal–support interaction on the selective hydrodeoxygenation

- of anisole to aromatics over Ni-based catalysts, *Appl. Catal., B*, 145 (2014) 91-100.
- [86] G. Rodríguez-Gattorno, L.O. Alemán-Vázquez, X. Angeles-Franco, J.L. Cano-Domínguez, R. Villagómez-Ibarra, Cyclohexane ring opening on alumina-supported Rh and Ir nanoparticles, *Energy Fuels*, 21 (2007) 1122-26.
- [87] M.Á. González-Borja, D.E. Resasco, Anisole and Guaiacol Hydrodeoxygenation over Monolithic Pt–Sn Catalysts, *Energy Fuels*, 25 (2011) 4155-62.
- [88] R.C. Runnebaum, R.J. Lobo-Lapidus, T. Nimmanwudipong, D.E. Block, B.C. Gates, Conversion of anisole catalyzed by platinum supported on alumina: The reaction network, *Energy Fuels*, 25 (2011) 4776-85.





# CAPÍTULO II

## Experimental



## 2.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen los métodos de preparación de los catalizadores, la evaluación de los mismos en reacción, y las técnicas empleadas en su caracterización. También se presentan los métodos empleados para analizar las muestras durante y luego de las evaluaciones catalíticas.

Dada la costumbre de nombrar las técnicas por sus siglas en inglés, y a fin de homogeneizar su nomenclatura, en esta tesis se usarán para todas las técnicas la abreviación en dicho idioma.

Los catalizadores frescos o usados en reacción, se caracterizaron por fisisorción de  $N_2$ , difracción de rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivo (ICP-OES), reducción a temperatura programada (TPR), oxidación a temperatura programada (TPO), desorción a temperatura programada (TPD) de piridina, quimisorción dinámica de CO y quimisorción estanca de hidrógeno.

Todos los catalizadores fueron evaluados catalíticamente en reactor continuo de lecho fijo. Los productos de reacción se identificaron y cuantificaron por cromatografía gaseosa (GC) y cromatografía gaseosa acoplada a espectroscopía de masas (GC-MS).

## 2.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se trabajó con catalizadores metálicos soportados, combinando diferentes metales como platino, paladio, níquel y hierro, y soportes, tales como  $SiO_2$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ , carbón activado y zeolitas Beta modificada con sodio o lantano.

A continuación se describen las metodologías de preparación de soportes y catalizadores utilizadas en esta tesis.

## 2.2.1 Preparación de los soportes

### 2.2.1.1 *Gamma-alúmina*

La gamma-alúmina (*CK-300, Ketjen*), se calcinó a 500 °C durante 1 h, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min<sup>-1</sup>, con el objetivo de desorber posibles impurezas. Este material se designó como “ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”

### 2.2.1.2 *Sílices*

La sílice, provista por *Applied Science Laboratories, Inc* se sometió a un proceso de calcinación con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min<sup>-1</sup> hasta 500 °C donde se mantuvo 1 h, para desorber posibles impurezas. Este material fue designado como “SiO<sub>2</sub>”.

Adicionalmente, se utilizó como soporte SiO<sub>2</sub> neutra marca *Alfa Aesar*, etiquetado como “SiO<sub>2</sub>N”, para ser comparado con el soporte de SiO<sub>2</sub>. El mismo fue sometido al mismo tratamiento antes de ser impregnado.

### 2.2.1.3 *Zeolita Beta protónica (HB)*

La zeolita beta en su forma protónica, tal como fue provista por *UOP*, con una relación Si/Al=15, se calcinó a 550 °C durante 2 h, a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min<sup>-1</sup>. Este material se designó como “HB”.

### 2.2.1.4 *Zeolita Beta intercambiada con lantano*

La zeolita HB se intercambió con una solución acuosa de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,58 M, durante 6 h en reflujo a 90 °C. A continuación, se filtró y se secó a 100 °C, y finalmente se calcinó a 550 °C. Este material se usó para un segundo intercambio iónico con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,5 M durante 6 h en reflujo a 90 °C, secado y calcinación a 550 °C. Este soporte se designa como “LCHB”. Un procedimiento similar se siguió para preparar otro catalizador, “LCLB”, realizando el segundo intercambio con La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [1].

Los productos químicos utilizados para el intercambio iónico fueron  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*Merck*) y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (*Anedra*).

El objetivo del intercambio iónico con lantano fue obtener zeolitas de propiedades texturales similares a la HB original de partida pero con distinta acidez dependiendo del grado de intercambio.

#### **2.2.1.5 Zeolita Beta intercambiada con sodio (NaB)**

La zeolita HB original se intercambió con una solución de NaOH (*Ciccarelli*) 0,25 M durante 6 h en reflujo a 90 °C, se filtró y se secó a 100 °C. Por último se calcinó a 550 °C. Este soporte se designa como “NaB”.

Es importante aclarar que los tratamientos con NaOH generalmente se emplean para modificar los tamaños de macroporos [2]. Sin embargo, si el tratamiento utilizado es muy débil es posible intercambiar los protones de la zeolita, con el objeto de modificar la acidez sin producir cambios texturales.

#### **2.2.1.6 Zeolita Beta sódica protónica (NaHB)**

La zeolita NaB se intercambió con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  con el fin de obtener la forma protónica y comparar con la forma sódica, para determinar si se produjeron cambios texturales en la zeolita durante el tratamiento con la solución de NaOH. Este soporte se rotuló “NaHB”.

#### **2.2.1.7 Alfa-alúmina**

La alúmina tipo alfa utilizada fue provista por *Applied Science Laboratories, Inc.* Se calcinó a 500 °C durante 1 h, a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ °C}/\text{min}^{-1}$ , con el objetivo de desorber posibles impurezas. Este material se designó como “ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ”.

### **2.2.1.8 Carbón activado**

El C activado empleado como soporte fue del tipo GA160 marca *Carbonac*, granular de origen vegetal. Fue previamente purificado mediante tratamientos con distintos ácidos y reducción con H<sub>2</sub> de modo de eliminar los grupos funcionales y fundamentalmente el azufre [3].

## **2.2.2 Preparación de catalizadores de metal soportado**

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda utilizando soluciones acuosas de los precursores sobre los diferentes soportes.

La suspensión del soporte en la solución de precursor se agitó en agitador magnético en plato calefaccionado con control de agitación y temperatura hasta completa evaporación del líquido. Luego, se llevó a estufa a 120 °C durante 12 h. El polvo así obtenido fue sometido a un proceso de molienda manual en mortero y posterior calcinación en flujo de aire. La temperatura de calcinación dependió del tipo de precursor. Independientemente del valor final de temperatura, se siguió la siguiente secuencia: desde temperatura ambiente hasta la temperatura final con una velocidad de 10 °C.min<sup>-1</sup> para soportes no zeolíticos y 1,5 °C para las diferentes zeolitas, manteniendo el valor final durante 2 h. Luego se dejó enfriar a temperatura ambiente, siempre en flujo de aire. El control de temperatura se realizó mediante un controlador electrónico. Luego de la calcinación el polvo se sometió nuevamente a una molienda manual. Finalmente, los catalizadores se almacenaron en recipientes de plástico con tapa a presión.

### **2.2.2.1 Catalizadores soportados de platino**

Los catalizadores de platino fueron preparados por impregnación húmeda a partir de una solución de 4,6 g.l<sup>-1</sup> de Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*Alfa Aesar*). Los soportes empleados fueron  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>N y diferentes zeolitas Beta modificadas con lantano y sodio. Las calcinaciones se realizaron típicamente a 300, 350 o 500 °C.

### **2.2.2.2 *Catalizadores soportados de paladio***

Para los catalizadores de paladio el precursor usado fue  $\text{PdCl}_2$  (*Alfa Aesar*) disuelto en agua ácida (solución acuosa de HCl al 0,01%). La concentración de paladio en la solución fue de  $10,0 \text{ g.l}^{-1}$ . Los soportes empleados fueron  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y C activado. Estos catalizadores se calcinaron a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h.

### **2.2.2.3 *Catalizador soportado de hierro***

El catalizador de 15% de Fe sobre  $\text{SiO}_2$  se preparó mediante el método de impregnación húmeda con una solución  $7,4 \text{ g.l}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (*Alfa Aesar*). Estos catalizadores se calcinaron a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h.

### **2.2.2.4 *Catalizador soportado de níquel***

El precursor utilizado para generar el catalizador Ni/ $\text{SiO}_2$  fue  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Se utilizó una solución de  $38,0 \text{ g.l}^{-1}$ . La calcinación se efectuó a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h.

### 2.2.3 Resumen de catalizadores preparados

La Tabla 2.1 muestra los catalizadores utilizados, la denominación que se utilizará a lo largo de la tesis, el precursor usado, y temperatura de calcinación.

**Tabla 2.1:** Resumen de los catalizadores estudiados: Denominación, Precursor, y temperatura de calcinación empleados. Los porcentaje de metal están en %p/p.

Catalizador	Denominación	Precursor	Temperatura calcinación (°C)
Pd(1,7%)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdCl <sub>2</sub>	350
Pd(1,7%)/SiO <sub>2</sub>	Pd(1,7)/SiO <sub>2</sub>	PdCl <sub>2</sub>	350
Pd(1%)/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd(1)/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdCl <sub>2</sub>	350
Pd(1%)/C	Pd(1)/C	PdCl <sub>2</sub>	350
Pt(1,7%)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
Pt(0,5%)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt(0,5)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
Pt(0,1%)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt(0,1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
Pt(0,05%)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt(0,05)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
Pt(1,7%)/ SiO <sub>2</sub>	Pt(1,7)/ SiO <sub>2</sub>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
Pt(0,5%)/SiO <sub>2</sub>	Pt(0,5)/SiO <sub>2</sub>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
Pt(0,1%)/SiO <sub>2</sub>	Pt(0,1)/SiO <sub>2</sub>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
Pt(0,05%)/SiO <sub>2</sub>	Pt(0,05)/SiO <sub>2</sub>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
Pt(1,7%)/ SiO <sub>2</sub> N	Pt(1,7)/ SiO <sub>2</sub> N	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	300
Pt(1,7%)/HB	Pt(1,7)/HB	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
Pt(1,7%)/ LCHB	Pt(1,7)/LCHB	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
Pt(1,7%)/ LCLB	Pt(1,7)/LCLB	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
Pt(1,7%)/NaB	Pt(1,7)/NaB	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
Pt(1,7%)/NaHB	Pt(1,7)/NaHB	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	350
Fe(15%)/SiO <sub>2</sub>	Fe(15)/SiO <sub>2</sub>	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	500
Ni(1,7%)/ SiO <sub>2</sub>	Ni(1,7)/ SiO <sub>2</sub>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500



## 2.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN

### 2.3.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>

La adsorción de gases se usa ampliamente para determinar el área superficial de un material finamente dividido o poroso.

Para medir el número de moléculas adsorbidas se utiliza un equipo que consta de dos cámaras separadas conectadas por una válvula. La primera cámara posee un volumen vacío conocido, y la segunda contiene la muestra. Para la adsorción de nitrógeno, la muestra debe ser enfriada a la temperatura del nitrógeno líquido de -196 °C. Para realizar las medidas se utiliza el siguiente procedimiento: 1. Ambas cámaras son evacuadas y luego aisladas entre sí. 2. La primera cámara se llena con una cierta presión de gas y se registra la presión. 3. Se abre la válvula entre la primera y la cámara de muestra, y se deja alcanzar la presión de equilibrio, la cual es registrada. 4. Pasos 2 y 3 se repiten, aumentando gradualmente la presión, hasta que la presión de la cámara de la muestra alcanza la presión de vapor de equilibrio del nitrógeno a -196 °C, que es 750 Torr. Cuando se utiliza un gas que no adsorbe a -196 °C como helio, la relación entre estas presiones será igual a la relación de volumen entre la primera y segunda cámara. El helio se utiliza para medir el volumen de la cámara de la muestra debido a que a -196 °C no se adsorbe en la superficie de la muestra. Cuando se completa el procedimiento con nitrógeno, la relación de las presiones será mayor por el volumen de gas adsorbido a la superficie. Este volumen adsorbido se registra para una serie de presiones de equilibrio y se representa en una isoterma de adsorción.

La forma más común de calcular el área superficial de un sólido, a partir de la isoterma de adsorción de gases, es hallar el valor de la monocapa usando la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [4] para describir la isoterma. Esta descripción se basa en el trabajo de Langmuir [5], pero con una extensión de la teoría más allá del modelo de monocapa, incluyendo la adsorción en multicapa. La superficie del sólido se

considera como una distribución de sitios de adsorción en equilibrio dinámico con el gas, donde la velocidad de condensación de las moléculas sobre sitios vacíos iguala la velocidad de evaporación de las moléculas de sitios ocupados.

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> se llevaron a cabo en un equipo Quantachrome Autosorb 1. Las muestras se desgasicaron en vacío durante 3 h y se pretrataron a 250-300 °C.

La ecuación BET, en su forma linealizada, viene dada por la expresión:

$$\frac{1}{v \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{c-1}{v_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad \text{II.1}$$

Donde:  $P$  = presión de equilibrio a la temperatura de adsorción

$P_0$  = Presión de saturación a la temperatura de adsorción

$v$  = volumen de gas adsorbido

$v_m$  = volumen de gas de la monocapa

$$c = \exp \left( \frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad \text{II.2}$$

Donde:  $E_1$  = Calor de adsorción de la primer capa

$E_L$  = Calor de adsorción de las capas sucesivas

Los datos experimentales se procesaron graficando  $\frac{1}{v \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]}$  vs  $\left( \frac{P}{P_0} \right)$  y realizando

una regresión lineal para determinar la ordenada al origen (A) y la pendiente de la recta

(B). Esto es válido para un rango de presiones relativas  $0,05 < \left( \frac{P}{P_0} \right) < 0,35$ , en el caso

de isothermas del tipo II y IV como la que se tiene para los sólidos estudiados. Con los

valores A y B pueden determinarse el volumen de monocapa  $v_m$  y la constante c de la ecuación BET de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$v_m = \frac{1}{A+B} \quad \text{II.3}$$

$$c = 1 + \frac{B}{A} \quad \text{II.4}$$

Donde:  $v_m$  volumen de monocapa en  $\text{cm}^3$  (STP)  $\text{g}^{-1}$ .

La superficie BET viene dada por: 
$$S_{BET} = \frac{v_m N s 10^{-18}}{V} \quad \text{II.5}$$

Donde:  $S_{BET}$  = superficie específica BET en  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$

N = número de Avogadro

s = sección transversal molécula adsorbato ( $0,162 \text{ nm}^2$  para el  $\text{N}_2$ )

V = volumen molar de adsorbato ( $22414 \text{ cm}^3$ )

Para distinguir entre microporos y superficie externa, se aplicó el método t-plot. Para calcular el espesor estadístico t de la capa adsorbida de  $\text{N}_2$  se empleó la Ecuación II.6 propuesta por Harkins y Jura [6]:

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P_0)}} \quad \text{II.6}$$

Donde: t = espesor estadístico, en Å.

En el t-plot se graficó t vs el volumen adsorbido y mediante una regresión lineal se obtuvieron el volumen de microporos ( $v_{plot}$ ) con la ordenada al origen y la superficie. Se utilizó el método de Barrett, Joyner, Halenda [7] para el cálculo de las distribuciones de tamaño de poro de isothermas experimentales usando el modelo de Kelvin de llenado de poros.

La ecuación de Kelvin describe cómo la presión de vapor de un líquido cambia con la curvatura de su superficie. Es un enfoque clásico con supuestos simples de formación de un film, que no tiene en cuenta la reducción en volumen de poros debido a la adsorción superficial, por lo tanto, no es aplicable para pequeños tamaños de poro.

El volumen de mesoporos fue determinado como la diferencia entre el volumen total de poros y el volumen de microporo.

### **2.3.2 Difracción de rayos X (XRD)**

Un cristal se caracteriza por una distribución regular del espaciado entre sus átomos, iones o moléculas constituyentes y la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los sólidos cristalinos, de acuerdo con las leyes ópticas, produce difracciones del haz incidente. Cada red cristalina presenta un patrón de difracción definitivo e inequívoco que es suficiente para su identificación.

En este trabajo de tesis se empleó un equipo Shimatzu modelo XD-D1, a 30 kV y 40 mA, con una fuente de  $\text{CuK}\alpha$  con una velocidad de barrido de  $1^\circ.\text{min}^{-1}$  y valores de  $2\theta$  de 5 a  $100^\circ$  para los soportes  $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y C, y de  $0,5^\circ.\text{min}^{-1}$  y 5 a  $55^\circ$  respectivamente para zeolitas.

El goniómetro es de tipo horizontal, de 180 nm de radio, mínimo incremento angular de 0,0025 y reproducibilidad de ángulo de  $\pm 0,002^\circ$ . El detector es del tipo contador de centelleo, centellador de NaI y fotomultiplicador de 9924B.

Estos análisis se realizaron para identificar diferentes fases volumétricas de los catalizadores y determinar los tamaños de los cristales de las especies que se han identificado. El tamaño de los cristalitas,  $L_c$ , se determinó por la ecuación II.7 de Scherrer [8]:

$$Lc = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{II.7}$$

donde  $\beta$  es el ancho del pico a la altura media (FWHM) en radianes,  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X según la fuente utilizada (en nuestro caso es 0,154 nm),  $\theta$  es el ángulo de Bragg, y K es la constante de Scherrer, es un factor de forma adimensional, con un valor próximo a la unidad. El factor de forma tiene un valor típico de aproximadamente 0,9 para partículas esféricas, pero varía con la forma real del cristalito.

El grado de cristalinidad de los catalizadores o soportes fue obtenido a través del software del equipo.

### 2.3.3 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Un espectro infrarrojo (IR) es la resultante de la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. Esta radiación corresponde a la región del espectro electromagnético entre 14300 y 400  $\text{cm}^{-1}$  expresado en números de onda ( $\nu$ ), siendo la zona de mayor interés el infrarrojo medio entre 4400 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas, a través de la determinación de la frecuencia de vibración (número de onda) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR.

Es una técnica sencilla, rápida y de una alta sensibilidad y además el costo de estos equipos es relativamente bajo. Permite analizar todo tipo de muestras, sólidas, líquidas y gaseosas. La principal desventaja es que para que la muestra debe poseer enlaces químicos. Por lo tanto los átomos y los iones monoatómicos no absorberán radiación IR. Tampoco pueden detectarse las moléculas diatómicas homonucleares, como  $\text{O}_2$  o  $\text{N}_2$ .

Los análisis de espectroscopía infrarroja de esta tesis se realizaron con un equipo marca Shimadzu IR Prestige-21, con interferómetro de Michelson (ángulo de incidencia de 30 °), sistema óptico simple, placa divisora del haz de KBr recubierta con Germanio, fuente de cerámica de alta energía y detector de alta sensibilidad piroeléctrico ( $\text{LiTaO}_3$ ).

Las muestras fueron diluidas con KBr (1:100) y pastilladas. Se prepararon discos de catalizador auto soportados, de 13 mm<sup>2</sup> de superficie y con masas que variaban entre 15 y 25 mg, de modo de lograr un espesor aproximadamente constante entre las diferentes muestras.

### ***Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier con adsorción de piridina (FTIR-Py)***

La quimisorción de piridina estudiada por espectroscopía infrarroja es una herramienta útil para detectar la presencia y naturaleza de sitios ácidos en un catalizador [9]. Es bien conocido que la piridina, por ser una molécula básica, puede interactuar a través del par de electrones desapareados del nitrógeno con los sitios ácidos, dando lugar a bandas características. Por eso, es comúnmente usada como molécula sonda para el estudio de sólidos ácidos [10-13] La información sobre el tipo y la fuerza de los sitios ácidos de Lewis o Brønsted se puede obtener a partir de la termodesorción de piridina.

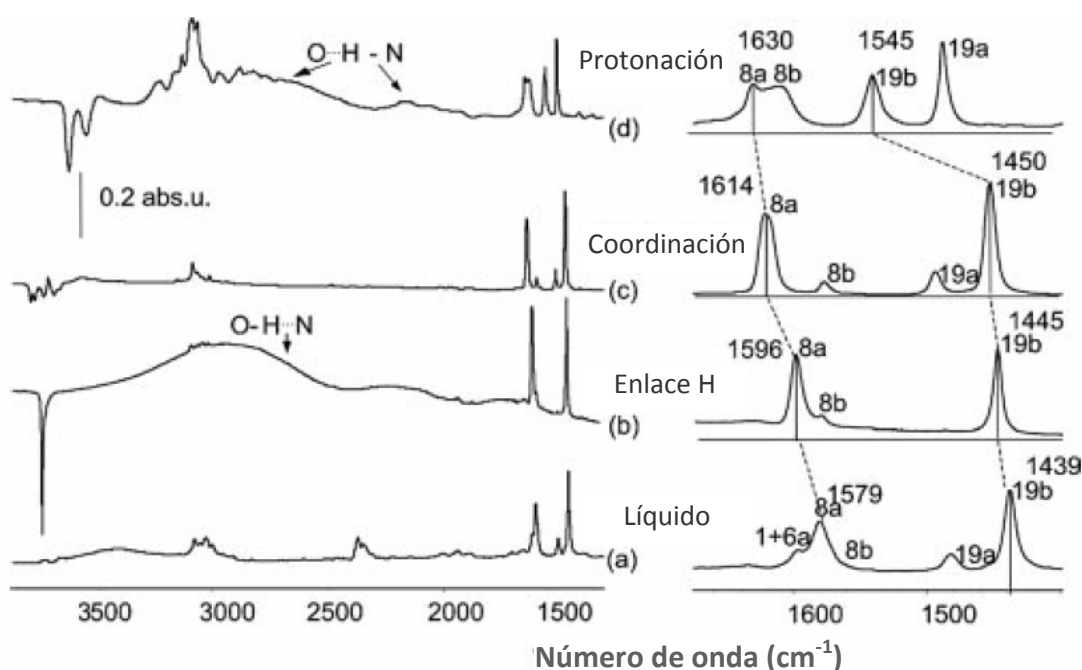
La piridina es una base muy fuerte, protonada en sitios ácidos Brønsted fuertes y coordinada fuertemente con sitios ácidos de Lewis. Con los sitios Brønsted débiles como el grupo silanol de la sílice, puede formar enlaces de hidrógeno. Se pueden observar tres tipos de complejos en la superficie de un óxido de: PyH<sup>+</sup>, PyL, y Py-HO (junto con piridina fisisorbida en estado pseudo-líquido). Los tres pueden ser identificados por la frecuencia de las bandas de vibración del anillo heteroaromático entre 1400 y 1700 cm<sup>-1</sup>. Las bandas asociadas a los distintos modos de vibración se muestran en la Tabla 2.2. Los modos 8a y 19b son muy sensibles a la coordinación en el átomo de nitrógeno y se utilizan para identificar y cuantificar los sitios. La variación de la señal 8a se utiliza para medir la fuerza de sitios ácidos de Lewis. La región espectral de la vibración νCH(D) no es utilizado a menudo, pero contiene información interesante. Tanto la frecuencia y la intensidad νCH(D) son sensibles al modo de adsorción y permiten distinguir entre enlaces H, especies protonadas y coordinadas (Figura 2.1). Se encontró que el estudio de los

modos de  $\nu(\text{CH})$  es más fiable que la de la 8a y 19b para distinguir enlaces de H de especies débilmente coordinadas [14].

**Tabla 2.2:** Frecuencias típicas ( $\text{cm}^{-1}$ ) de adsorción de piridina sobre sólidos ácidos\* [14]

	$\nu_{8a}(\text{CC})$	$\nu_{8b}(\text{CC})$	$\nu_{19a}(\text{CN})$	$\nu_{19b}(\text{CN})$
Gas	1584	1580	1483	1440
H	1595	1580	1490 (d)	1445
Lewis	1630-1600	1580 (d)	1490 (d)	1450
Brønsted	1640	1610	1490	1545

\*Los datos del gas se dan como referencia, (d) bandas muy débiles



**Figura 2.1:** Ejemplo de espectros de IR de piridina: (a) en fase líquida; (b) luego de la adsorción en sílice y evacuación a temperatura ambiente; (c) luego de la adsorción en alúmina y evacuación a  $100^\circ\text{C}$ ; (d) luego de la adsorción en zeolita HY y evacuación a  $200^\circ\text{C}$  [14].

La medición de los espectros de FTIR de adsorción de piridina de las muestras se realizó en un espectrómetro JASCO FT-IR 5300 equipado con un detector DTGS. El rango y la resolución de adquisición fueron  $4600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  y  $4\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Se preparó una pastilla autoportante para cada muestra ( $\sim 20\text{ mg}$  y de  $13\text{ mm}$  de diámetro), se colocó en una celda termostatazada con una ventana de  $\text{CaF}_2$  conectada a una línea de vacío, y se evacuó durante  $8\text{ h}$  a  $400^\circ\text{C}$ . El espectro background se registró por

primera vez después de enfriar la muestra a temperatura ambiente. Después, la pastilla se expuso a vapores de piridina (*Sintorgan*, 99% de pureza) hasta que el sistema se saturó a  $\sim 46$  mm de Hg a temperatura ambiente, el tiempo de contacto a esta presión fue de 12 h. El espectro de IR para cada muestra se obtuvo después de la desorción de piridina por evacuación durante 1 h a 200-350 °C. Todos los espectros se registraron a temperatura ambiente antes y después de la adsorción y desorción de piridina a cada temperatura. El espectro final se obtuvo restando el espectro background grabado previamente.

Las bandas características de piridina adsorbida que permiten cuantificar los sitios Brønsted y Lewis, son a  $1545\text{ cm}^{-1}$  (correspondiente al ion piridonio) y a  $1455\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Los coeficientes de absorción molar dados en la literatura se pueden utilizar para mediciones cuantitativas. Las bandas de interés deben ser integradas y el área multiplicada por el valor del coeficiente para determinar la cantidad de piridina en la superficie, y por lo tanto el número de sitios (que debe ser dividido por el peso de la muestra y el área de la pastilla para calcular el número de sitios por gramo). Los valores típicos usados son:  $\epsilon_{1545}(\text{pyH}^+) = 1,3\ \mu\text{mol}^{-1}\text{cm}$  para los sitios Brønsted y  $\epsilon_{1455}(\text{pyL}) = 1,5\text{-}2\ \mu\text{mol}^{-1}\text{cm}$ . Estos coeficientes de absorción se consideran válidos para un sólido dado, por lo tanto, los resultados obtenidos de esa manera se deben considerar como una primera aproximación [14].

### 2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica consiste en irradiar la muestra con un haz de electrones. Este haz pasa por una serie de colimadores que lo concentran. Luego una lente, capta los electrones y forma una primera imagen que es aumentada por una serie de lentes proyectores para finalmente hacerla visible en una pantalla fluorescente, que puede ser fotografiada.

Se empleó un equipo Joel 100 CX operando a 100 kV (perteneciente al Centro Regional de Investigaciones Básicas y Aplicadas de Bahía Blanca). La muestra es preparada colocándola sobre una rejilla de cobre y se la dispersa en un solvente inerte co-



mo etanol con ayuda de un ultrasonido. Finalmente se depositaron unas gotas sobre la rejilla y se dejó secar para luego observarla con el microscopio.

Para determinar el tamaño se midieron aproximadamente 100 partículas en las micrografías TEM. La media aritmética ( $D_L$ ), el promedio volumen-área ( $D_{VA}$ ) y el promedio volumen-peso ( $D_{VW}$ ) fueron calculados con las siguientes fórmulas:

$$D_L = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad \text{II.8}$$

$$D_{VA} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad \text{II.9}$$

$$D_{VW} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad \text{II.10}$$

Luego con los valores obtenidos de los recuentos se realizaron histogramas, donde se representan las frecuencias en que aparecen determinados valores de tamaños de partículas.

Con el valor de  $D_{va}$  es posible calcular la dispersión metálica a través de la siguiente ecuación:

$$Dispersión = \frac{C}{D_{VA}} \quad \text{II.11}$$

donde C es igual a 0,885 para Pd y 0,821 para Pt [15, 16].

### 2.3.5 Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X (XPS)

Esta técnica se basa en la capacidad de los electrones de los átomos de una muestra, de proyectarse fuera de la misma al ser irradiados con fotones de una energía superior a la de su energía de enlace (BE). La energía cinética con que son proyectados es igual al exceso de energía del fotón incidente respecto a la BE. La energía cinética ( $E_c$ ) que mide el detector será resultado de sustraer al 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 ( $\Phi_{Espec}$ ) y que se relaciona con el vacío residual, la eficacia de los lentes para colimar los electrones, y otros factores ( Ecuación II.12).

$$E_C = h\nu - BE - \Phi_{Espec} \quad \text{II.12}$$

Se utilizó un equipo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al modelo XR50 y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT).

Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV empleando una fuente AlK $\alpha$  (1486,6 eV) operada a 200 W. La presión durante la medida fue menor a  $2 \cdot 10^{-8}$  mbar.

Las muestras fueron molidas, prensadas, soportadas sobre portamuestra y sometidas a una reducción en H<sub>2</sub>/Ar (5%) durante 10 minutos a 300 °C. Luego fueron evacuadas durante 2 h, previo a las lecturas.

Los espectros fueron procesados utilizando un software específico denominado CasaXPS (Casa Software Ltd, UK). Las intensidades se estimaron mediante el cálculo de la integral de cada pico después de restar un “background” tipo Shirley y ajuste de la curva experimental con una combinación de curvas Gaussianas y Lorentzianas.

### 2.3.6 Espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivo (ICP-OES)

Mediante esta técnica puede determinarse la concentración de los diferentes metales en los catalizadores. Esta técnica requiere que las muestras se introduzcan en el equipo en forma líquida. Por lo tanto, previo a las mediciones se realizó un proceso de digestión ácida de las muestras utilizando ácido perclórico y ácido nítrico en caliente. Posteriormente, se realiza la dilución correspondiente para proceder a la medición. El equipo utilizado fue Perkin Elmer modelo Optima 2100 DV.

### 2.3.7 Reducción a temperatura programada (TPR)

Este análisis consiste en colocar una muestra del material a estudiar en un reactor de lecho fijo, a través del cual fluye una mezcla de H<sub>2</sub> diluido en Ar, mientras se aplica una rampa lineal de calentamiento. Los gases que circulan a través del material son analizados en un detector de termoconductividad (TCD) y por comparación con una línea de gas reductor de referencia (que no fluyen a través del material reducible) se determina cuánto gas reductor es consumido, lo que permite obtener información acerca de la cantidad la especie reducible existente en la muestra.

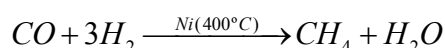
En este trabajo de tesis se empleó un equipo de reducción a temperatura programada marca Okhura TS 2002. Se trabajó en todos los casos empleando 100 mg de muestra de catalizador, una rampa de calentamiento de 10 °C.min<sup>-1</sup> y una mezcla de gas reductor al 5% de H<sub>2</sub> en Ar. Como detector se utiliza un TCD. Este tipo de análisis permite determinar, la temperatura a la cual las especies reducibles de la muestra han completado su reducción. Por otro lado se puede determinar si existen interacciones entre los metales presentes en el catalizador. Estas interacciones se reflejan en cambios en las temperaturas de reducción de los metales. La interacción puede darse entre los metales, o entre un metal y el soporte. Es posible determinar la existencia de especies segregadas, o en el caso de obtenerse perfiles muy anchos, se puede inferir que existen partículas de gran tamaño, o con diferentes interacciones con el soporte. La cuantificación del grado de reducción se determina en base al consumo de H<sub>2</sub>.

Para el caso del catalizador de Pd(1,7)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la muestra fue analizada en la Planta Piloto de Ingeniería Química de Bahía Blanca, donde el análisis puede comenzarse desde temperaturas subambiente. Las experiencias se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo ubicado en el interior de un horno vertical operable hasta 600 °C, conectado a un programador de temperatura (μ Data-Trak, modelo 73211), provisto de un serpentín de enfriamiento. El gas reductor consistió en una mezcla compuesta por un 5 % de H<sub>2</sub> en Ar. El caudal se ajustó con un controlador electrónico de flujo másico (Matheson,

modelo 8240). Todos los gases empleados fueron de calidad certificada (AGA o Matheson, 99,99 % de pureza), deshumidificados a través de lechos de tamiz molecular 13X. La variación de la concentración de H<sub>2</sub> fue sensada por un detector de conductividad térmica (Gow-Mac, modelo 10-952). El agua generada durante las experiencias de TPR fue eliminada haciendo circular el gas efluente del reactor a través de un lecho de tamiz molecular 13X. La temperatura de la muestra y la diferencia de conductividad térmica fueron registradas simultáneamente obteniendo así perfiles de consumos de H<sub>2</sub> en función de la temperatura.

### 2.3.8 Quimisorción dinámica de CO

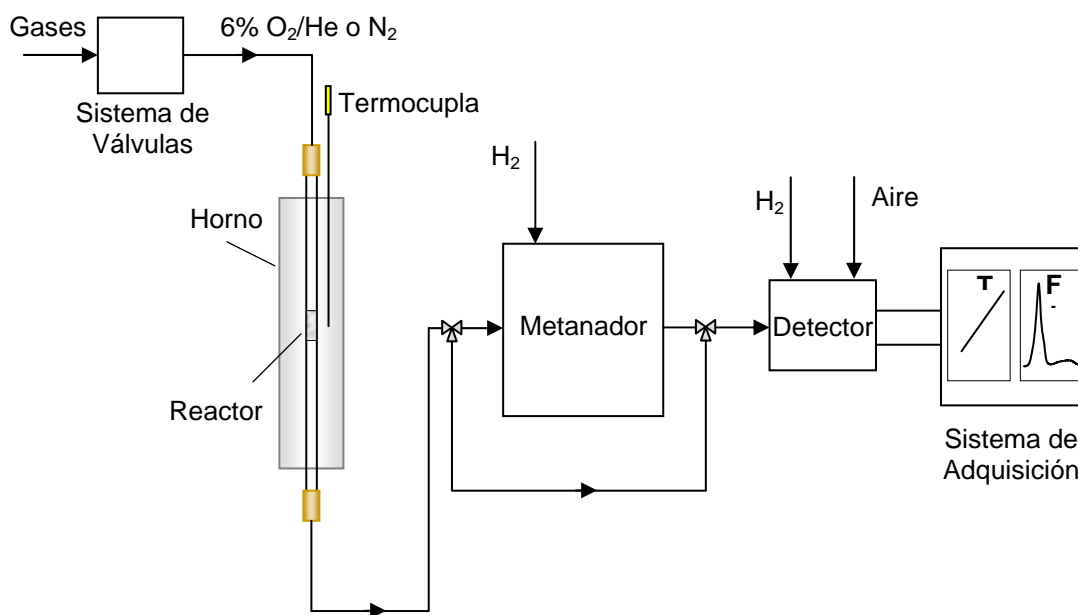
Esta técnica se basa en la capacidad que tienen los metales de quimisorber el CO. Las experiencias se realizan en un reactor de lecho fijo tubular de cuarzo de 6 mm de diámetro. Se carga una cantidad de catalizador suficiente como para que se quimisorban al menos 4 pulsos de CO. Inicialmente se hace circular H<sub>2</sub>, con una rampa de temperatura determinada para reducir el catalizador. Luego, a alta temperatura se purga con N<sub>2</sub> para desorber el H<sub>2</sub>. Finalizada la purga, se ajusta la temperatura al valor deseado, y luego de estabilizado el sistema, se inyectan pulsos de 250 microlitros de CO al 2,5% en Ar. Los gases de salida se alimentan a un reactor de metanación, con el objetivo de aumentar la sensibilidad del sistema [17]. En este reactor, el CO reacciona con H<sub>2</sub> sobre un catalizador de Ni produciendo CH<sub>4</sub> según la siguiente reacción:



Los gases de salida de la metanación se alimentan en forma continua a un detector de ionización de llama (FID). Las ventajas de poseer un sistema de metanación serán explicadas de manera detallada en el apartado 2.3.10.

La Figura 2.2 presenta un esquema del equipo utilizado. Se inyectan pulsos hasta que se satura el metal, lo que se detecta por un valor de área igual a la de un blanco (sin catalizador).

A partir de este valor y asumiendo una estequiometría de quimisorción 1:1 sobre los átomos metálicos, se calcula la dispersión.



**Figura 2.2:** Esquema de la unidad utilizada para realizar quimisorción dinámica de CO, Oxidación a temperatura programada (TPO) y Desorción a temperatura programada (TPD).

### 2.3.9 Quimisorción estanca de hidrógeno

Se utilizó un equipo volumétrico convencional conectado a un manómetro electrónico (MKS Baratron) que mide presiones en el rango de 0-900 Torr. La evacuación se realizó por medio de una bomba mecánica y una difusora de aceite, marca Sargent Welch y Edwards Modelo E02 respectivamente. La presión residual alcanzada se midió por medio de un tubo de ionización Granville-Phillips.

El hidrógeno utilizado se obtuvo de un generador electrolítico, con purificación a través de membrana de paladio. Las muestras se redujeron con flujo de H<sub>2</sub> durante 3,5 h a 300 °C. Luego se efectuó una evacuación a la misma temperatura durante aproximadamente 16 h, hasta una presión final de 10<sup>-5</sup> Torr (presión medida a T amb). Para medir la cantidad de hidrógeno quimisorbido se empleó el método de doble isoterma propuesto por Boudart [18]. En la primera isoterma se mide la cantidad de hidrógeno adsorbido y absorbido a temperatura ambiente. Posteriormente, se efectúa una evacuación a igual

temperatura durante media hora. El hidrógeno quimisorbido fuertemente no se remueve durante este tratamiento, pero si lo hacen el adsorbido débilmente. Estas especies se cuantifican durante la segunda isoterma, que se obtiene inmediatamente después de la evacuación. Las isothermas de adsorción se realizaron a temperatura ambiente, entre 25 y 100 Torr. La diferencia de las dos isothermas extrapoladas a presión cero determina la cantidad de gas adsorbido fuertemente. Suponiendo la estequiometría superficial igual a 1, se obtiene la relación entre metal superficial y metal total como  $(H/Metal)_{\text{irrev}}$ .

### **2.3.10 Oxidación a temperatura programada (TPO)**

El reactor empleado para las experiencias de oxidación a temperatura programada (TPO) es tubular de cuarzo de 6 mm de diámetro. El lecho se encuentra soportado sobre un tapón de lana de cuarzo. Típicamente se emplean unos 10 mg de muestra pesados en forma exacta. En todos los casos el caudal gaseoso de reactivo que circula por el reactor es de  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{O}_2$  al 5% en  $\text{N}_2$ .

En este trabajo se ha empleado la técnica de TPO modificada [17]. El equipo utilizado es el mostrado en la Figura 2.2. La modificación consiste en hacer pasar los gases que salen de la celda de análisis, por un reactor de metanación en donde el  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  son convertidos a  $\text{CH}_4$ , midiendo luego el  $\text{CH}_4$  con un detector de ionización de llama (FID). El reactor de metanación opera con catalizador de níquel a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se verificó que en estas condiciones de trabajo, se logra una conversión del 100 % de los óxidos de carbono a metano. Esta técnica modificada tiene ventajas respecto de las convencionales. En primer lugar, cuando se emplea un detector de conductividad térmica (TCD) es necesario separar el  $\text{CO}_2$  del  $\text{O}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  en una columna cromatográfica disminuyendo notablemente la resolución del perfil de TPO, mientras que con el uso del metanador-FID se puede monitorear de manera continua los gases de salida, dado que el FID solo detecta el metano en esta corriente. Por otra parte, se tiene mayor sensibilidad con el FID midiendo  $\text{CH}_4$  que con el TCD midiendo  $\text{CO}_x$ .

La temperatura es medida con una termocupla colocada sobre el reactor a la altura del lecho catalítico, La termocupla no se coloca en contacto directo con la muestra por el posible efecto catalítico del acero de la vaina en los procesos de oxidación. El control de temperatura y adquisición de datos se hizo mediante el software QuickLog PCTM v2.1.0 Strawberry Tree Incorporated.

### 2.3.11 Desorción a temperatura programada (TPD) de piridina

Una de las técnicas empleadas para determinar acidez de los catalizadores es la desorción a temperatura programada de una base, previamente adsorbida en los sitios ácidos. El compuesto usado en este estudio es la piridina, la cual está compuesta por una molécula de benceno donde se reemplaza un grupo CH del anillo aromático por un átomo de nitrógeno. El par de electrones ecuatoriales del nitrógeno no participa en el sistema  $\pi$  aromático en la piridina. Esto hace que la piridina sea base con propiedades químicas similares a las aminas terciarias, siendo el pKa de su ácido conjugado 5,30. La piridina reacciona con ácidos, se protona y forma un ión aromático poliatómico cargado positivamente al que se le da el nombre de catión piridinio.

El reactor empleado para las experiencias de desorción a temperatura programada (TPD) es tubular de cuarzo de 6 mm de diámetro. El lecho se encuentra soportado sobre un tapón de lana de cuarzo. Típicamente se emplean unos 10 mg de muestra pesados en forma exacta. Previo a la adsorción de la piridina, los catalizadores se pretrataron in situ con flujo de  $H_2$  a 300-500 °C, según la temperatura necesaria para la reducción de las partículas metálicas. En todos los casos el caudal gaseoso que circula por el reactor es de 40 ml.min<sup>-1</sup> de  $N_2$ . La adsorción de la piridina se hizo a temperatura ambiente, inyectando la misma líquida en exceso de manera de inundar el lecho. Luego de 20 min de contacto a 50 °C en estanco, se hace pasar  $N_2$  y se aumenta la temperatura a 150 °C, eliminando la piridina fisisorbida (PE=115 °C). El sistema de detección es el mismo que el descrito para la técnica de TPO, sólo que en este caso el gas *carrier* es

N<sub>2</sub>. Cuando la señal de FID se estabiliza a 150°C se inicia la experiencia de TPD calentando de 150 a 750 °C a 12 °C min<sup>-1</sup>.

Se realizaron calibraciones con pulsos de CO<sub>2</sub> para poder cuantificar la cantidad de C desprendida en el análisis de TPD. Se supone que se produce la adsorción de una molécula de piridina por cada sitio ácido del catalizador, y por lo tanto la densidad de sitios se puede estimar a partir de %C como:

$$D_{Piridina} = 10 \%C \left( \frac{1}{12} \right) \left( \frac{1}{5} \right), \text{ mmoles de Piridina g}^{-1} \quad \text{II.13}$$

El equipo utilizado fue mostrado la Figura 2.2

### 2.3.12 Cromatografía gaseosa - Espectroscopía de masas (GC-Mass)

Los productos de reacción condensados a la salida del reactor se analizaron mediante GC-MS (Varian Saturn 2000) equipado con una columna capilar HP-5. La identificación se realizó por comparación con la base de datos de espectros de masas de referencia (NIST) que posee el instrumento.

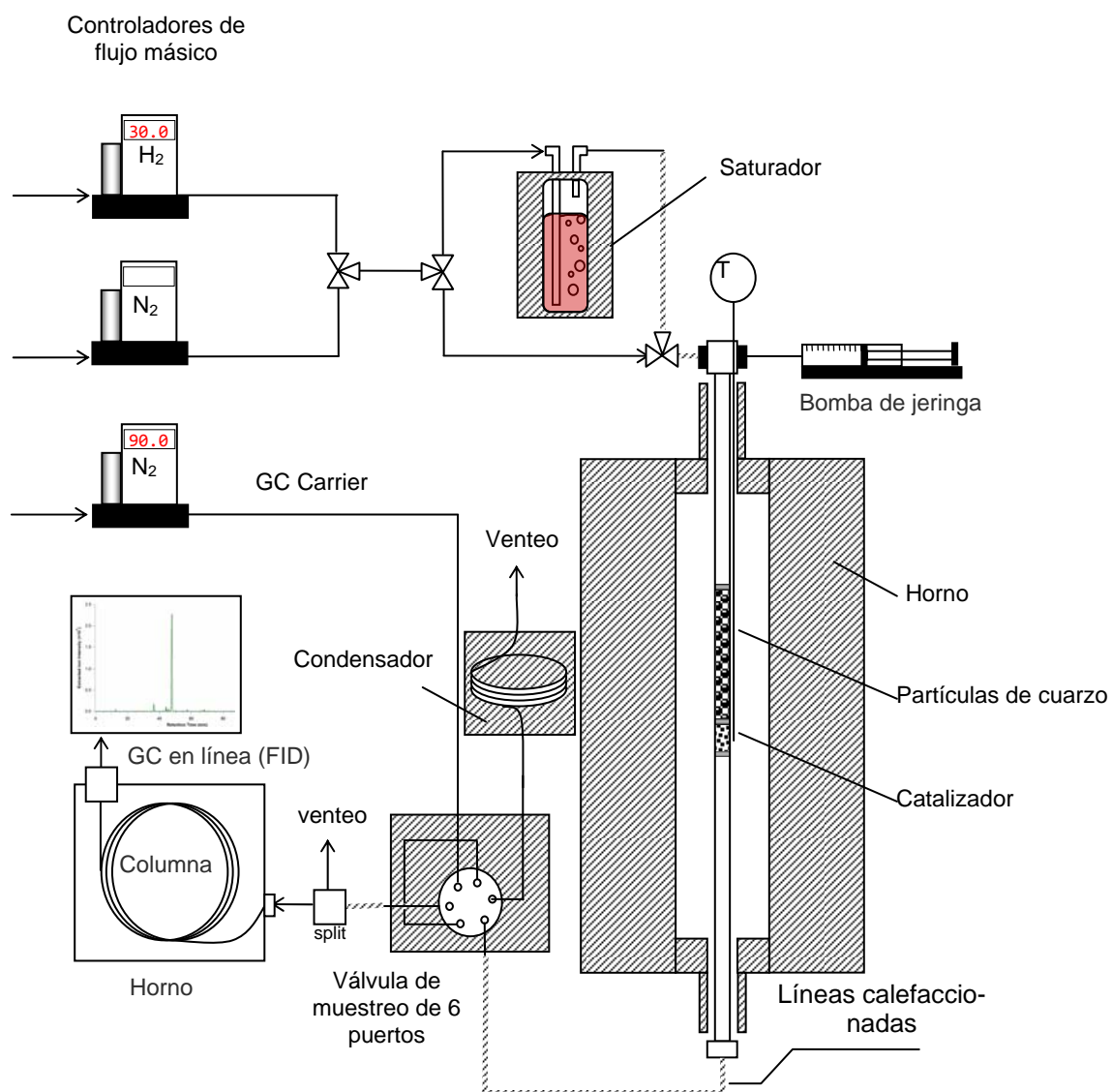
### 2.3.13 Test de actividad catalítica

La Figura 2.3 muestra un esquema del equipo de reacción y la 2.4 una fotografía del mismo. Consiste en un reactor de cuarzo de lecho fijo de 8 mm de diámetro externo y 300 mm de altura, calefaccionado con un horno con control automático de temperatura. Se dispone de controladores de flujo másico (Aalborg Instruments and Controls, Inc.) para las alimentaciones de gases (aire, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>).

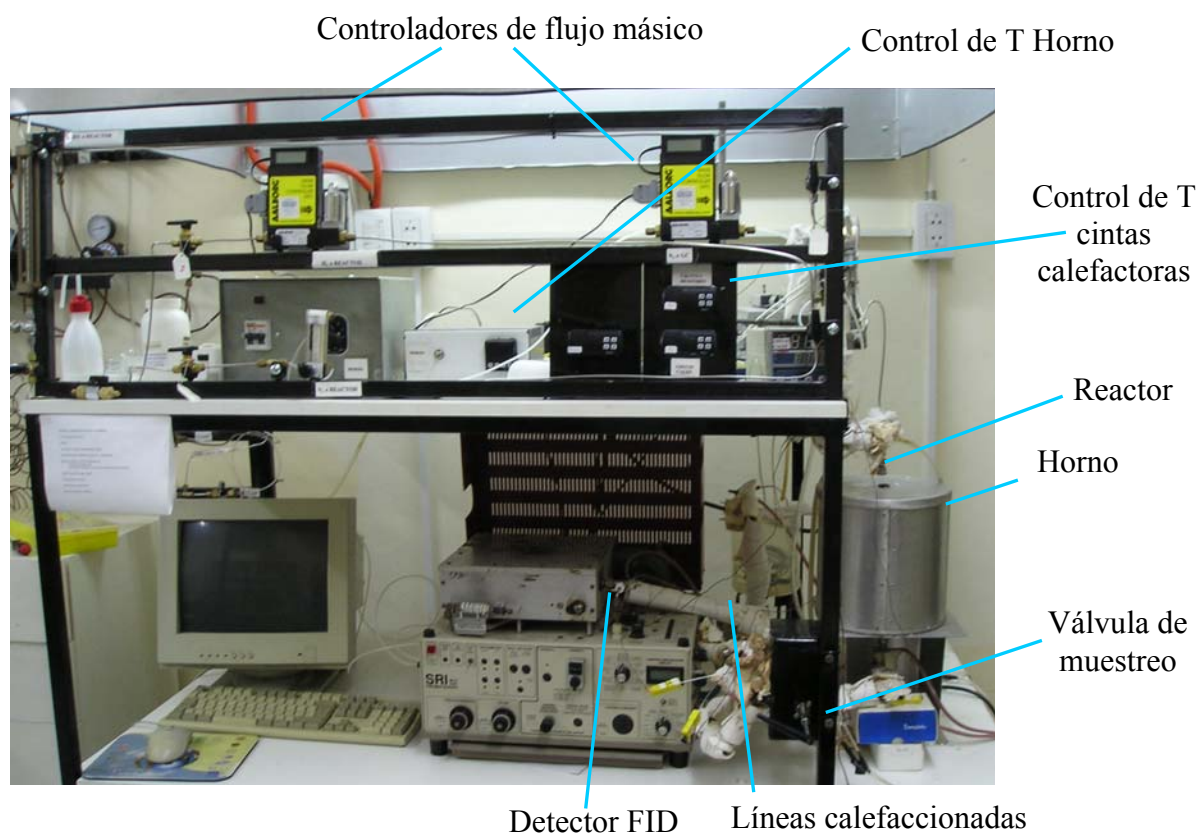
El equipo trabaja a presión atmosférica, tiene dos sistemas de alimentación diferentes: uno de ellos involucra una bomba de jeringa (Apema) para la alimentación directa de líquidos, y el otro consiste en un saturador en el cual una corriente de H<sub>2</sub> burbujea a través del reactivo líquido. Las condiciones del burbujeador permiten, ajustando la



temperatura, obtener diferentes valores de presión parcial de reactivo en la corriente de entrada al reactor. A partir del saturador las líneas se encuentran calefaccionadas, para evitar que los compuestos pesados queden retenidos y asegurar que toda la corriente llegue al sistema de análisis. Las mismas han sido construidas en acero inoxidable de 1/8".



**Figura 2.3:** Equipo para realizar los ensayos de actividad.



**Figura 2.4:** Foto del equipo utilizado para realizar los test catalíticos.

El análisis de los productos se realiza “*on line*”, es decir que la corriente gaseosa de salida del reactor es dirigida, mediante válvula de muestreo calefaccionada a 250 °C, al cromatógrafo de gases (SRI 8610), con detector de ionización de llama. La identificación de los compuestos se realiza por comparación con inyecciones de compuestos patrones, utilizando una columna ZB-5 de 15 m de largo, 0,32 mm de diámetro interno y 0,25  $\mu\text{m}$  de espesor de fase activa (5% fenil-95% dimetilpolisiloxano). Se utilizaron muestras estándares para permitir la determinación cuantitativa de la conversión de los reactivos y los rendimientos del producto. Se realizaron comprobaciones periódicas de tiempos de residencia de los compuestos de referencia, así como verificación de las calibraciones.

Esta columna se seleccionó de manera de poner detectar y cuantificar satisfactoriamente tanto hidrocarburos como compuestos oxigenados. El programa de calenta-

miento usado en la mayor parte de las corridas fue: 5 minutos a 40 °C, rampa de 10 °C.min<sup>-1</sup> hasta 60 °C, se mantuvo a esa temperatura 5 minutos y finalmente , rampa de 10 °C.min<sup>-1</sup> hasta 250 °C. En estas condiciones la columna no es capaz de separar compuestos muy livianos como parafinas de C5-C1, en esta tesis llamaremos a esta fracción de productos “productos livianos”. Para poder separarlo, el programa debía comenzar a menor temperatura y con un programa de temperatura más largo. Sin embargo, se priorizó la cantidad de muestras en el tiempo, ya que este tipo de compuestos son indeseados en el esquema de reacción planteado.

La salida del reactor (luego de atravesar la válvula de muestreo) se dirige hacia un condensador a 0 °C, el cual permite a su vez la toma de muestras líquidas. Estas se analizaron mediante GC-MS. Por otro lado, los gases no condensables denominados “compuestos livianos” se analizaron mediante cromatografía gaseosa usando una columna capilar Petrocol (Supelco) de 100 m.

El sistema cuenta con válvulas de 3 vías que permite: (a) cambiar la corriente de alimentación entre distintos gases de pretratamiento o mezcla reaccionante; (b) sectorizar y detectar posible puntos de pérdida; (c) efectuar el bypass del reactor.

Por cuestiones de seguridad, se dispone de válvula de alivio de presión protegiendo al reactor, y se construyó un sistema de extracción de gases que abarca la totalidad del equipo de reacción. Las purgas también se dirigen al sistema de extracción.

Una cantidad determinada de catalizador calcinado se colocó sobre lana de cuarzo en el centro de un reactor de cuarzo. El reactor se cargó en dos zonas: la parte superior se llenó con perlas de cuarzo (1 mm de diámetro) que permite la distribución y calefacción de la mezcla reaccionante y en la zona inferior se coloca el lecho de catalizador. El pretratamiento se realizó in-situ bajo flujo de gas H<sub>2</sub> (caudal de 30 ml.min<sup>-1</sup>). La temperatura se incrementó a 10 °C.min<sup>-1</sup> hasta 200-500 °C y se mantuvo durante 1 h. La alimentación de m-cresol se hizo través del saturador mantenido a 40-110 °C. Estas condiciones proporcionan una presión parcial de m-cresol en la corriente gaseosa de

0,5-30,7 Torr. Para anisol se usaron temperaturas entre 25 y 50 °C, lo que implica una presión parcial en la corriente gaseosa de 3,8 a 15,6 Torr.

Cuando se utilizó tolueno, o la solución cresol:fenol 1:1 como reactivos, la alimentación se hizo por una bomba de jeringa. Estas experiencias se compararon con una en la cual se alimentó solo cresol en igual condiciones.

La corriente reaccionante atraviesa el lecho de catalizador a la temperatura de reacción en el intervalo de 200-450 °C con un tiempo de contacto (W/F) de 0,07-38  $\text{g}_{\text{cat}}\text{h g}_{\text{reactivo}}^{-1}$ .

Los factores de respuesta de los diferentes reactivos y productos se obtuvieron inyectando en el cromatógrafo gaseoso mezclas con diferentes proporciones de los reactivos y productos mayoritarios. Con los factores de respuesta de productos bien estudiados como tolueno y benceno, utilizando las relaciones molares de cada mezcla y las áreas cromatográficas obtenidas de cada componente se obtuvieron los factores desconocidos. De esta manera, las áreas obtenidas para cada punto de reacción y para cada compuesto se afectaron por su factor de respuesta (Ecuación II.14).

$$Am_i = \frac{A_i}{f_i MW_i} \quad \text{II.14}$$

Donde  $Am_i$  es el área molar corregida,  $A_i$  es el área obtenida del cromatograma,  $f_i$  es el factor de respuesta y  $MW_i$  es el peso molecular para el compuesto  $i$ .

Los rendimientos de producto ( $y_i$ ) se calcula como la relación entre el área molar corregida ( $Am_i$ ) de cada compuesto y la suma del área molar total, suma de todas las áreas molares obtenidas en la cromatógrafo gaseoso corregidas. La conversión de reactivo ( $X$ ) y selectividad ( $S$ ) hacia los distintos productos se obtuvo utilizando la Ecuación II.16 y la Ecuación II.17, respectivamente.

$$\text{Rendimiento de producto } i \quad y_i = \frac{Am_i}{\sum_{i=1}^n Am_i} \quad \text{II.15}$$

donde  $i=1$  reactivo,  $i=2,3,\dots,n$  productos

$$\text{Conversión reactivo} \quad X(\%) = \frac{\sum_{i=2}^n (y_i/v_i)}{\sum_{i=1}^n (y_i/v_i)} 100 \quad \text{II.16}$$

$$\text{Selectividad hacia producto } i \quad S_i = \frac{Am_i v_i/v_1}{\sum_{i=2}^n Am_i v_i/v_1} \quad \text{II.17}$$

donde  $v_i$  = número de C en la molécula  $i$

### ***Balance de carbono***

Para completar el análisis de los tests catalíticos se realiza un balance de carbono.

Se considera la cantidad de moles de C alimentados, es decir la cantidad de reactivo alimentado durante el tiempo de reacción (moles<sub>1</sub>) multiplicado por la cantidad de moles de C por molécula de reactivo ( $v_1$ ), Ecuación II.18.

A su vez se calcula el número de moles a la salida del reactor observado a través del análisis cromatográfico como la sumatoria de moles de C de todos los productos y del reactivo (Ecuación II.19). Debido a que a través del análisis cromatográfico no es posible identificar la composición exacta de los compuestos livianos es que se calculan 2 balances de carbono y se obtienen así distintos porcentajes de recuperación. Uno suponiendo que todo lo observado como liviano posee 1 C y otro suponiendo que posee 6 C. Además, ocurre que para el cálculo de los moles a la salida del reactor debe considerarse un promedio de la distribución de productos y de la conversión.

Por otro lado debe tenerse en cuenta el carbón que queda depositado sobre el catalizador (Ecuación II.20). Este porcentaje se calcula en referencia a la masa del catalizador utilizada en reacción ( $m_{\text{cat}}$ ).

Finalmente se calcula el porcentaje de recuperación como el número de C alimentados menos el número de C obtenidos a la salida del reactor a lo largo del tiempo de reacción, menos el número de C que quedaron en el catalizador (Ecuación II.21).

$$\text{Moles de C alimentados al reactor} \quad n^{\circ} C_{Alim} = moles_1 \cdot \nu_1 \quad \text{II.18}$$

$$\text{Moles de C a la salida del reactor} \quad n^{\circ} C_{Salida} = \sum_{i=1}^n moles_i \cdot \nu_i \quad \text{II.19}$$

donde  $i=1$  es el reactivo,  $i=2,3,\dots,n$  productos,  $\nu_i$  = número de C en la molécula  $i$

$$\text{Moles de C en el catalizador} \quad n^{\circ} C_{Cat} = \frac{\%C(TPO) \cdot m_{Cat}}{12(g/mol) \cdot 100} \quad \text{II.20}$$

donde %C(TPO) es el porcentaje de carbón obtenido por la técnica de oxidación a temperatura programada,  $m_{cat}$  es la masa de catalizador usada en reacción.

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{(n^{\circ} C_{Salida} + n^{\circ} C_{Cat})}{n^{\circ} C_{Alim}} 100 \quad \text{II.21}$$

## 2.4 REFERENCIAS

- [1] B.D. Costa, C. Querini, Isobutane alkylation with solid catalysts based on beta zeolite, *Appl. Catal., A*, 385 (2010) 144-52.
- [2] J.C. Groen, S. Abelló, L.A. Villaescusa, J. Pérez-Ramírez, Mesoporous beta zeolite obtained by desilication, *Microporous Mesoporous Mat.*, 114 (2008) 93-102.
- [3] S.R. de Miguel, M. Román-Martínez, E.L. Jablonski, J.L.G. Fierro, D. Cazorla-Amorós, O.A. Scelza, Characterization of Bimetallic PtSn Catalysts Supported on Purified and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Functionalized Carbons Used for Hydrogenation Reactions, *J. Catal.*, 184 (1999) 514-25.
- [4] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-19.
- [5] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723-32.
- [6] W.D. Harkins, G. Jura, Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid, *J. Am. Chem. Soc.*, 66 (1944) 1366-73.
- [7] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-80.
- [8] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Review*, 56 (1939) 978-82.
- [9] G.A. Eimer, S.G. Casuscelli, C.M. Chanquia, V. Elías, M.E. Crivello, E.R. Herrero, The influence of Ti-loading on the acid behavior and on the catalytic efficiency of mesoporous Ti-MCM-41 molecular sieves, *Catal. Today*, 133-135 (2008) 639-46.
- [10] V. Glazunov, S. Odínokov, Infrared spectra of pyridinium salts in solution—I. The region of middle frequencies, *Spect. Acta Part A*, 38 (1982) 399-408.
- [11] S. Odínokov, A. Mashkovsky, V. Glazunov, A. Iogansen, B. Rassadin, Spectral manifestations of intermolecular and interionic hydrogen bonding in adducts of various acids with pyridine, *Spect. Acta Part A*, 32 (1976) 1355-63.
- [12] A. Janin, M. Maache, J. Lavalley, J. Joly, F. Raatz, N. Szydłowski, FTIR study of the silanol groups in dealuminated HY zeolites: Nature of the extraframework debris, *Zeolites*, 11 (1991) 391-96.
- [13] S. Khabtou, T. Chevreau, J. Lavalley, Quantitative infrared study of the distinct acidic hydroxyl groups contained in modified Y zeolites, *Microporous materials*, 3 (1994) 133-48.
- [14] R.A. Schoonheydt, Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts. From Structure to Surface Reactivity. Edited by Michel Che and Jacques C. Védrine, in, Wiley Online Library, 2012.
- [15] P. Aben, Palladium areas in supported catalysts: determination of palladium surface areas in supported catalysts by means of hydrogen chemisorption, *J. Catal.*, 10 (1968) 224-29.

[16] M.G. White, *Heterogeneous catalysis*, Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, USA, 1990.

[17] S.C. Fung, C.A. Querini, A highly sensitive detection method for temperature programmed oxidation of coke deposits: Methanation of CO<sub>2</sub> in the presence of O<sub>2</sub>, *J. Catal.*, 138 (1992) 240-54.

[18] J. Benson, H. Hwang, M. Boudart, Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported palladium surface areas, *J. Catal.*, 30 (1973) 146-53.



# CAPÍTULO III

Desoxigenación de m-cresol. Catalizadores Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



### 3.1 INTRODUCCIÓN

La presencia de oxígeno es la principal razón en la diferencia de las propiedades y el comportamiento entre los combustibles derivados del petróleo y los bio-oils obtenidos por pirólisis de biomasa [1]. Este último líquido no se puede utilizar como tal sin refinación debido a su inmiscibilidad con hidrocarburos líquidos, debido a su alta polaridad y la naturaleza hidrófila, alta viscosidad, bajo valor calorífico, corrosividad e inestabilidad [2, 3]. Esta refinación implica esencialmente la eliminación de oxígeno, ya que imparte a este biocombustible las propiedades indeseables [4].

En el Capítulo I: “Introducción”, se presentó la Tabla 1.4 donde se muestran los catalizadores utilizados en la desoxigenación de bio-oil o compuestos modelo representativos del mismo, con alta presión de  $H_2$ , y la información relacionada reportada recientemente en este campo. Los más utilizados han sido los catalizadores de hidrotratamiento, como  $CoMo/Al_2O_3$  y  $NiMo/Al_2O_3$  [5-10]. También se han utilizado catalizadores ácidos, tales como zeolitas o sílice-alúmina, operando a bajas presiones incluso en ausencia de hidrógeno [11-14].

En general, se observó que la fracción fenólica no se desoxigena o que requiere un alto consumo de hidrógeno (alta presión). Por otro lado, cuando se utilizan altas presiones, se forman productos totalmente hidrogenados de bajo número de octanos y por lo tanto, de menor valor con el fin de alimentar un “*pool*” de combustible.

Los compuestos fenólicos oxigenados representan una fracción importante del bio-oil. Existen pocos informes en los que se presentan buenos resultados, relacionados con la desoxigenación de este tipo de moléculas con bajo consumo de hidrógeno a presión atmosférica, y altas selectividades a productos aromáticos desoxigenados de alto octanaje.

Se desoxigenó fenol con alta selectividad a benceno a presión atmosférica con el catalizador  $Ni/SiO_2$  [15]. Por otro lado, los resultados obtenidos en la desoxigenación de

2-metoxi-4-(2-propenil)-fenol y otros compuestos fenólicos utilizando catalizadores HZSM-5 no fueron satisfactorios [16-19].

El catalizador Fe/SiO<sub>2</sub> [20] se utilizó para desoxigenar guaiacol, pero la selectividad a la fracción de benceno-tolueno-xilenos fue baja. La molécula de guaiacol también se desoxigenó con catalizadores Pt-Sn [21] y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22], pero el producto principal resultó ser fenol en ambos casos.

Recientemente, Resasco y col. [23] informaron la utilización de zeolita beta modificada con galio para hidrodeshoxigenación de m-cresol trabajando a bajas presiones (1 atm), pero a temperaturas altas, en el intervalo de 400-550 °C. Se obtuvo conversión total de m-cresol con un tiempo de contacto  $W/F = 24 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h g}_{\text{cr}}^{-1}$ , con un rendimiento a tolueno de 40 %. Este mismo grupo, trabajó con catalizadores bifuncionales de platino sobre zeolitas Beta obteniendo muy buenos resultados [24].

Lobo y col. [25, 26] estudiaron la desoxigenación de m-cresol utilizando platino soportado sobre alúmina, a 260 °C y un  $W/F = 0,58 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} (\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$ , y propusieron una secuencia de reacción en la que el m-cresol se hidrogena sobre el metal, se deshidrata en los sitios ácidos de la alúmina y, finalmente, se deshidrogena en el metal. El catalizador utilizado por Lobo y col. es bifuncional, siendo el metal activo en la hidrogenación-deshidrogenación y reacciones de hidrogenólisis, y los sitios ácidos del soporte activos principalmente en la deshidratación y las reacciones hidrocraqueo.

B. Subramaniam y col. [27] trabajaron con Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en comparación con otros catalizadores metálicos soportados en la conversión de m-cresol en fase líquida, y se encontraron que el catalizador de platino fue más activo. El catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue también estudiado en la desoxigenación de guaiacol, anisol, 4-metilanisol y ciclohexanona por Gates y col. [28, 29] pero a altas presiones de hidrógeno.

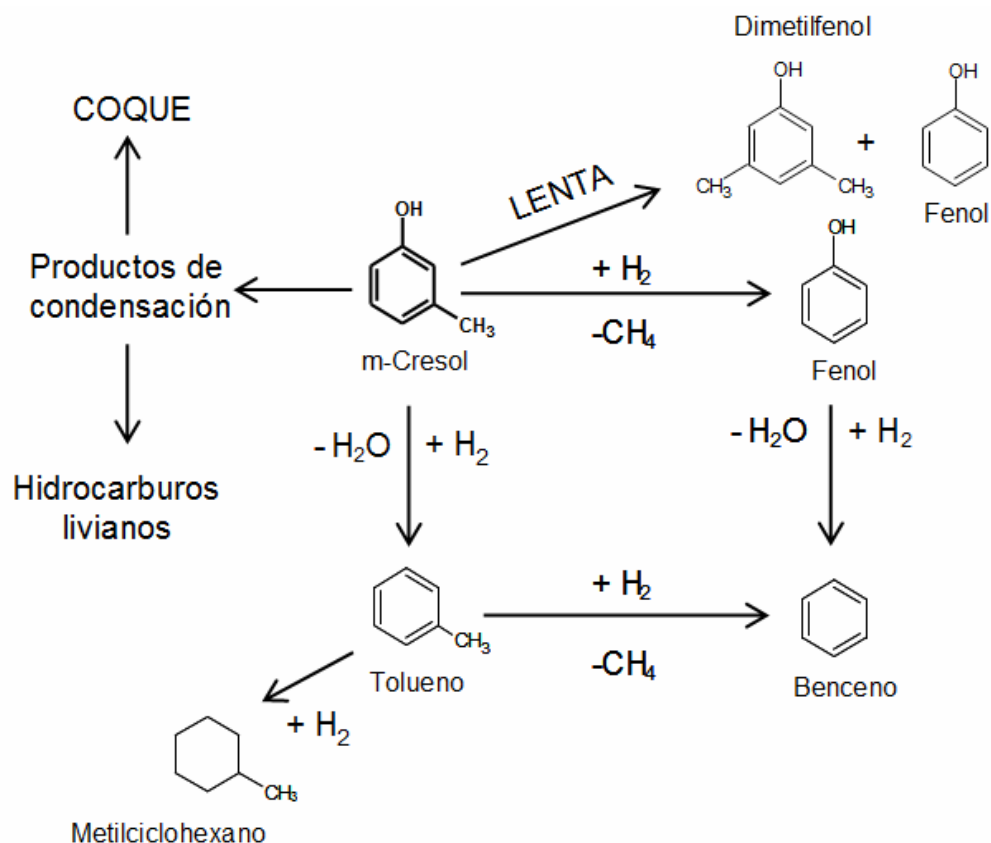
El óxido de aluminio se utiliza ampliamente como soporte para diversos catalizadores, principalmente en la forma de gamma-alúmina [30]. De acuerdo con Morterra y Magnacca [31], esto es debido a una serie de factores. En primer lugar, la superficie

de la alúmina tiene sitios ácidos de Lewis, que tienen un efecto importante sobre la distribución y el estado de los componentes activos, así como también en la actividad catalítica en diferentes reacciones. En segundo lugar, la alúmina se caracteriza por una alta estabilidad térmica [32]. En tercer lugar, el efecto del soporte sobre el rendimiento del catalizador ha sido ampliamente investigado, y se ha propuesto que los sitios ácidos del soporte mejoran la deficiencia de electrones de los metales nobles más que los soportes básicos [33, 34]. En cuarto lugar, la gamma-alúmina tiene una estructura de espinela con defectos, que contiene una cierta fracción de vacancia de cationes, facilitando la interacción del componente activo con el soporte [35]. Además, las propiedades redox de los metales nobles soportados son, en gran parte, determinadas por las interacciones con el soporte [36-38].

El m-cresol, (2-metil fenol), se eligió como compuesto modelo bio-oil correspondiente a la fracción fenólica. Este compuesto contiene un grupo hidroxilo unido al anillo aromático y posee la ventaja de ser líquido a temperatura ambiente, por lo que no requiere ser disuelto o mezclado con otro componente para ser alimentado al reactor.

En este capítulo, se estudia la desoxigenación del m-cresol en un proceso continuo en condiciones de baja presión de hidrógeno, trabajando a presión atmosférica con catalizadores de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se analizó el efecto de las variables operativas sobre la actividad catalítica, la selectividad hacia diferentes productos desoxigenados y la estabilidad del catalizador de platino soportado sobre gamma-alúmina en la reacción de desoxigenación de m-cresol. Se evaluó la influencia de la temperatura de reacción, del tiempo de contacto, de la relación molar H<sub>2</sub>/cresol y de la relación sitios metálicos-sitios ácidos variando la carga del metal. Además, se realizaron reacciones adicionales para dilucidar los posibles caminos de reacción presentados en la Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Rutas de reacción propuestas para la desoxigenación de m-cresol.

## 3.2 EXPERIMENTAL

Se trabajó con cuatro cargas nominales de platino (0,05; 0,1; 0,5 y 1,7 %p/p) depositado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2.1 Preparación de los catalizadores

Todos fueron preparados por impregnación húmeda a partir del precursor nitrato de tetra-amin platino Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*Alfa Aesar*).

La suspensión de gamma-alúmina (*CK-300, Ketjen*) en la solución de precursor (4,6 g/l) se agitó en plato calefaccionado con agitador magnético hasta completa evaporación del agua. Luego, se llevó a estufa a 120 °C durante 12 h. El polvo así obtenido fue sometido a un proceso de molienda manual en mortero y posterior calcinación en

flujo de aire durante 2 h a 350 °C. Luego de la calcinación el polvo se sometió nuevamente a una molienda manual.

### 3.2.2 Caracterización

Los catalizadores frescos y usados fueron estudiados por diversas técnicas ya descriptas en detalle en el Capítulo II.

La superficie específica fue obtenida por la técnica de fisisorción de N<sub>2</sub> utilizando el método BET. Los volúmenes de poro se estimaron mediante el método t-plot.

Las estructuras cristalinas se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD). Los difractogramas correspondientes se obtuvieron utilizando una fuente de radiación CuK $\alpha$  a una velocidad de barrido de 4 °.min<sup>-1</sup>, en el rango 2 $\theta$  = 5° a 100°.

La reducibilidad del metal soportado se estudió mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) en un sistema con un detector de conductividad térmica (TCD). Las experiencias se llevaron a cabo con una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> en 5 % H<sub>2</sub>/Ar (30 ml min<sup>-1</sup>). La temperatura se aumentó de 20 °C a 900 °C.

Las distribuciones de tamaño de partícula se determinaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes de las muestras se adquirieron con un microscopio JEOL modelo 100 CX, a 100 kV, y un aumento de 450.000 X. Para determinar el tamaño se midieron aproximadamente 100 partículas en las micrografías de TEM. A partir de este valor se calculó la dispersión metálica a través de las fórmulas ya mostradas en el Capítulo II.

La dispersión metálica de platino también se determinó por quimisorción dinámica de pulsos de CO y quimisorción estanca de H<sub>2</sub>.

Las mediciones de quimisorción de CO se llevaron a cabo mediante el envío de pulsos de 250  $\mu$ l de 1 % de CO/He a las muestras previamente reducidas. El CO se detectó con un detector FID, después de pasar por un sistema de metanización que transforma el CO completamente en CH<sub>4</sub> con un catalizador de Ni/Kieselghur a 400 °C, lo que mejora en gran medida la sensibilidad.

Para las mediciones de quimisorción de H<sub>2</sub> se utilizó un equipo volumétrico convencional conectado a un manómetro electrónico que mide presiones en el rango de 0-900 Torr. La evacuación se realizó por medio de una bomba mecánica y una difusora de aceite. La presión residual alcanzada se midió por medio de un tubo de ionización Granville-Phillips. Las muestras se redujeron con flujo de H<sub>2</sub> durante 3,5 h a 300 °C. Luego se efectuó una evacuación a la misma temperatura durante aproximadamente 16 h, hasta una presión final de 10<sup>-5</sup> Torr (presión medida a T amb). Para medir la cantidad de hidrógeno quimisorbido se empleó el método de doble isoterma propuesto por Boudart [39].

El estado de oxidación de las partículas de platino sobre alúmina se determinó por espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS). Los análisis se realizaron en un sistema multi-técnica equipado con un fuente AlK $\alpha$  (1486,6 eV) a 30 kV. Las muestras previamente reducidas fuera del equipo, se sometieron a una atmósfera en H<sub>2</sub>/Ar a 300°C durante 10 min, y luego fueron evacuados a temperatura ambiente. Los espectros fueron procesados utilizando el software XPS Casa (Casa Software Ltd, UK). Las intensidades se estimaron mediante el cálculo de la integral de cada pico después de restar un “background” tipo Shirley y ajuste de la curva experimental con una combinación de curvas Gaussianas y Lorentzianas.

La cantidad de material carbonoso depositado sobre los catalizadores usados en reacción se determinó mediante oxidación a temperatura programada (TPO), usando una corriente de 5 %v/v de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> y una velocidad de calentamiento de 12 °C.min<sup>-1</sup>. Los productos de oxidación se detectaron con un detector de ionización de llama (FID) después del proceso de metanación, explicado anteriormente.

### 3.2.3 Ensayos catalíticos

La actividad catalítica se midió a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo de flujo continuo, que consiste en un tubo de cuarzo de 6 mm de diámetro interno. El lecho de catalizador fue colocado sobre lana de cuarzo. Por encima del lecho catalítico,



se cargaron perlas de cuarzo con el fin de mejorar la transferencia de calor. El esquema de reacción así como la descripción detallada del mismo fue mostrado en el Capítulo II, sección 2.3.13.

Antes de cada reacción el catalizador fue pretratado en flujo de  $H_2$  ( $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) con calentamiento a  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , a partir de temperatura ambiente hasta  $300$  o  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  y se mantuvo a esta temperatura durante  $1 \text{ h}$ . Luego el catalizador se enfrió a la temperatura de reacción ( $200 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

El sistema de alimentación consiste en hacer burbujear el gas  $N_2/H_2$  en cresol líquido mantenido a una temperatura preseleccionada en el rango de  $55-90 \text{ }^\circ\text{C}$ , con el fin de saturar el gas con el reactivo. El caudal de gas fue  $5-50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . En estas condiciones, la presión parcial de cresol en la corriente de gas alimentado al reactor fue entre  $1,4$  y  $11,7 \text{ Torr}$ , y el tiempo de contacto (W/F) se fijó entre  $0,1$  y  $38$ , expresados como la relación entre los gramos de catalizador y los gramos por hora de reactivo alimentado  $g_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(g_{\text{cresol}})^{-1}$ . Al final de cada ensayo, el lecho de catalizador se purgó con  $H_2$  ( $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) a la temperatura de reacción durante  $30 \text{ min}$ .

La corriente de salida del reactor se analizó en un GC conectado en línea y equipado con una columna capilar ZB-5 ( $15 \text{ m}$ ) y un detector FID. Se utilizó una relación de “split” de  $100$ . Se utilizaron muestras patrones con el fin de identificar los productos de reacción y obtener los factores de respuesta.

Además, se utilizó un equipo GC-MS equipado con una columna capilar HP-5 para identificar los productos de reacción recogidos en un condensador enfriado a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los gases no condensados se colectaron en un colector de gases y se analizaron “*off-line*” por GC utilizando una columna capilar Petrocol ( $100 \text{ m}$ ).

Se analizó el nivel de conversión y los rendimientos a cada producto a diferentes temperaturas con el catalizador  $Pt(1,7)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los experimentos se llevaron a cabo con la misma muestra de catalizador, aumentando la temperatura desde  $200$  a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , en saltos de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , con un  $W/F=11,3 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(g_{\text{cresol}})^{-1}$  y una relación molar  $H_2/Cr=510$ . En cada temperatura, se permitió la estabilización del sistema y se tomó muestra. Luego el

reactor se enfrió progresivamente, utilizando el mismo procedimiento que en el camino ascendente de temperatura para determinar la actividad catalítica. Se adoptó este método secuencial para comprobar la estabilidad del catalizador por comparación de las actividades obtenidas en el camino ascendente y descendente de temperatura de secuencia inversa.

Con el fin de evaluar las actividades catalíticas a diferentes tiempos de contacto, el W/F se varió entre 37,7 y 11,3  $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$  cambiando la masa de catalizador cargada en el reactor, manteniendo el caudal de hidrógeno y la temperatura del saturador constante. Los valores de W/F menores a 11,3  $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$  se obtuvieron por aumento del flujo de cresol, manteniendo la masa de catalizador constante .

Por otro lado, para evaluar las diferencias en selectividad entre catalizadores con distinto contenido de platino a isoconversión de m-cresol (80% inicial), el W/F se varió entre 80 y 0,1  $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$ .

Para analizar el efecto de la presencia de hidrógeno y su cantidad relativa respecto al reactivo, la actividad catalítica se evaluó a diferente relación molar H<sub>2</sub>/Cr. Se mantuvo el W/F constante, manteniendo el caudal total (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) y la masa de catalizador constantes, variando la presión parcial de H<sub>2</sub>. El W/F utilizado fue 6,4  $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$  y la presión total fue siempre de 1 atm.

Para analizar si la presencia de agua en el sistema en las condiciones utilizadas, afecta la estructura y el grado de cristalinidad de la gamma alúmina utilizada como soporte, se realizó una reacción de 390 min a 300 °C alimentando el sistema con una corriente con 40 % de agua respecto al reactivo, a un W/F=0,08  $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$  y relación H<sub>2</sub>/reactivo de 6,5.

La ausencia de limitaciones de transferencia de masa interna y externa se comprobó utilizando diferentes tamaños de las partículas de catalizador y caudal de H<sub>2</sub>, respectivamente. No se prevén limitaciones de transferencia de calor dado que los calores de reacción son relativamente pequeños.

Adicionalmente, dos conjuntos de experimentos: a  $W/F = 0,48 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$  y  $W/F = 38 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$  se repitieron 5 veces para determinar la reproducibilidad y la desviación estándar relativa del promedio de los rendimientos de los productos.

Para dilucidar los posibles caminos y completar el esquema de reacción, se llevaron a cabo experimentos donde se alimentó al sistema una solución de fenol en m-cresol (1:1), m-cresol puro y tolueno puro. En estos casos, la alimentación se alimentó con una bomba de jeringa.

### 3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.3.4 Caracterización

##### 3.3.1.1 Superficie específica y volumen de poros

La Tabla 3.1 muestra la superficie BET, el volumen de poro y diámetro medio de poro de los catalizadores frescos con distinta carga de platino sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

El área superficial de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizada como soporte fue de  $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . El procedimiento de impregnación tuvo poco efecto sobre el área específica calculada por el método BET, el volumen de poro, y diámetro de poro, y, en consecuencia, se puede esperar que los resultados de la actividad no se vean influidos por estos cambios poco significativos.

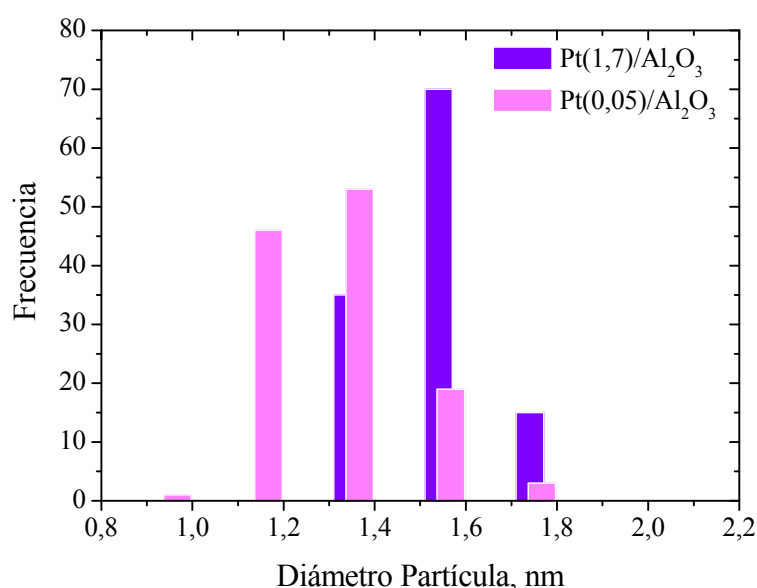
**Tabla 3.1:** Valores de área superficial BET, volumen de poro (Vg), diámetro medio de poro (dp), tamaño de partícula metálica (Dva) y dispersión calculada (datos de TEM). Catalizadores frescos.

Catalizador	Sg BET ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Vg ( $\text{ml g}^{-1}$ )	dp (Å)	Tamaño de partícula TEM (Dva) (nm)	Dispersión calculada con DVA (%)
Pt(1,7)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	214,0	0,489	110,7	1,50	54,7
Pt(0,5)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	195,0	0,490	112,8	1,43	57,4
Pt(0,1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	189,6	0,492	116,6	1,42	57,8
Pt(0,05)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	193,1	0,462	120,6	1,33	61,7

### 3.3.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

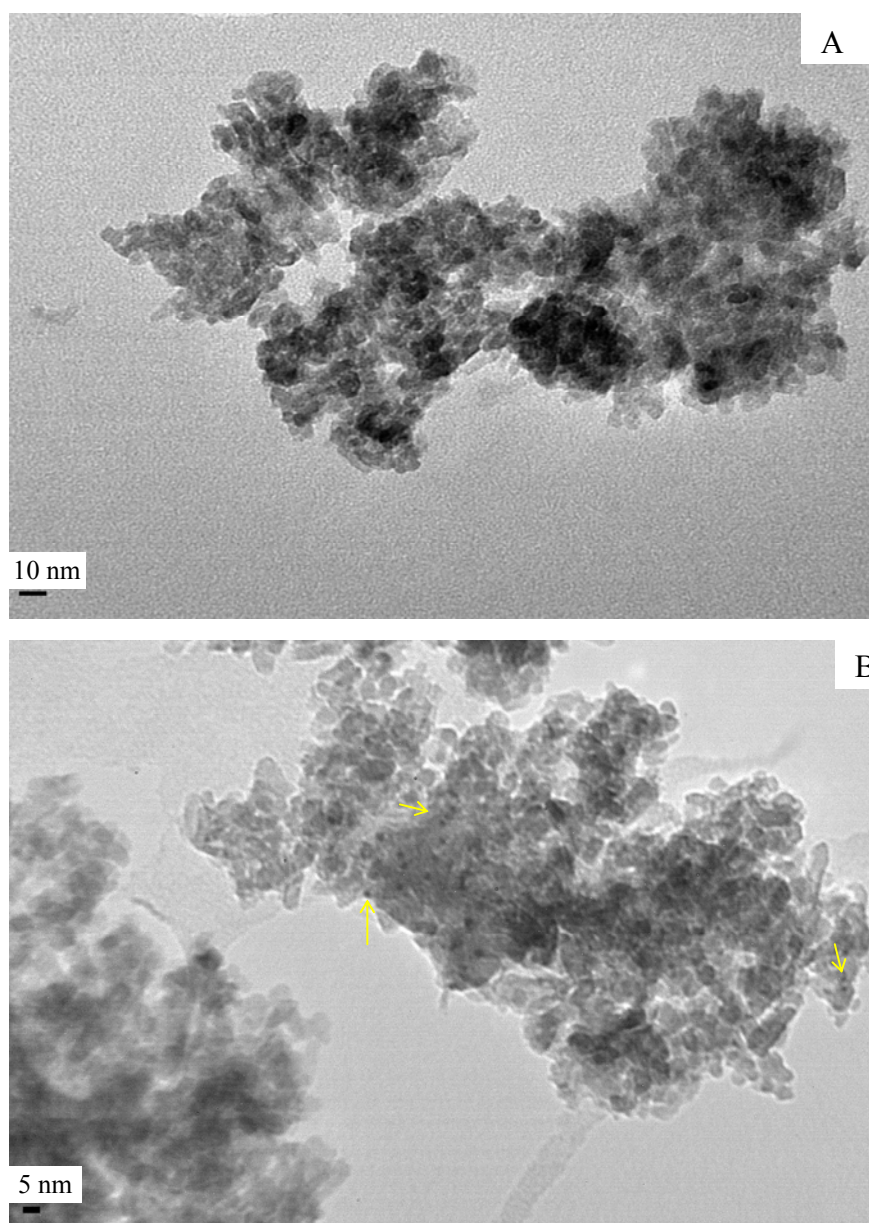
La Tabla 3.1 presenta los valores de tamaño de partícula metálica obtenidos por TEM de los catalizadores frescos con distinta carga de platino sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la dispersión teórica calculada en base a esos resultados.

La Figura 3.2 muestra los histogramas de tamaño de partícula metálica obtenidos para los catalizadores el Pt(1,7) y Pt(0,05)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 3.2:** Resultados TEM: histogramas de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt(0,05)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se puede observar que los diámetros de partículas de platino obtenido son del orden de 14 Å, lo que significa que se ha logrado una buena dispersión. No obstante, aunque el tamaño medio de partícula no es muy diferente entre los catalizadores Pt(1,7) y Pt(0,05), existe una diferencia evidente en la distribución de tamaño de partículas, con mayor cantidad de partículas más pequeñas para el catalizador con menor carga metálica. El catalizador con 0,05 % de Platino tiene una importante fracción de partículas con un diámetro inferior a 1,2 nm.



**Figura 3.3:** Foto TEM (A)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (B) Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

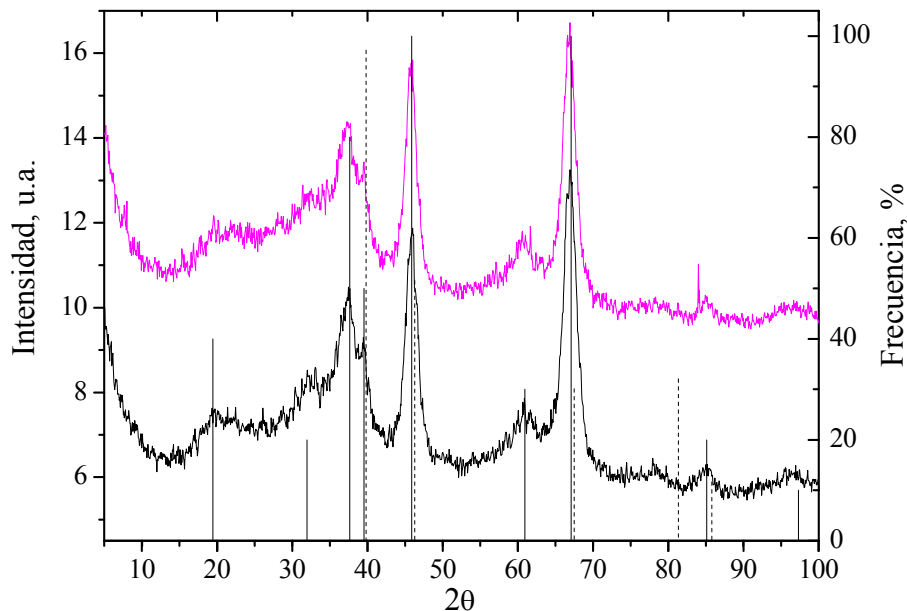
En la Figura 3.3 se muestra una foto obtenida por TEM de la gamma-alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) utilizada como soporte (A) y del catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B). El platino presenta una distribución relativamente uniforme sobre el soporte.

Para los otros catalizadores se obtuvieron similares micrografías.

### 3.3.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 3.4 muestra los difractogramas de rayos X correspondientes a la alúmina pura, y para Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el eje de la derecha se indican las frecuencias de

aparición de las señales características JCPDS-ICDD de platino (líneas de trazos) y las señales típicas de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $2\theta = 45,901$ ;  $67,093$ ;  $37,635$ ;  $39,524$ , y  $19,466$  (JCPDS ICDD-10-425) (líneas continuas).



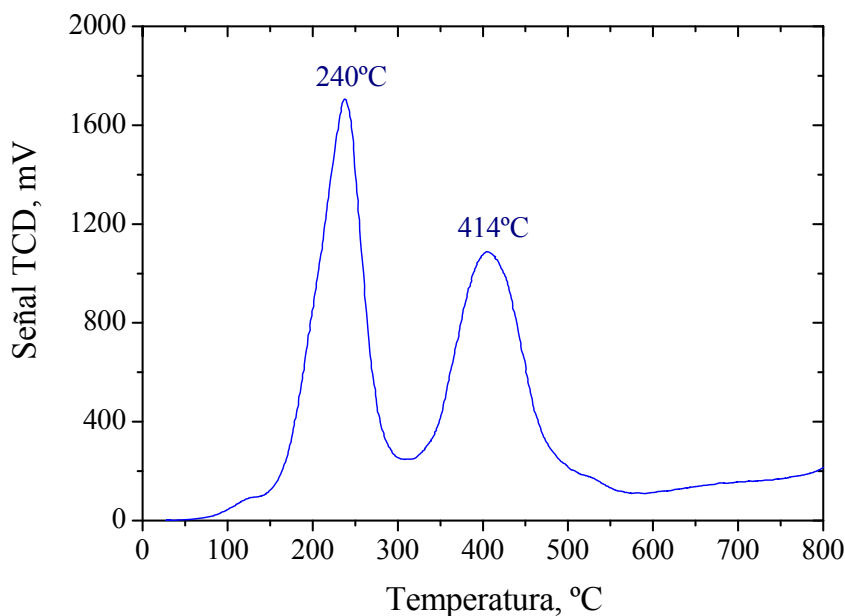
**Figura 3.4:** Patrones de XRD del catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco (magenta) y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Negro). Señales características JCPDS-ICDD de Pt (líneas de trazos) y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (líneas continuas), corresponden al eje de la derecha, frecuencia de aparición de la señal en %.

Las señales obtenidas con el catalizador son iguales a las obtenidas con el soporte. No se observaron señales correspondientes a los cristales de Platino, debido a que las partículas de metal son muy pequeñas para ser detectadas mediante esta técnica. En el equipo utilizado para obtener estos resultados, el tamaño mínimo de cristal que presenta señales en el espectro de difracción de rayos X es aproximadamente 50 Å. Como se mostró en la Tabla 3.1, el tamaño medio de las partículas de platino en estos catalizadores es del orden de 15 Å.

### 3.3.1.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

El perfil de TPR de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presenta en la Figura 3.5. Presenta dos picos, uno a 240 °C y el segundo a 414 °C, que se pueden asignar a la fase PtO<sub>x</sub> y a par-

tículas altamente dispersas con fuerte interacción con el soporte, respectivamente [40-42].

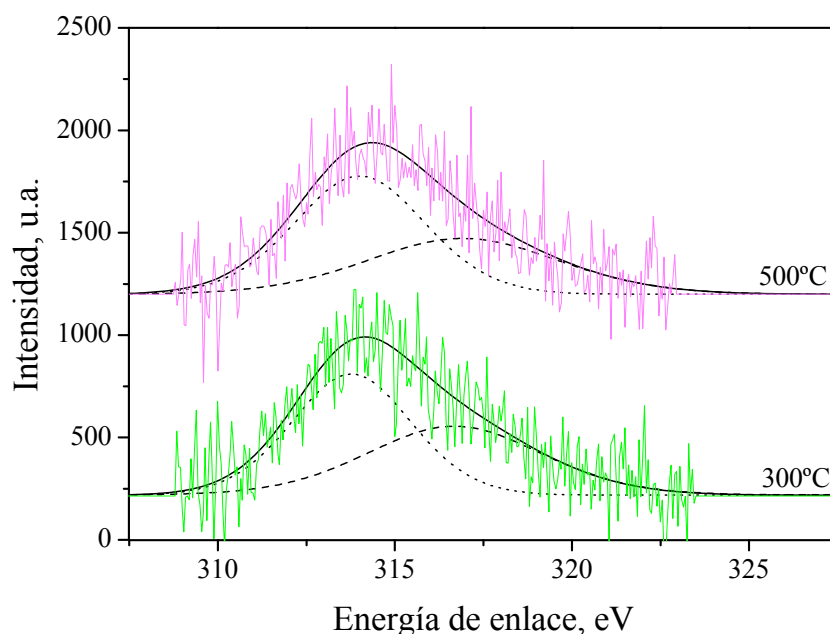


**Figura 3.5:** Perfil de TPR Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.3.1.5 Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X (XPS)

La Figura 3.6 muestra los espectros de XPS obtenidos con el Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después de la reducción a 300 y a 500 °C. Aunque las líneas de fotoemisión más intensas de platino son las derivadas de los niveles 4f, esta región se superpone con la línea de energía de Al 2p del soporte. Por lo tanto, para analizar los posibles estados de oxidación del metal se utilizó la línea Pt 4d, que si bien es más débil, no está solapada con líneas espectrales de los otros componentes. Debido a esto, la asignación del estado de oxidación del platino es compleja y la información en la literatura en este aspecto es contradictoria [38, 43]. Los bajos niveles de Platino en las muestras, junto con la naturaleza de las señales Pt 4d, introducen una incertidumbre considerable en la determinación de las energías de enlace. La Figura 3.6 presenta la región espectral de la línea Pt 4d<sub>5/2</sub>, con substracción del background tipo Shirley, de muestras de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducidas una h a 300 o a 500 °C. La descomposición de los espectros de los componentes individuales reveló la presencia de dos estados de platino: el estado reducido (Pt<sup>0</sup>) con una

energía de enlace (Eb) de 314,0-314,1 eV y el estado oxidado con un Eb de 316,9-317 eV.



**Figura 3.6:** Espectros de XPS para Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Región espectral de la línea Pt 4d<sub>5/2</sub> con substracción del background tipo Shirley. Reducido 1 h a 300 °C (verde) y 500 °C (rosa).

La Tabla 3.2 muestra las energías de enlace para Pt 4d<sub>5/2</sub> y los porcentajes de los diferentes estados del platino para las dos temperaturas de reducción. Estos resultados muestran que no hay diferencias significativas entre los dos tratamientos lo que indica una fuerte interacción metal-soporte. Como ha sido indicado por Serrano-Ruiz y col. [43], incluso después de la reducción a 500 °C, el platino parece mantener un cierto carácter  $\delta^+$ .

**Tabla 3.2:** Resultados XPS Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

		Temperatura de activación	
		300 °C	500 °C
<b>Energía de enlace</b>		314,0	314,1
<b>Pt 4d<sub>5/2</sub> (eV)</b>		316,9	317,0
%	Pt <sup>0</sup>	54,7	59,0
	PtOx	45,3	41,0



Cabe señalar que la fracción del estado oxidado en el espectro puede no corresponder a la concentración real de óxido de platino, ya que este óxido puede existir en la forma de partículas grandes. Se sabe que la intensidad de la señal en XPS está determinada por la dispersión de la muestra, además de otros factores. Dicha señal es más intensa cuando la muestra tiene una mayor dispersión. Por lo tanto, las agrupaciones pequeñas de metal pueden tener una señal más intensa que las partículas de óxido grandes, incluso si la concentración de la primera es menor [38].

### 3.3.1.6 Quimisorción

Las dispersiones metálicas, calculadas por quimisorción de H<sub>2</sub> y de CO, y a partir de los tamaños de partícula obtenidos por TEM se muestran en la Tabla 3.3. La fuerte interacción de las partículas metálicas con alúmina permite obtener agregados de partículas estables y de pequeño tamaño.

**Tabla 3.3:** Dispersión metálica de los catalizadores.

<b>Catalizador</b>	<b>Dispersión calculada con Dva (%)</b>	<b>Quimisorción de CO (%)</b>	<b>Quimisorción de hidrógeno (%)</b>
Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54,7	21,7	nm
Pt(0,5)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57,4	23,3	23,1
Pt(0,1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57,8	nm	31,0
Pt(0,05)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,7	20,2	23,0

nm: no medido

La diferencia entre la dispersión calculada en función del tamaño de partícula y los valores obtenidos por quimisorción se debe a que parte de las partículas de platino, aún luego del tratamiento a 500 °C en H<sub>2</sub> 1h, se mantienen en su forma oxidada, como ya fue mostrado a través del resultado de XPS.

Debido a que el sistema en estudio contiene una mezcla de metal reducido y metal en estado oxidado, la dispersión como se la define habitualmente, no proporciona una

descripción adecuada del sistema, y sería conveniente expresar esta información como metal expuesto, adjudicándose la quimisorción sólo al metal reducido.

### 3.3.2 Actividad catalítica

#### 3.3.2.1 Verificación de descomposición térmica en ausencia de catalizador

Se llevó a cabo un experimento a 500 °C con el reactor sin catalizador conteniendo sólo con perlas de cuarzo inertes en flujo de H<sub>2</sub>, con el fin de determinar la conversión debido a la descomposición térmica. En este caso, sólo cresol se observó a la salida del reactor. Es decir, el reactivo es completamente estable en las condiciones más rigurosas usadas para ensayar los catalizadores, no existiendo conversión por descomposición térmica a 500 °C.

#### 3.3.2.2 Actividad catalítica del soporte

Se realizaron experiencias a 300 y 500 °C utilizando alúmina pura como catalizador a los tiempos de contacto (W/F) 38 h y 0,03 h.g<sub>cat</sub>.g<sub>cresol</sub><sup>-1</sup>. Estos son los valores extremos utilizados para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores de metal soportado sobre este material.

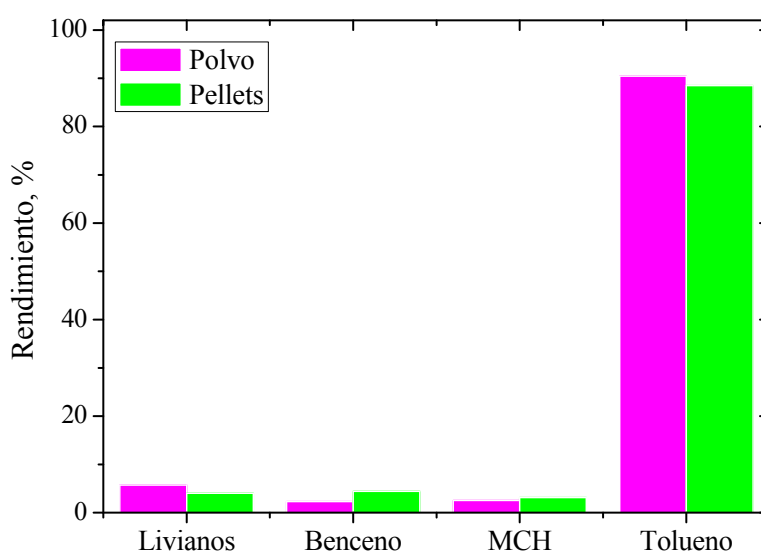
En ambos casos, sólo se detectó reactivo a la salida del reactor. Es decir, la conversión de m-cresol sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue nula. Sin embargo, luego de 160 min de reacción a 300 °C la cantidad de depósitos carbonosos detectada por análisis de TPO fue 5,14 % de C, con un máximo en el perfil a 490 °C. La alúmina presentó un color rosa tenue después de la reacción, mientras los catalizadores Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coqueados tuvieron un color gris o negro, lo que indicaría que existe una naturaleza diferente de los depósitos carbonosos formados en la alúmina y en los catalizadores.

Es muy interesante destacar que la cantidad de coque depositado sobre la alúmina fue cinco veces mayor que sobre Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bajo las mismas condiciones de reacción, lo que demuestra la importancia de la función metálica, no sólo por el cambio

que produce en las velocidades relativas de las reacciones implicadas en este sistema, sino también en el mecanismo de formación de coque. Evidentemente, la rápida desoxigenación que se produce en la función metálica, conduciendo a la formación de tolueno, (como se muestra en las siguientes secciones), y el “*spillover*” del hidrógeno, conducen a una mejora importante en la estabilidad del catalizador.

### 3.3.2.3 Verificación de control químico y reproducibilidad de resultados

La ausencia de limitaciones de transferencia de masa interna y externa se verificó usando diferentes tamaños de partícula de catalizador y velocidades de flujo de  $H_2$ , respectivamente. En la Figura 3.7 se muestran los resultados obtenidos para dos tamaños de partícula en iguales condiciones de reacción. Lo denominado *polvo* es el catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  molido a malla 100-120 y lo llamado “*pellets*” es el mismo catalizador pelletizado pasado por malla 40-80. Se obtuvieron los mismos productos con similares rendimientos, dentro del error experimental obtenido estadísticamente, como se mostrará a continuación. No se espera que haya limitaciones de transferencia de calor ya que los calores de reacción son relativamente pequeños, como se observa en la Tabla 3.4.



**Figura 3.7:** Resultados de rendimiento a productos obtenido con el catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  en polvo y pelletizado.

Por otro lado, con el catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se realizaron dos conjuntos de experimentos con W/F = 0,48 g<sub>cat.</sub> h. (g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> y W/F = 38 g<sub>cat.</sub> h. (g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>. Los experimentos se repitieron 5 veces cada uno. Se logró buena reproducibilidad siendo la desviación estándar relativa máxima de los rendimientos a productos del 8 %.

**Tabla 3.4:** Calores de reacción de las principales reacciones presentes en el sistema.

Reacción	$\Delta H_r$ (cal mol <sup>-1</sup> )
$Cresol + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow Tolueno + H_2O$	-14252
$Cresol + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow Fenol + CH_4$	-8002
$Tolueno + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow Benceno + CH_4$	-10020
$Tolueno + 3H_2 \rightarrow Metilciclohexano$	-48940
$Fenol + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow ciclohexano + H_2O$	-16270

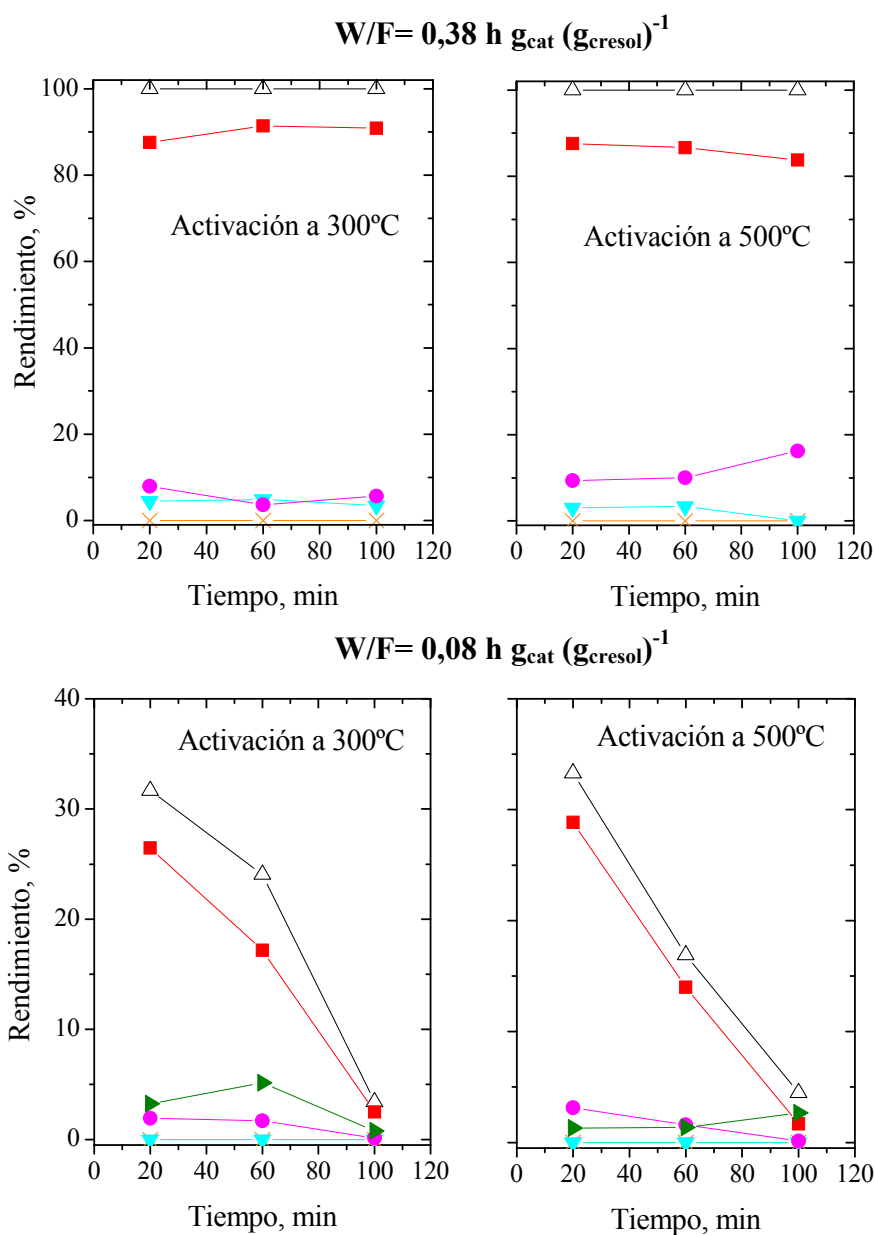
### 3.3.2.4 Efecto de la temperatura de reducción

En la Figura 3.8 se comparan los rendimientos y la conversión vs. tiempo en reacción para la desoxigenación de m-cresol obtenidos utilizando Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado a 300 y a 500 °C.

Los productos principales de reacción fueron tolueno (Tol), benceno (Bz), metilciclohexano (MCH) e hidrocarburos livianos (LH). Este grupo incluye principalmente metano, etano, propano, butano, y pequeñas cantidades de n-pentano, isopentano, 2 y 3 metilhexano y hexano. El fenol (Ph) se encontró en cantidades muy bajas. Los hidrocarburos livianos (LH) no alcanzan a resolverse con la columna utilizada “*on-line*” con el sistema de reacción. Para identificar estos productos se colocó un colector de gases a la salida del reactor y luego se inyectó “*off-line*”. Se utilizó una columna capilar Petrocol (Supelco) de 100 m y un detector FID.

Los resultados de actividad obtenidos con los catalizadores reducidos a 300 y 500 °C fueron muy similares. Debido a esto, los estudios de actividad se realizaron re-

duciendo los catalizadores a 300 °C, excepto en algunos casos seleccionados, que se indicarán específicamente.

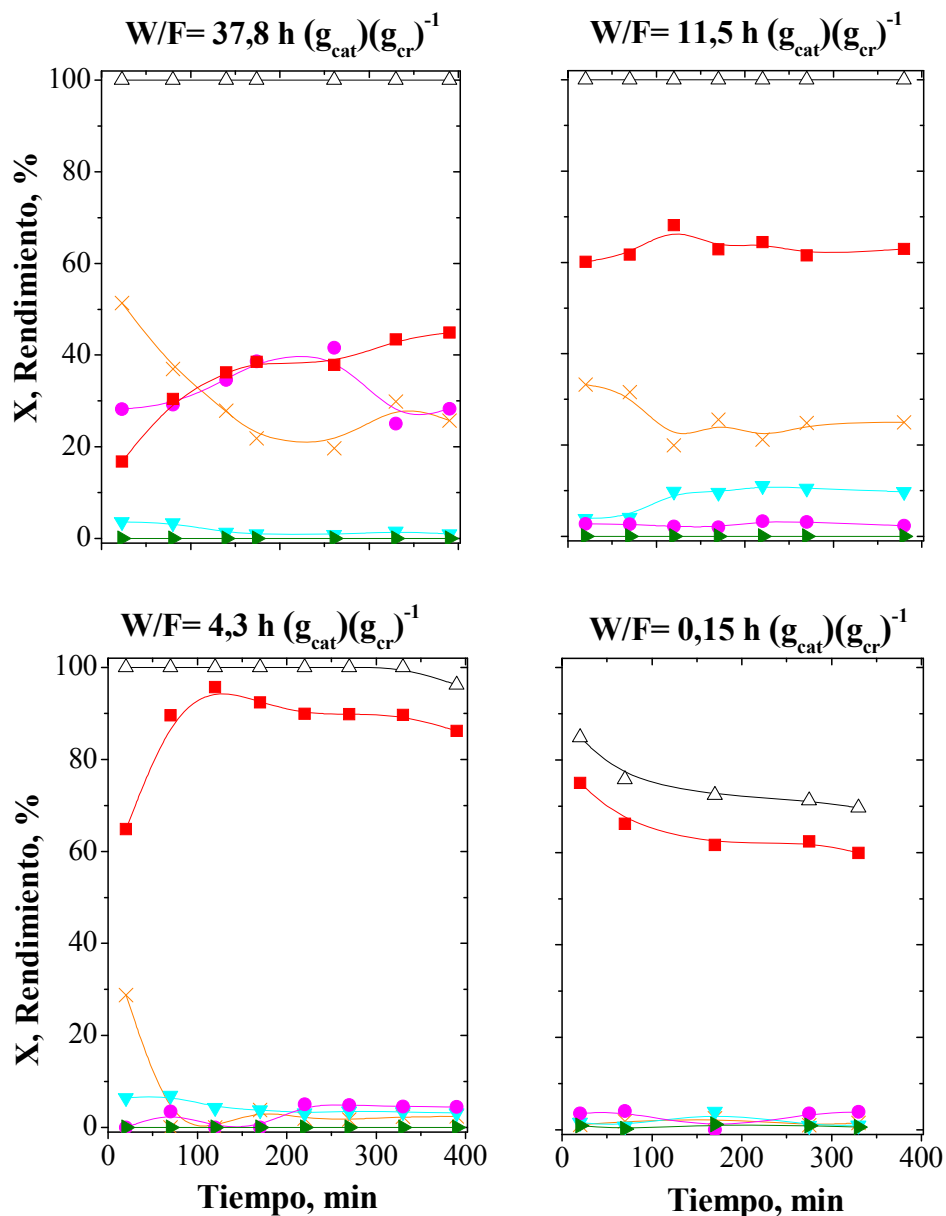


**Figura 3.8:** Conversión de cresol y rendimiento de productos vs. tiempo de reacción para diferentes tiempos de contacto (W/F) sobre Pt(1,7%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado a 300 °C y 500 °C. T<sub>reacción</sub>=300 °C Referencias: Conversión de m-cresol ( $\Delta$ ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno ( $\nabla$ ), metilciclohexano ( $\bullet$ ), tolueno ( $\blacksquare$ ), fenol ( $\blacktriangleright$ ).

### 3.3.2.5 Efecto del tiempo de contacto

La conversión y el rendimiento a diferentes productos vs. tiempo en reacción para la desoxigenación de m-cresol a 300 °C y diferentes tiempos de contacto (W/F) se mues-

tran en la Figura 3.9. Los productos principales de reacción fueron tolueno (Tol), benceno (Bz), metilciclohexano (MCH) e hidrocarburos livianos (LH). El producto oxigenado fenol (Ph) se obtuvo en cantidades muy bajas.



**Figura 3.9:** Conversión de cresol y rendimiento a productos vs. tiempo de reacción para diferentes tiempos de contacto (W/F) sobre Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 300 °C H<sub>2</sub>/cresol=510. Referencias: Conversión de m-cresol ( $\Delta$ ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno ( $\nabla$ ), metilciclohexano ( $\bullet$ ), tolueno ( $\blacksquare$ ), fenol ( $\blacktriangleright$ ).

Estos resultados están en concordancia con la conversión reportada por Do y col. [25], con un catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 260 °C y W/F=0,58 h, obtuvieron una conversión del 38 %.

Para los tiempos de contacto 37,8; 11,5 y 4,3  $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h.} (\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$  los niveles de conversión fueron del 100 %. Sólo fue menor que 100 % en el caso de  $W/F=0,15 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h.}(\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$ . Sin embargo, los rendimientos de los distintos productos fueron cambiando con el avance de la experiencia, lo que indica que se produjo desactivación del catalizador. En todos los casos de conversión 100 %, se observó que el rendimiento a benceno y productos livianos disminuyó en función del tiempo, mientras que el rendimiento a tolueno aumentó. Sólo se observó una cantidad significativa de metilciclohexano para el mayor tiempo de contacto. Estos cambios en los rendimientos en función del tiempo se deben, como se verá más adelante, a la desactivación del catalizador por formación de depósitos de carbón tanto en el metal como en los sitios ácidos del soporte.

Para mayores tiempos de reacción, la disminución del rendimiento a tolueno también se hace evidente, siendo más notorio a los menores tiempos de contacto. Además, es de suponer que la adsorción tipo coplanar necesaria para hidrogenar tolueno a metilciclohexano también se vuelve más difícil, debido a la deposición de coque, lo que introduce un efecto geométrico que afecta la actividad y selectividad.

El análisis GC-MS de las muestras condensadas de productos, confirmó la identificación hecha por el análisis en línea de GC-FID. Los productos metilciclohexanol y metilciclohexeno no fueron observados. Estos compuestos, de observarse, hubieran dado un indicio del mecanismo de desoxigenación de tolueno, ocurriendo a través de la hidrogenación del anillo del cresol, con posterior deshidratación y deshidrogenación a tolueno.

Por otro lado, se detectaron pequeñas cantidades de dimetilfenil, dimetildifenil y dimetil benzofenona. Los grupos metilo de estos compuestos pueden ser hidrocraqueados, dando como resultado cantidades de metano que contribuyen a la fracción liviana denominada LH. Debido a esta contribución, el rendimiento de esta última fue superior al rendimiento que debería dar si el metano solo proviene de la hidrogenólisis de tolueno a benceno o de cresol a fenol.

De acuerdo con los resultados observados, las reacciones de hidrocrqueo secundarias se desactivan más rápido que la reacción de desoxigenación de cresol a tolueno. Por lo tanto, al avanzar la reacción se produce menos metano y su rendimiento sigue la misma tendencia que el rendimiento de benceno, como puede observarse para tiempos de contacto menores a  $4,3 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h} \cdot (\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$ .

### 3.3.2.6 Balance de C

Con el catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se realizó un balance de C, teniendo en cuenta que los hidrocarburos livianos no pueden separarse en la columna utilizada para tomar muestras en línea durante las pruebas catalíticas.

Suponiendo que los hidrocarburos livianos están representados por el metano, en una reacción estándar de 160 min a 300 °C,  $W/F=37,7 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h} \cdot (\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$ ,  $H_2/\text{cresol} = 510$ , con un porcentaje de livianos del 30 %, la recuperación de C calculada es del 90 %. Sin embargo, dado que existen otros compuestos con mayor cantidad de C, la pérdida podría ser menor del 10 %.

Para una reacción en iguales condiciones pero con  $W/F=0,06 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h} \cdot (\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$  y donde la cantidad de livianos fue muy baja, el porcentaje de recuperación fue cercana al 97 % suponiendo que dichos compuestos están representados mayoritariamente por metano.

### 3.3.2.7 Efecto de la carga de metal en la distribución de productos

La reacción de desoxigenación de m-cresol se evaluó con diferentes cargas de platino en el rango 0,05 a 1,7 %.

Los resultados de actividad de estos catalizadores evaluados a igual tiempo de contacto y relación  $H_2/\text{cresol}$  se resumen en la Tabla 3.5. Todos los catalizadores alcanzaron 100 % de conversión, lo que demuestra la alta actividad de este catalizador para la conversión de m-cresol. El catalizador con la menor carga de metal produjo una cantidad significativa de hidrocarburos livianos, en comparación con el catalizador con



1,7 % de platino. Por consiguiente, el rendimiento de tolueno fue significativamente menor en los catalizadores de menor carga. En la Sección (3.2.1.2) se mostró que las partículas de Platino son más pequeñas en el catalizador con 0,05 %. Si bien existe una relación entre la actividad hidrogenolítica y el tamaño de partícula, en esta serie de catalizadores no existe una diferencia de tamaños como para manifestarse en una diferencia en actividad para la ruptura de los enlace C-C. Debe tenerse en cuenta que la producción de compuestos livianos también puede ocurrir por craqueo de compuestos más pesados formados por condensación en los sitios ácidos.

Por otro lado, el catalizador con la mayor carga de platino tiene la proporción sitios metalitos-sitios ácidos más alta. Por consiguiente, las velocidades relativas de las reacciones implicadas en el mecanismo para la conversión de m-cresol son diferentes, lo que afecta notablemente la distribución de productos.

Al aumentar el contenido de metal, la transformación de cresol a tolueno catalizada por esta función, se produce a mayor velocidad que la reacción de condensación catalizada por ácido, formando de este modo un compuesto más estable como el tolueno. Por lo tanto, esto conduce a una disminución de la velocidad de formación de hidrocarburos ligeros. Es importante destacar que cada reacción implica varios pasos y diferentes funciones catalíticas. Por ejemplo, la deshidroxilación de m-cresol al tolueno implica una primera etapa de hidrogenación en el metal y a continuación, la deshidratación en el ácido [25]. De acuerdo con los resultados de actividad, la función metálica controla la velocidad de reacción de deshidroxilación de m-cresol.

**Tabla 3.5:** Distribución de productos a los 20 min de reacción (1° muestra), obtenida con distintos catalizadores.  $W/F=37,7 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$ , Relación molar  $\text{H}_2/\text{cresol}=510$ . Temperatura:  $300^\circ\text{C}$ .

%Pt	Conversión	MCH	LH	TOL	Bz	MCH/Tol	Bz/Tol
0,05	100	3,27	45,9	46,4	4,04	0,08	0,09
0,1	100	3,83	41,8	51,2	3,02	0,07	0,06
0,5	100	4,61	36,7	56,8	1,85	0,07	0,03
1,7	100	5,71	6,88	86,11	1,28	0,07	0,01

La relación de metilciclohexano/tolueno (MCH/Tol) fue prácticamente la misma en los cuatro catalizadores. La relación benceno/tolueno disminuyó al aumentar la carga de platino, siendo 0,09 para el Pt(0,05)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0,01 para Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabla 3.5). A pesar de que, en las condiciones utilizadas la conversión fue del 100 %, esta gran diferencia entre los dos catalizadores indica que hay una diferencia significativa en las velocidades relativas de deshidroxilación y desmetilación al incrementar el contenido de metal. Esta dependencia de la relación benceno/tolueno al incrementar la carga de platino, indica que la velocidad de reacción de deshidroxilación (que produce tolueno) aumentó en relación a la velocidad de formación de fenol y su posterior desmetilación a benceno.

Para verificar este comportamiento se llevaron a cabo experimentos adicionales manteniendo la relación H<sub>2</sub>/cresol, pero modificando el W/F con el fin de obtener conversiones similares, pero inferiores a 100 %. Los resultados a isoconversión se muestran en la Tabla 3.6. Fue posible medir la actividad con las conversiones en el orden de 70 %, aunque obviamente trabajando a diferentes tiempos de contacto (W/F).

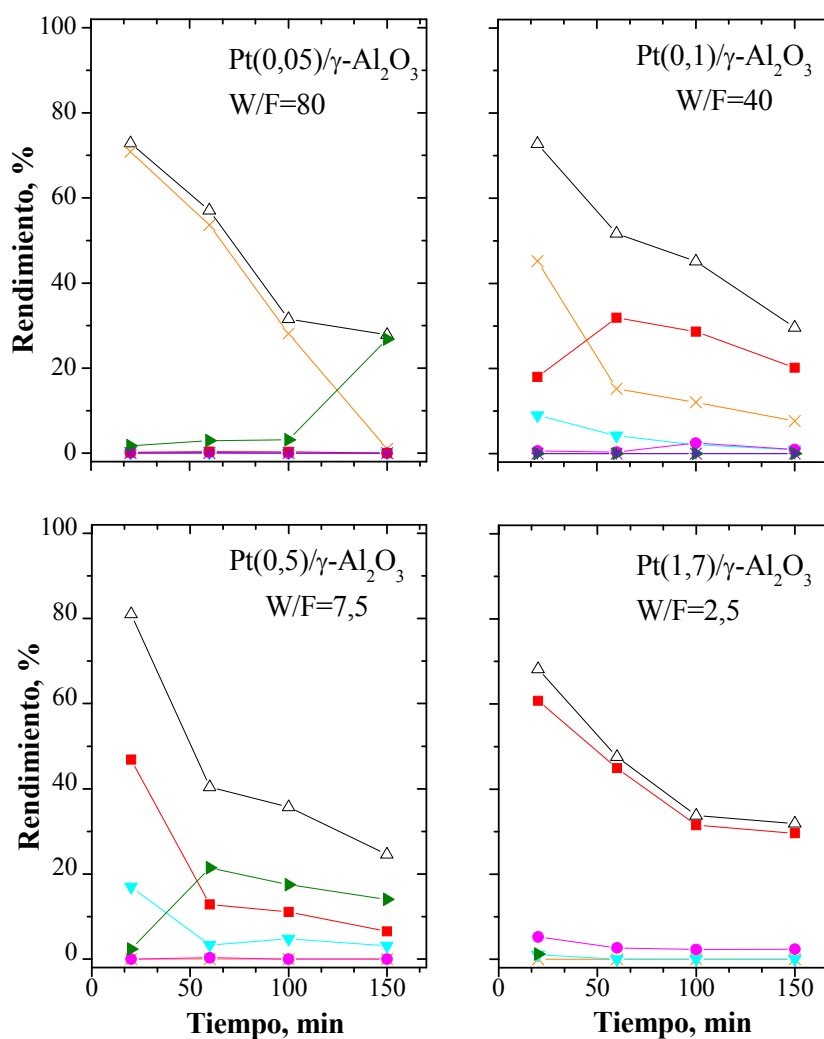
**Tabla 3.6:** Distribución de productos obtenida con distintos catalizadores, a los 20 min de reacción, conversión inicial 70 % aproximadamente, Relación molar H<sub>2</sub>/cresol = 1483.

%Pt	Conversión	MCH	LH	TOL	Bz	Fenol	MCH/Tol	Bz/Tol
0,05	72,8	0,0	70,9	0,2	0,0	1,7	0,23	0,00
0,1	76,0	3,0	44,8	17,8	8,9	1,5	0,17	0,50
0,5	70,0	4,0	0,0	46,8	16,9	2,3	0,09	0,36
1,7	68,9	5,2	0,0	60,7	2,0	1,2	0,09	0,03

Es importante destacar que la selectividad a tolueno aumenta al incrementar el contenido de metal, tal como se mostró en la Tabla 3.5, utilizando estas nuevas condiciones de reacción. La relación benceno/tolueno también sigue la misma tendencia que la mostrada en la Tabla 3.5, disminuyendo al aumentar el contenido de metal, excepto en el caso del catalizador Pt(0,05%) en el que, debido a la alta selectividad a hidrocarburos livianos, la producción de benceno fue despreciable. En resumen, al aumentar el

contenido de metal, es decir, a mayor relación sitios metálicos/sitios ácidos, la reacción de desoxigenación de m-cresol a tolueno se convierte en el principal camino de reacción, siendo más rápido que la desmetilación de cresol a fenol, y que la condensación seguida por reacciones de hidrocrqueo para dar compuestos livianos.

En la Figura 3.10 se muestran la conversión y el rendimiento de los distintos productos para los cuatro catalizadores. Observar que al utilizar el catalizador con menor carga de platino, es decir, con mayor cantidad relativa de sitios ácidos, se obtiene la mayor selectividad a los productos livianos LH. Estos provienen fundamentalmente de compuestos de condensación que se producen principalmente sobre sitios ácidos.



**Figura 3.10:** Distribución de productos para los 4 catalizadores Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 300 °C, H<sub>2</sub>/cresol=1483. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos (X), benceno (▼), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (►).

La desactivación conduce a un aumento en la selectividad a fenol, como consecuencia de la pérdida de actividad tanto del metal, que forma benceno por hidrogenólisis, como del ácido, que produce la deshidratación del fenol. En el catalizador de menor carga de platino, no se ven favorecidas las reacciones de desoxigenación que producen tolueno a partir de cresol, o benceno a partir de fenol. Para la carga 0,1 % de Pt, ocurre algo similar existiendo gran cantidad de livianos, aunque en este caso existe una cantidad relativa mayor de sitios metálicos por lo que el fenol se convierte a benceno y el cresol a tolueno. Para la carga siguiente, 0,5 % de Pt, los productos livianos prácticamente no se observan, siendo el tolueno y el benceno los productos principales en el inicio de la reacción. Al desactivarse este catalizador comienza a aparecer fenol. Para la mayor carga, 1,7 %, sólo se observa tolueno con gran selectividad, y metilciclohexano en cantidades apreciables.

Los valores de porcentaje de depósitos carbonosos obtenido por la técnica de TPO, luego de 150 min correspondientes a las reacciones a isoconversión, se observan en la Tabla 3.7. Lo llamado  $W/F_{Cr}$  es el tiempo de contacto utilizado a lo largo de esta tesis, expresado como masa de catalizador dividido el caudal de cresol en g de cresol por hora,  $g_{cat} \cdot h \cdot g_{cr}^{-1}$ . Por otro lado, el  $W/F_{total}$  es el tiempo de contacto total, expresado como la masa de catalizador dividido el caudal total de gases que ingresan al sistema (cresol + H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)  $g_{cat} \cdot h \cdot g_{total}^{-1}$ . La cantidad de cresol alimentada por unidad de masa de platino, está representada por la variable:  $W*\%Pt/F_{Cr}$ . Se expresa como la cantidad de metal expuesto dividido por el caudal de cresol  $g_{Pt} \cdot h \cdot g_{Cr}^{-1}$ .  $W*\%Pt/F_{total}$  es una medida de la cantidad de gases que se ponen en contacto con cada partícula de metal, y se expresa como la cantidad de metal expuesto dividido por el caudal de total  $g_{Pt} \cdot h \cdot g_{total}^{-1}$ .

**Tabla 3.7.** Resumen de las condiciones de reacción y porcentaje de depósitos carbonosos.

Carga Pt (%)	Relación molar H <sub>2</sub> /cresol	W/F <sub>Cr</sub>	W/F <sub>Total</sub>	W*%Pt/F <sub>Cr</sub>	W*%Pt/F <sub>Total</sub>	TPO %C*
0,05	1483,6	79,9	2,90	0,040	0,0015	1,3
0,1	1483,6	40,0	1,45	0,040	0,0015	5,3
0,5	1483,6	7,5	0,27	0,037	0,0014	5,5
1,7	1483,6	2,5	0,09	0,041	0,0015	2,4

\*Valores obtenidos luego de 150 min de reacción

El contenido de coque formado muestra un máximo en función del contenido de Platino. Esta dependencia compleja está relacionada a que en cada caso, los productos de reacción obtenidos son muy diferentes y por lo tanto son diferentes los precursores de coque que se forman. En este capítulo se mostrará que el coque proviene mayormente del cresol, aunque también se forma a partir de tolueno y los otros productos que se polimerizan en la función ácida. El tolueno presenta menor tendencia a la formación de coque que compuestos oxigenados o parcialmente hidrogenados. Por esta razón, el catalizador con la mayor carga de platino, que es más selectivo a tolueno, produce menos coque que los dos catalizadores con cargas siguientes inferiores. En el caso del catalizador con la carga mínima de platino (mínima relación sitios metálicos/ácidos), sin embargo, produce una cantidad muy baja de coque, debido a que los sitios metálicos no son suficientes para hidrogenar parcialmente los compuestos que serán los precursores de coque.

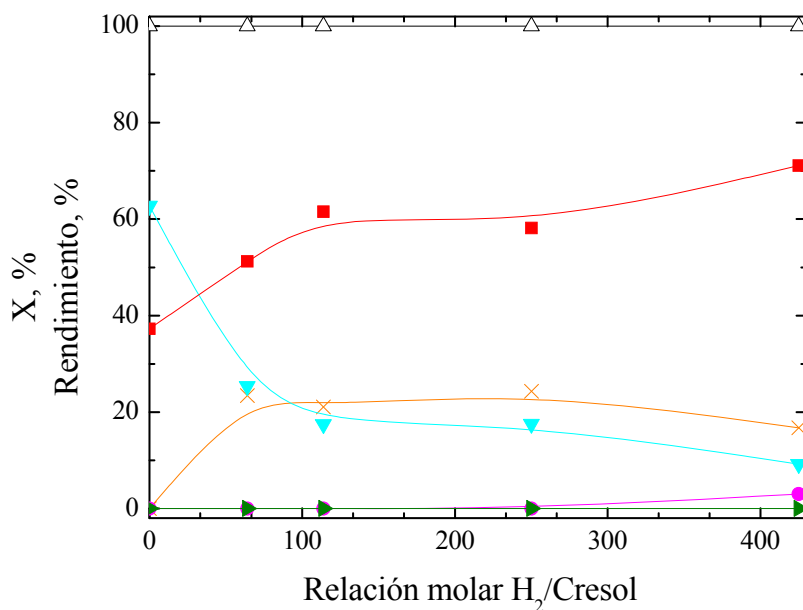
### ***3.3.2.8 Efecto de la relación molar $H_2$ /cresol sobre la distribución de productos y estabilidad del catalizador***

El efecto de la relación  $H_2$ /cresol sobre la distribución de productos se estudió a 300 °C sobre Pt(1,7)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ . El W/F fue de 6,4  $g_{cat}.h.(g_{cresol})^{-1}$  y la relación molar  $H_2$ /cresol se varió cambiando la presión parcial de  $H_2$  en una corriente de  $N_2$ , y manteniendo constante la velocidad de flujo total en 30  $ml.min^{-1}$ .

La conversión y los rendimientos de los productos, después de 20 min de reacción, se muestran en la Figura 3.11.

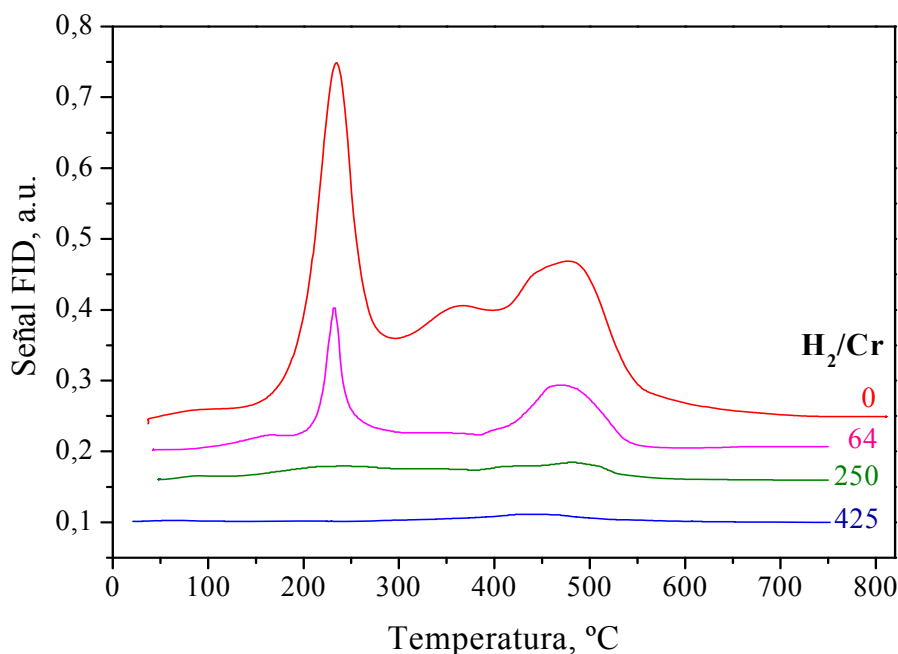
El rendimiento a tolueno fue mayor y el rendimiento a benceno menor al aumentar la relación  $H_2$ /cresol. El metilciclohexano sólo fue observado a la mayor relación de  $H_2$ /cresol. Estos resultados permiten concluir que al aumentar la presión parcial de hidrógeno, la velocidad de desoxigenación a tolueno aumenta en relación a la velocidad de la reacción de desmetilación a fenol. Debido a esto, una menor cantidad de benceno se observó a una mayor relación de  $H_2$ /cresol. Esto se debe a que la velocidad de trans-

formación de tolueno a benceno es más lenta que la desoxigenación de fenol a benceno, como se discutirá más adelante (Figura 3.17 A y B).



**Figura 3.11:** Conversión de Cresol y rendimiento de productos vs. Relación molar H<sub>2</sub>/cresol. Catalizador: Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 300 °C, P=1 bar, W/F=6,4 g<sub>cat</sub>·h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▽), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (◀).

El porcentaje de C depositado en el catalizador después de 150 min de reacción se determinó por TPO. Los perfiles correspondientes se presentan en la Figura 3.12.



**Figura 3.12:** Perfiles de TPO Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P=1 bar, W/F=6,4 g<sub>cat</sub>·h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>, 300 °C, luego de 150 min de reacción, para distintas relaciones molares H<sub>2</sub>/cresol.

Cuanto mayor fue la relación de  $H_2$ /cresol, menor fue la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador.

En la Tabla 3.8 se muestran los porcentajes de C obtenidos en cada caso.

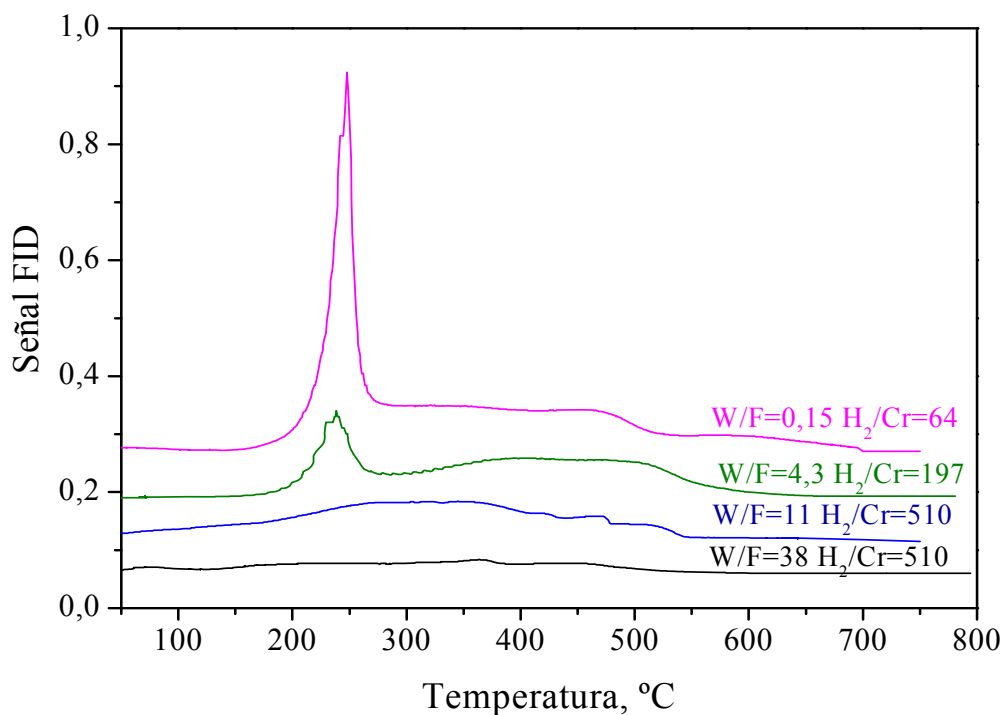
**Tabla 3.8:** Valores de %C obtenidos para el catalizador Pt(1,7%)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  usado en reacciones con diferente relación molar  $H_2$ /cresol a 300 °C y  $W/F = 6,4 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$ .

Relación molar $H_2$ /Cresol	Presión parcial $H_2$	%C
0	0,00	1,50
64	0,13	1,22
250	0,50	0,40
425	0,83	0,33

\*Valores que corresponden a los perfiles de la Figura 3.12.

### 3.3.2.9 Depósitos carbonosos

Los depósitos de coque se determinaron por análisis de TPO de los catalizadores Pt(1,7%)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  usados. Se observaron dos máximos en todos los perfiles, alrededor de 250 y 450 °C (Figura 3.13).



**Figura 3.13:** Perfiles de TPO de Pt(1,7%)/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , P=1 bar para distintos W/F.

El primer pico es agudo, con un ancho en la base de 50 °C. Estos dos máximos corresponden a carbono depositado sobre el metal o cerca de las partículas de metal, y sobre el soporte, respectivamente [44, 45].

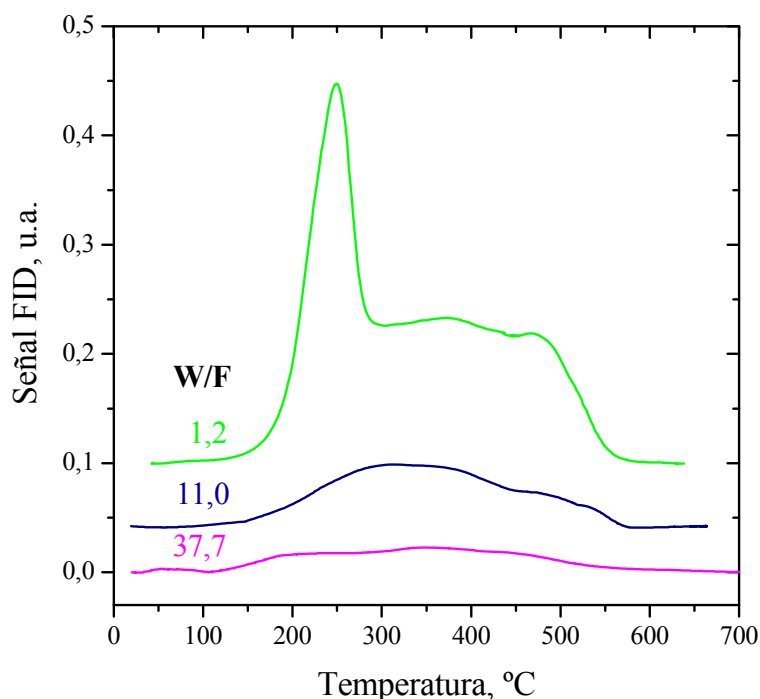
El contenido de depósitos carbonosos en el catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función del tiempo de contacto se resume en la Tabla 3.9. La relación H<sub>2</sub>/cresol fue constante en estos experimentos. Se muestra que al disminuir el tiempo de contacto, existe mayor cantidad de coque depositado. Esto indica que la desactivación por formación de coque es debida principalmente al cresol, o sea, a través de un mecanismo de formación de coque de tipo paralelo, con velocidad de deposición más rápida a partir del reactivo que de los productos. Muy probablemente, los compuestos depositados sobre el catalizador son productos de condensación de cresol, similar a la dimetilbenzofenona, detectada en cantidades bajas por GC-Masa. Un mecanismo de desactivación similar, es decir, con una disminución en el contenido de coque al aumentar el W/F, se observó en la alquilación de isobutano con butenos [46], en el reformado de n-heptano sobre Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no sulfurado [47] y en la deshidratación de etanol en zeolitas [48]. En la conversión de metanol a olefinas también se propuso que las especies oxigenadas en la superficie del catalizador se transforman por un mecanismo paralelo en coque y en las olefinas [49].

**Tabla 3.9:** Contenido de carbón sobre Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido por TPO. Reacción a 300 °C, H<sub>2</sub>/Cr=510, 390 min.

W/F g <sub>cat</sub> h(g <sub>cresol</sub> ) <sup>-1</sup>	TPO %C
1,2	1,82
11,3	1,05
37,7	0,39

Es más, en la Figura 3.14 se ve que para los tiempos de contacto más altos, el pico relacionado con el carbón depositado cerca del metal es muy pequeño. Los sitios ácidos del soporte forman coque con mayor facilidad.



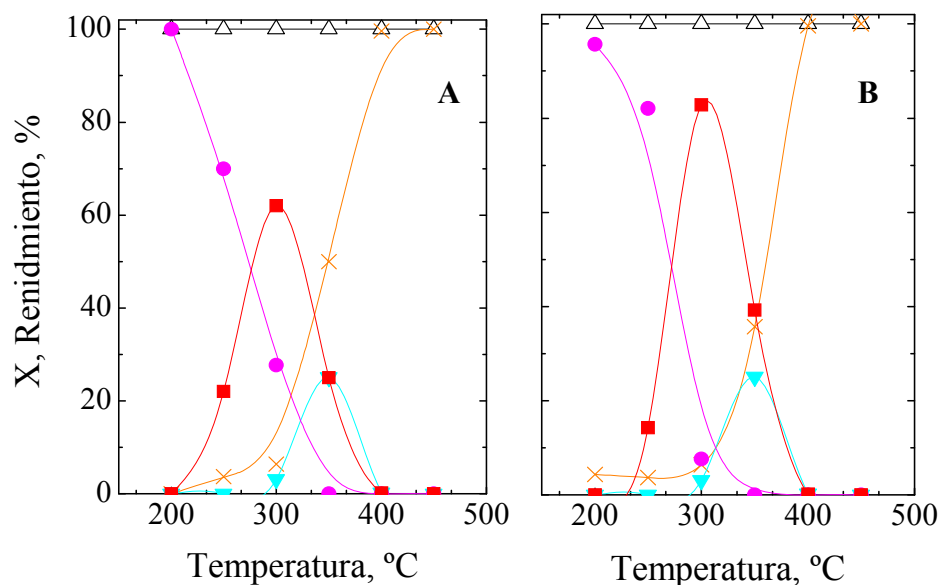


**Figura 3.14:** Perfil de TPO para distintos tiempos de contacto e igual relación molar  $H_2/\text{cresol}=510$  sobre  $Pt(1,7)/\gamma-Al_2O_3$ .

Por otro lado, se observó que a igual tiempo de contacto, cuánto mayor es la relación de  $H_2/\text{cresol}$ , menor es la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador. Los resultados de TPO para estas experiencias se mostraron en la Tabla 3.8.

### 3.3.2.10 Efecto de la temperatura sobre la selectividad

El efecto de la temperatura de reacción se estudió en experiencias en las cuales se aumentó gradualmente la temperatura en escalones de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , manteniendo el valor 30 min constante en cada etapa, y luego se realizó el camino inverso. Estas experiencias se realizaron utilizando  $Pt(1,7)/\gamma-Al_2O_3$ . En la Figura 3.15 A, se muestran los resultados obtenidos al aumentar la temperatura de reacción. Los rendimientos obtenidos a cada temperatura al aumentar su valor, no fueron exactamente los mismos que los obtenidos al recorrer el camino descendente de temperatura (Figura 3.15 B), lo que indica que hubo desactivación.



**Figura 3.15:** Efecto de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos en presencia de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W/F=11 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/cresol=510. (A) Camino ascendente de temperatura, (B) Camino descendente. Referencias: Conversión de m-cresol ( $\Delta$ ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno ( $\nabla$ ), metilciclohexano ( $\bullet$ ), tolueno ( $\blacksquare$ ), fenol ( $\blacktriangleright$ ).

Claramente pueden distinguirse tres rangos de temperatura. En el intervalo de temperatura inferior (por debajo de 250 °C), el producto principal es metilciclohexano. En este rango, se produjeron reacciones de desoxigenación e hidrogenación, pero no se observan productos de hidrocrqueo. En el rango de temperatura intermedia (250-350 °C) se favorece la desoxigenación de cresol, siendo tolueno el producto principal. En el rango de temperatura más alto (por encima de 350 °C) se observan hidrocarburos livianos y benceno como principales productos de reacción. Es importante destacar que la desactivación lleva a un aumento en la selectividad hacia tolueno, y una disminución hacia hidrocarburos ligeros y metilciclohexano (comparar las Figuras 3.15 A y B).

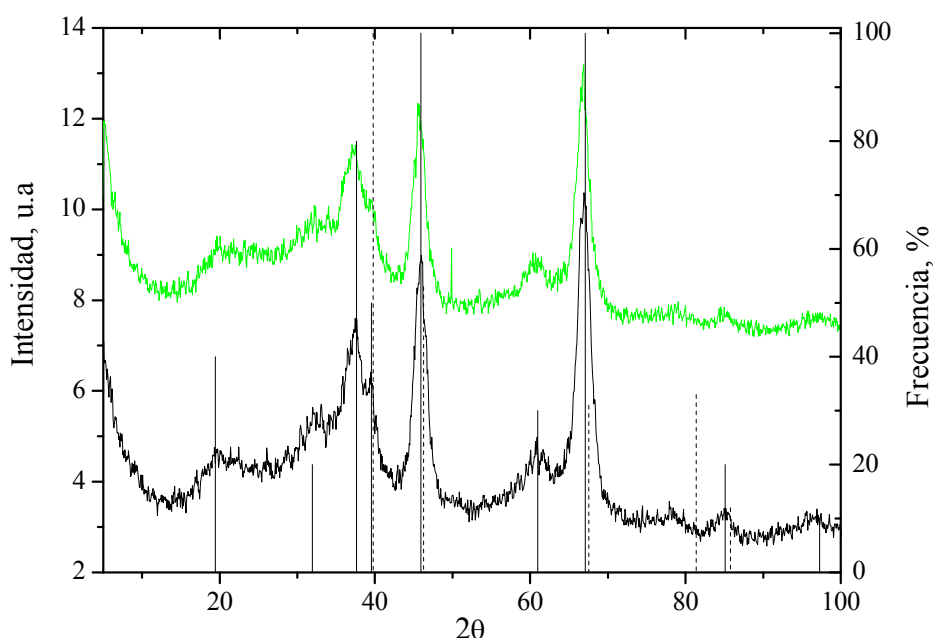
Si los productos livianos fueran solo metano proveniente de la desmetilación del tolueno que da benceno, o del cresol para dar fenol y posteriormente benceno, el rendimiento de este último y de los llamados livianos debería ser el mismo. Sin embargo, como los productos livianos además se forman por el hidrocrqueo de productos de condensación de cresol, esto conduce a un rendimiento superior al del benceno, como se

observa en los datos de actividad obtenidos, al aumentar la temperatura. Se puede concluir que la eliminación de oxígeno del cresol puede realizarse con éxito en diferentes niveles de temperatura y presión atmosférica, de acuerdo con los productos deseados.

### 3.3.2.11 Efecto del agua en la actividad y estabilidad

Se ha reportado que la gamma alúmina es inestable en presencia de grandes cantidades de agua [50, 51]. Así, el agua presente en el bio-oil junto con el agua generada durante la reacción de desoxigenación puede tener un efecto adverso sobre el tiempo de vida del catalizador [52, 53].

En la Figura 3.16 se muestran los patrones de difracción de rayos X del catalizador fresco y el expuesto 390 min a una corriente con 40 % de agua respecto al reactivo, con un  $W/F=0,08 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h}(\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$ . Esta proporción es la reportada por estudios de composición de bio-oil de distinta procedencia, que fueron presentados en el Capítulo I.



**Figura 3.16:** Espectros de XRD del catalizador de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratado en presencia de agua (verde) y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Negro). Señales características JCPDS-ICDD de Pt (línea discontinua) y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (línea continua)

Ambos difractogramas son similares. Es decir, la estructura del catalizador se mantuvo luego de ser sometido a un tratamiento en presencia de un alto contenido de agua a 300 °C.

Por otro lado, las conversiones y distribución de productos obtenidas en ambos casos fueron similares.

Se concluye que una concentración de agua del 40 % en la corriente de alimentación al sistema, no afecta las propiedades texturales de la gamma-alúmina ni el desempeño del catalizador en las condiciones de trabajo utilizadas.

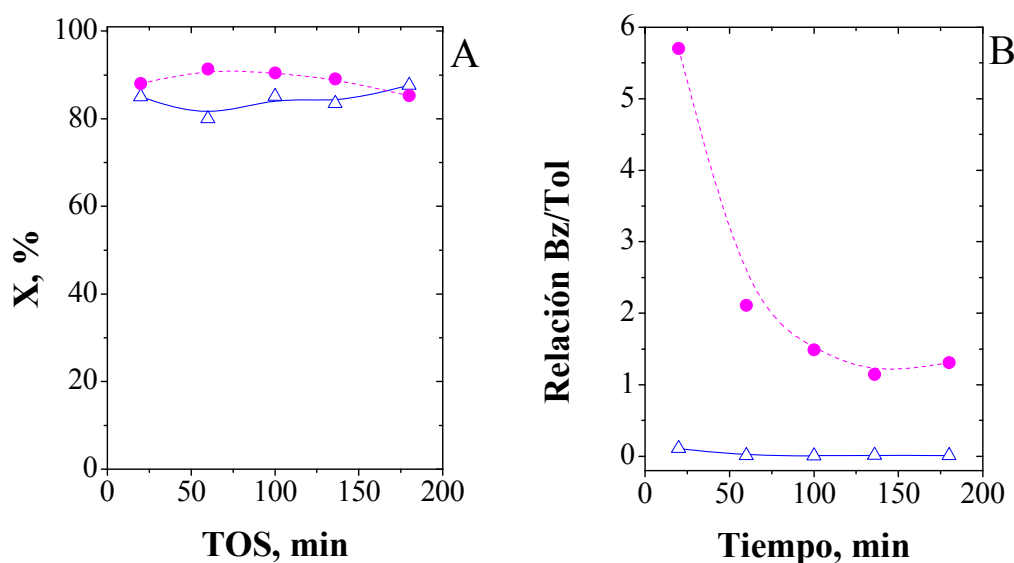
### ***3.3.2.12 Las rutas de desoxigenación de cresol***

Con el fin de aportar al conocimiento de los caminos de reacción de desoxigenación de m-cresol, se realizaron experiencias alimentando fenol al sistema para determinar si se formaba benceno a partir del mismo en las condiciones de reacción en las que se trabajó.

El problema principal de alimentar fenol al sistema es que este compuesto es sólido a temperatura ambiente, y por tanto desde el punto de vista operativo se complica notablemente su manipuleo. Es decir, es necesario encontrar un solvente inerte, que no reaccione con fenol ni al entrar en contacto con el catalizador. Por otro lado, debía ser un compuesto tal que permita ser identificado por GC pero sin superponerse con los picos de reactivo ni de los productos.

La solución encontrada fue utilizar como alimentación una mezcla 50 %p/p de fenol en m-cresol. Si el benceno proviene tanto de tolueno como de fenol, la relación de benceno/tolueno será mayor cuando se alimenta la mezcla de fenol más cresol, ya que la única fuente de tolueno es cresol. El tiempo de contacto (W/F) para este experimento fue  $0,1 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{g}_{\text{reactivo}})^{-1}$ . Los niveles de conversión y la relación de benceno/tolueno correspondientes a las dos experiencias, es decir, utilizando sólo cresol y utilizando la solución fenol-cresol, obtenido con Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se muestran en las Figuras 3.17 A y B. La conversión de la solución como una función del tiempo siguió el mismo compor-

tamiento que para m-cresol puro. Sin embargo, la relación de benceno/tolueno fue notablemente mayor cuando se alimentó la mezcla de cresol-fenol, lo que confirma que el benceno se formó por desoxigenación de fenol rápidamente. Puesto que el rendimiento de benceno es bajo en todas las condiciones de reacción a 300 °C con m-cresol, otra conclusión importante que se puede extraer de estos resultados es que la velocidad de formación del fenol por desmetilación de cresol sobre catalizadores Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es mucho menor que la velocidad de desoxigenación del cresol.

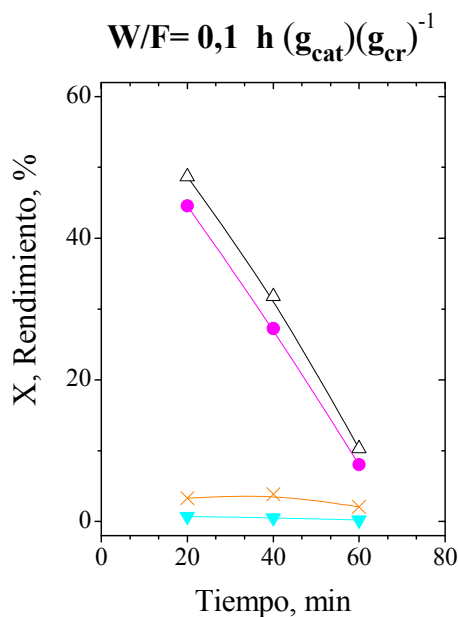


**Figura 3.17:** (A) Conversión de reactivos; (B) Relación molar de benceno-tolueno; Alimentación: ( $\Delta$ ) cresol; (- $\bullet$ -) solución (1:1) fenol:cresol, Catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 300 °C,  $H_2/\text{cresol} = 100$ ,  $W/F=0,1 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}(\text{g}_{\text{reactants}})^{-1}$ .

Este es un resultado muy importante a destacar, ya que la selectividad hacia productos desoxigenados es muy alta. Estos resultados también indican que la transalquilación de m-cresol formando fenol y dimetilfenol no ocurre a una velocidad apreciable debido a la débil acidez de la alúmina, en contraste con el resultado obtenido con un catalizador con una mayor acidez [54].

En otro experimento se alimentó tolueno al reactor con el catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con el fin de investigar el otro posible camino de reacción para la formación de benceno, y también para la producción de metilciclohexano. Las condiciones experimentales fueron  $T=300 \text{ °C}$  y  $W/F=0,1 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}(\text{g}_{\text{reactivo}})^{-1}$ . La Figura 3.18 muestra los

resultados de conversión y rendimientos. Se obtuvo metilciclohexano como producto principal y muy poca cantidad de benceno. Este resultado indica que el catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue más selectivo para la hidrogenación de anillo que para el hidrocrqueo, bajo estas condiciones de reacción. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en la hidrogenación de fenol por Talukdar y col. [54].



**Figura 3.18:** Conversión de tolueno y rendimiento a productos vs tiempo de reacción. Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a 300 °C, relación molar H<sub>2</sub>/tolueno=50, W/F=0.1 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>reactivos</sub>)<sup>-1</sup>. Referencias: Conversión de tolueno (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▼), metilciclohexano (●).

Si se consideran sólo las reacciones planteadas, los productos livianos observados deberían ser sólo metano. Sin embargo, el catalizador se desactiva a lo largo de la reacción y por ende, la diferencia en rendimientos entre productos livianos y benceno se debe principalmente al hidrocrqueo de productos condensados en el catalizador.

En base a las experiencias realizadas, las rutas de reacción propuestas para la desoxigenación de m-cresol se mostraron en la Figura 3.1, en el que cada paso puede implicar uno o más intermediarios no observados en este estudio debido a sus muy bajas concentraciones en la fase gas, o a que reaccionan muy rápidamente. El tolueno se forma por desoxigenación de cresol mientras que el fenol se forma por hidrogenólisis del

grupo metilo del cresol. Existen dos rutas diferentes para generar benceno. La hidrogenólisis del grupo metilo de tolueno produce benceno y metano, mientras que la desoxigenación de fenol también forma benceno. La última reacción puede ocurrir tanto en el metal como en los sitios ácidos [25]. Se ha propuesto que esta reacción comienza en el metal en el cual se hidrogena parcialmente el anillo aromático, y luego la rotura del enlace C-O se produce por deshidratación en sitios ácidos, para finalmente redeshidrogenarse en el metal [55]. La hidrogenólisis del grupo metilo del tolueno fue confirmada utilizando tolueno como reactivo. En esta reacción, se encontraron benceno y metilciclohexano como los productos de reacción, aunque el primero apareció en cantidades muy bajas. El otro camino de reacción para la formación de benceno, es decir, desoxigenación de fenol, se confirmó por la alimentación de la mezcla de fenol y cresol. Como se ve en la Figura 3.17, la relación de benceno/tolueno, para el mismo nivel de conversión, fue mucho mayor cuando se alimenta la mezcla de fenol-cresol, lo que confirma que el benceno también se forma a partir de fenol, pero a mayor velocidad que la desmetilación del tolueno. Finalmente, el metilciclohexano fue obtenido mediante la hidrogenación de tolueno.

### 3.4 CONCLUSIONES

La desoxigenación de m-cresol se realizó con éxito con catalizadores Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a presión atmosférica; siendo los principales productos de reacción tolueno, benceno y metilciclohexano, dependiendo de las condiciones de reacción. El rendimiento del producto deseado se puede regular mediante el cambio de la carga de metal, la relación H<sub>2</sub>/cresol y la temperatura de reacción. La hidrogenación de tolueno a metilciclohexano se ve favorecida a baja temperatura, mientras que el rendimiento a tolueno tiene un máximo en los niveles de temperatura intermedios (alrededor de 300 °C), ya que a temperaturas altas el tolueno se transforma en benceno por desmetilación. Además, se ha visto que existe una relación óptima de sitios metálicos-sitios ácidos que mejora la selectividad hacia tolueno y estabilidad del catalizador.

La desactivación del catalizador se debe principalmente a productos de condensación de cresol depositados sobre la superficie del mismo. La cantidad de coque depositado en Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante la desoxigenación de m-cresol es bastante bajo, del orden de 1 %p/p, con una fracción importante de coque formado sobre las partículas metálicas.



### 3.5 REFERENCIAS

- [1] A. Oasmaa, S. Czernik, Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils state of the art for the end users, *Energy & Fuels*, 13 (1999) 914-21.
- [2] Y.-H.E. Sheu, R.G. Anthony, E.J. Soltes, Kinetic studies of upgrading pine pyrolytic oil by hydrotreatment, *Fuel Process. Technol.*, 19 (1988) 31-50.
- [3] E.G. Baker, D.C. Elliott, Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Oils, in: A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (eds.) *Research in Thermochemical Biom ass Conversion*, Springer Netherlands, 1988, pp. 883-95.
- [4] F. Agblevor, S. Besler, Inorganic compounds in biomass feedstocks. 1. Effect on the quality of fast pyrolysis oils, *Energy Fuels*, 10 (1996) 293-98.
- [5] W. Craig, E. Coxworth, Conversion of vegetable oils to conventional liquid fuel extenders, in: *Proc. Sixth Can. Bioenergy R&D Seminar, Richmond, Canada*, 1987, pp. 407-11.
- [6] R. Maggi, B. Delmon, A. Bridgwater, Advances in thermochemical biomass conversion, in, Elsevier Applied Science, London, 1993.
- [7] R. Maggi, A. Centeno, B. Delmon, Biomass Energy Environ, in: *Proceedings of the 9th European Bioenergy Conference, Elsevier, Oxford*, 1996, pp. 327.
- [8] P. Grange, E. Laurent, R. Maggi, A. Centeno, B. Delmon, Hydrotreatment of pyrolysis oils from biomass: reactivity of the various categories of oxygenated compounds and preliminary techno-economical study, *Catal. Today*, 29 (1996) 297-301.
- [9] C.A. Fisk, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck, S.A. Lewis, Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen, *Appl. Catal. A*, 358 (2009) 150-56.
- [10] Y. Wang, T. He, K. Liu, J. Wu, Y. Fang, From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis, *Bioresour. Technol.*, 108 (2012) 280-84.
- [11] J. Adjaye, N. Bakhshi, Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst performance and reaction pathways, *Fuel Process. Technol.*, 45 (1995) 185-202.
- [12] S.P. Katikaneni, J.D. Adjaye, R.O. Idem, N.N. Bakhshi, Catalytic conversion of canola oil over potassium-impregnated HZSM-5 catalysts: C2-C4 olefin production and model reaction studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 3332-46.
- [13] P.T. Williams, P.A. Horne, The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils, *Fuel*, 74 (1995) 1839-51.
- [14] J. Adjaye, N. Bakhshi, Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts, *Fuel Process. Tech.*, 45 (1995) 161-83.
- [15] E.-J. Shin, M.A. Keane, Gas-phase hydrogenation/hydrogenolysis of phenol over supported nickel catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 883-92.

- [16] J. Adjaye, N. Bakhshi, Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: model compound studies and reaction pathways, *Biomass Bioenergy*, 8 (1995) 131-49.
- [17] P. Chantal, S. Kaliaguine, J. Grandmaison, Reactions of phenolic compounds over HZSM-5, *Appl. Catal.*, 18 (1985) 133-45.
- [18] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, J. Bilbao, Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 2610-18.
- [19] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao, Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. II. Aldehydes, ketones, and acids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 2619-26.
- [20] R. Olcese, M. Bettahar, D. Petitjean, B. Malaman, F. Giovanella, A. Dufour, Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. B*, 115 (2012) 63-73.
- [21] M.Á. González-Borja, D.E. Resasco, Anisole and Guaiacol Hydrodeoxygenation over Monolithic Pt-Sn Catalysts, *Energy Fuels*, 25 (2011) 4155-62.
- [22] J. Filley, C. Roth, Vanadium catalyzed guaiacol deoxygenation, *J. Mol. Catal. A*, 139 (1999) 245-52.
- [23] A. Ausavasukhi, Y. Huang, A.T. To, T. Sooknoi, D.E. Resasco, Hydrodeoxygenation of m-cresol over gallium-modified beta zeolite catalysts, *J. Catal.*, 290 (2012) 90-100.
- [24] X. Zhu, L.L. Lobban, R.G. Mallinson, D.E. Resasco, Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst, *J. Catal.*, 281 (2011) 21-29.
- [25] P.T.M. Do, A.J. Foster, J. Chen, R.F. Lobo, Bimetallic effects in the hydrodeoxygenation of meta-cresol on gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt-Ni and Pt-Co catalysts, *Green Chemistry*, 14 (2012) 1388-97.
- [26] A.J. Foster, P.T. Do, R.F. Lobo, The synergy of the support acid function and the metal function in the catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol, *Top. Catal.*, 55 (2012) 118-28.
- [27] H. Wan, R.V. Chaudhari, B. Subramaniam, Catalytic Hydroprocessing of p-Cresol: Metal, Solvent and Mass-Transfer Effects, *Top. Catal.*, 55 (2012) 129-39.
- [28] R.C. Runnebaum, T. Nimmanwudipong, D.E. Block, B.C. Gates, Catalytic conversion of compounds representative of lignin-derived bio-oils: a reaction network for guaiacol, anisole, 4-methylanisole, and cyclohexanone conversion catalysed by Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Catal. Sci. Tech.*, 2 (2012) 113-18.
- [29] T. Nimmanwudipong, R.C. Runnebaum, D.E. Block, B.C. Gates, Catalytic Reactions of Guaiacol: Reaction Network and Evidence of Oxygen Removal in Reactions with Hydrogen. *Catal. Lett.*, 141 (2011) 779-83
- [30] R.K. Oberlander, Aluminas for catalysts: their preparation and properties, *Appl. Ind. Catal.*, 3 (1984) 63-112.

- [31] C. Morterra, G. Magnacca, A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species, *Catal. Today*, 27 (1996) 497-532.
- [32] C.-B. Wang, H.-G. Lee, T.-F. Yeh, S.-N. Hsu, K.-S. Chu, Thermal characterization of titania-modified alumina-supported palladium and catalytic properties for methane combustion, *Thermochim. Acta*, 401 (2003) 209-16.
- [33] T. Ishihara, K. Harada, K. Eguchi, H. Arai, Electronic interaction between supports and ruthenium catalysts for the hydrogenation of carbon monoxide, *J. Catal.*, 136 (1992) 161-69.
- [34] A.Y. Stakheev, L. Kustov, Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s, *Appl. Catal. A*, 188 (1999) 3-35.
- [35] S.-D. Mo, Y.-N. Xu, W.-Y. Ching, Electronic and Structural Properties of Bulk  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 1193-97.
- [36] D. Ciuparu, L. Pfefferle, Support and water effects on palladium based methane combustion catalysts, *Appl. Catal. A*, 209 (2001) 415-28.
- [37] N. Rodriguez, S. Oh, R. Dallabetta, R. Baker, In-Situ Electron Microscopy Studies of Palladium Supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{ZrO}_2$  in Oxygen, *J. Catal.*, 157 (1995) 676-86.
- [38] A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, V.I. Zaikovskii, O.A. Stonkus, I.G. Danilova, L.M. Plyasova, I.A. Polukhina, A.I. Boronin, Metal-support interactions in Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for CO oxidation, *Appl. Catal. B*, 97 (2010) 57-71.
- [39] J. Benson, H. Hwang, M. Boudart, Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported palladium surface areas, *J. Catal.*, 30 (1973) 146-53.
- [40] C. Meephoka, C. Chaisuk, P. Samparnpiboon, P. Prasertthdam, Effect of phase composition between nano  $\gamma$ - and  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst in CO oxidation, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 546-50.
- [41] A.C.S.F. Santos, S. Damyanova, G.N.R. Teixeira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, F.B. Passos, J.M.C. Bueno, The effect of ceria content on the performance of Pt/ $\text{CeO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in the partial oxidation of methane, *Appl. Catal. A*, 290 (2005) 123-32.
- [42] M.J. Tiernan, O.E. Finlayson, Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts, *Appl. Catal. B*, 19 (1998) 23-35.
- [43] J.C. Serrano-Ruiz, G.W. Huber, M.A. Sánchez-Castillo, J.A. Dumesic, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Effect of Sn addition to Pt/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts: An XPS,  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer and microcalorimetry study, *J. Catal.*, 241 (2006) 378-88.
- [44] J. Barbier, E. Churin, P. Marecot, Coking of Pt-Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pt-Re/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in different pressures of cyclopentane, *J. Catal.*, 126 (1990) 228-34.
- [45] J. Barbier, E. Churin, J.M. Parera, J. Riviere, Characterization of coke by hydrogen and carbon analysis, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1985, 323-30.
- [46] C. Querini, E. Roa, Deactivation of solid acid catalysts during isobutane alkylation with C4 olefins, *Appl. Catal. A*, 163 (1997) 199-215.

- [47] C. Querini, S. Fung, Coke and Product Profiles Formed Along the Catalyst Bed During n-Heptane Reforming: I. Nonsulfided Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Catal.*, 141 (1993) 389-406.
- [48] F. Wang, M. Luo, W. Xiao, X. Cheng, Y. Long, Coking behavior of a submicron MFI catalyst during ethanol dehydration to ethylene in a pilot-scale fixed-bed reactor, *Appl. Catal.*, 393 (2011) 161-70.
- [49] A. Izadbakhsh, F. Khorasheh, Simulation of activity loss of fixed bed catalytic reactor of MTO conversion using percolation theory, *Chem. Eng. Sci.*, 66 (2011) 6199-208.
- [50] D.C. Elliott, G.G. Neuenschwander, T.R. Hart, J. Hu, A.E. Solana, C. Cao, A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock, *Ther. Chem. Biomass Conv.*, 2006.
- [51] E. Furimsky, F.E. Massoth, Deactivation of hydroprocessing catalysts, *Catal. Today*, 52 (1999) 381-495.
- [52] A. Bridgwater, Catalysis in thermal biomass conversion, *Appl. Catal. A*, 116 (1994) 5-47.
- [53] A. Bridgwater, Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass, *Catal. Today*, 29 (1996) 285-95.
- [54] A.K. Talukdar, K.G. Bhattacharyya, S. Sivasanker, Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts, *Appl. Catal. A*, 96 (1993) 229-39.
- [55] D.R. Taylor, K.H. Ludlum, Structure and orientation of phenols chemisorbed on  $\gamma$ -alumina, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 2882-86.

# CAPÍTULO IV

Desoxigenación de m-cresol. Regeneración de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



## 4.1 INTRODUCCIÓN

En el Capítulo III se estudió el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la reacción de desoxigenación de m-cresol, el cual se usa en este estudio como un compuesto modelo de bio-oil. Los principales productos de desoxigenación fueron tolueno, benceno y metilciclohexano, dependiendo de las condiciones de reacción.

En todas las reacciones implicadas en las desoxigenación de m-cresol participan ambas funciones, metálica y ácida. En cada paso existe una etapa más lenta, que será catalizada por una u otra función, siendo en este caso dicha función la más importante para esa reacción. Ambas funciones se desactivan por formación de coque. Sin embargo, la función ácida se desactiva de manera más rápida. Debido a esto, la selectividad a productos livianos, que proviene del craqueo de productos condensados sobre la función ácida, disminuye a medida que avanza la reacción, y la selectividad a tolueno, cuya formación depende más fuertemente de la función metálica, aumenta.

Como se mostró en el Capítulo III, Sección 3.2.2.9, generalmente en los perfiles de oxidación a temperatura programada del Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desactivado se observa un primer pico bien definido, que se corresponde con el coque depositado sobre los sitios metálicos o cerca de ellos, y una segunda señal más amplia, a mayor temperatura, que está relacionada con el coque depositado sobre los sitios ácidos [1, 2].

Adicionalmente, se mostraron los perfiles de TPO obtenidos después de 136 min de reacción a diferentes tiempos de contacto (Figura 3.14, Capítulo III, Sección 3.2.2.9). Esta variable conduce a importantes cambios en las características del coque formado. El porcentaje de coque en los catalizadores usados disminuyó al aumentar el tiempo de contacto. La formación de depósitos carbonosos se da a través de un mecanismo paralelo, en el que el coque se forma más rápido a partir del reactivo que de los productos. Al disminuir el tiempo de contacto también lo hace la conversión, y consecuentemente existe una concentración mayor de cresol a lo largo del lecho catalítico. Un mecanismo de desactivación similar, se observó en la alquilación de

isobutano con butenos [3], en el reformado de n-heptano sobre Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no sulfurado [4], en la deshidratación de etanol en zeolitas [5], y en la conversión de metanol a olefinas [6].

Para valores altos del tiempo de contacto (W/F), sólo se observa claramente la señal que aparece a mayor temperatura en el perfil de TPO, lo que indica que prácticamente no se produce deposición de coque sobre los sitios metálicos. Es decir que, a altos tiempos de contacto se observa principalmente deposición de coque sobre los sitios del soporte. Esto obviamente conducirá a su desactivación, dado que la misma se debe principalmente a los productos de condensación de cresol depositados sobre la superficie del catalizador. Es claro que existe un marcado efecto de los productos oxigenados en la velocidad de formación de coque sobre las partículas metálicas o en las proximidades de las mismas.

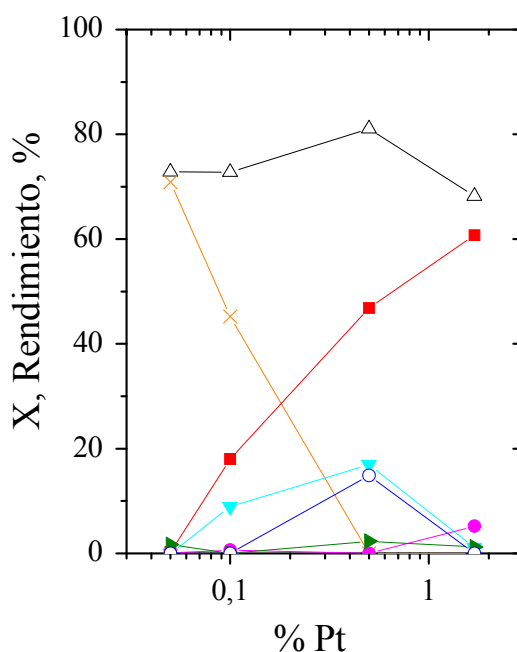
En el Capítulo III, Figura 3.12, se mostraron los perfiles de TPO y las cantidades de coque depositado luego de reacciones llevadas a cabo usando diferentes relaciones molares H<sub>2</sub>/cresol. Al aumentar esta relación, disminuyó la cantidad de coque formado sobre el catalizador. Para una relación de 250, el primer pico del perfil de TPO apenas se distingue, mientras que existe una pequeña cantidad de coque depositado sobre los sitios ácidos. El aumento de la presión parcial de H<sub>2</sub> produce un efecto pronunciado en el coque relacionado con las partículas metálicas. Por un lado, tiene un efecto directo sobre la cinética de las diferentes reacciones involucradas en el sistema cambiando la distribución de productos. Por otro lado, tiene un efecto indirecto debido a que afecta las velocidades de formación de coque sobre cada función, al hidrogenarlos o hidrocraquearlos. Este hecho fue en el estudio de la desoxigenación de ésteres con Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> realizado por Do y col. [7]. Cuando se utilizó octanoato de metilo como alimentación, se obtuvo una mezcla de alcanos y alquenos de siete carbonos, que resulta de la descarbonilación o descarboxilación del éster, ácidos y otros compuestos que contienen un oxígeno en su estructura. Además, se forman pequeñas cantidades de hidrocarburos de 8 carbonos. Los compuestos C<sub>8</sub> se originaron a partir de la



eliminación sucesiva de oxígeno tanto vía vacancias de oxígeno creadas en el soporte de gamma-alúmina, como por hidrogenólisis directa del enlace C-O en los sitios de metal, o bien mediante una combinación de deshidratación e hidrogenación. Cuando la reacción se llevó a cabo en atmósfera de hidrógeno, la formación de productos pesados tales como diheptil-cetona, n-pentadecano, y octiloctanoato fue mucho menor que cuando la reacción fue llevada a cabo en flujo de gases inertes.

La distribución de productos en función de la carga de metal fue también estudiada en el Capítulo III, Sección 3.2.2.7, cambiando el porcentaje de platino en el catalizador, de 0,05 a 1,7 %p/p. Allí se mostraron las conversiones y los rendimientos a lo largo del tiempo de reacción para cada carga y los porcentajes de carbón obtenidos en cada caso.

La Figura 4.1 muestra los rendimientos de productos obtenido a 20 min de reacción para los catalizadores con diferentes cargas de platino y similar conversión inicial de cresol.



**Figura 4.1:** Conversión y rendimientos iniciales de los productos obtenidos con catalizadores con distinta carga de Pt a 300 °C,  $H_2/\text{cresol}=1483$ . Referencias: Conversión de m-cresol ( $\Delta$ ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno ( $\blacktriangledown$ ), metilciclohexano ( $\bullet$ ), tolueno ( $\blacksquare$ ), fenol ( $\blacktriangle$ ) y xilenos ( $\circ$ ).

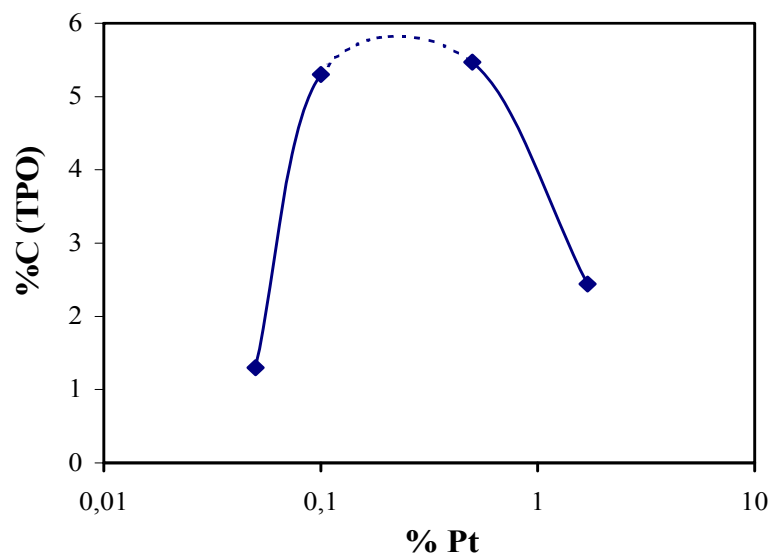
Las selectividades para diferentes productos cambian significativamente con la carga de platino. Las cargas de platino altas favorecen la reacción de desoxigenación dando principalmente tolueno como producto. Aunque se requiere una cierta cantidad de sitios ácidos para la reacción de desoxigenación de cresol, el paso limitante parece ser el activado por el metal. En cambio, las menores cargas de platino favorecen la formación de productos livianos. Estos productos se forman por craqueo de productos pesados formados por condensación en los sitios ácidos del soporte, siendo el paso limitante el craqueo de estos productos de condensación. Por consiguiente, sobre este catalizador, una mayor concentración de los productos condensados en la superficie, aumenta la selectividad hacia productos livianos.

Evidentemente, la relación sitios metálicos/sitios ácidos determina la distribución de productos y la formación de coque, aunque ambos tipos de funciones son necesarias para producir tanto la desoxigenación como productos livianos. De esta manera, aunque la desoxigenación es activada por metal, se propuso que procede a través de un mecanismo que implica la deshidratación del anillo sobre los sitios ácidos, pero con un paso inicial de hidrogenación parcial sobre los sitios metálicos. La formación de productos livianos se activa sobre la función ácida, pero el craqueo de los productos condensados requiere de la activación del hidrógeno sobre la función metálica. Estas reacciones bifuncionales compiten en el sistema, siendo la relación sitios metálicos/sitios ácidos el parámetro que hace posible favorecer una de las rutas de reacción.

La Figura 4.2 muestra la cantidad total de coque depositado en función de la carga de metal del catalizador, luego de 136 min de reacción con conversión inicial cercana al 80 %.

Se observa un máximo en la curva, que claramente demuestra que existe una fuerte dependencia de la distribución de productos con la carga metálica. Si bien la molécula de cresol es la principal precursora de coque, según los resultados para distintos tiempos de contacto analizados anteriormente, existen otros compuestos en el

sistema, como tolueno, benceno, fenol y especies intermedias parcialmente hidrogenadas, que promueven la formación del mismo.



**Figura 4.2:** Porcentaje de C depositado sobre cada catalizador obtenido por TPO en función del contenido de platino. Catalizadores: Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Condiciones: 136 min de reacción a 300 °C, Relación molar H<sub>2</sub>/cresol =1483, conversión inicial 80 %.

Es bien sabido que, en presencia de catalizadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados en reformado de naftas, la formación de coque se produce a través de un mecanismo que involucra ambas funciones, metálica y ácida [8, 9].

A valores altos de carga metálica, la velocidad de formación de tolueno es muy rápida, y dado que este compuesto presenta baja tendencia a formar coque, la cantidad de residuos carbonosos formados es pequeña. En el otro extremo, para cargas bajas de platino, también se observa menor formación de coque, y esto se debe a que en estos catalizadores la actividad de hidrogenación-deshidrogenación es extremadamente baja. El primer paso de formación de coque, que implica la hidrogenación parcial del anillo, ocurre a velocidades bajas y como consecuencia, la formación de coque es baja [8, 9].

La desactivación y regeneración de catalizadores bifuncionales aplicados a la desoxigenación de cresol o compuestos fenólicos se encuentran poco estudiadas en la literatura. Ausavasukhi y col. [10] estudiaron la desoxigenación de m-cresol sobre zeolitas H-Beta modificadas con Galio (Ga/HBEA) y propusieron que una parte

importante de la alimentación queda fuertemente adsorbida dentro de la zeolita, formando un "pool" de especies oxigenadas. También observaron que la hidrogenólisis de productos condensados, así como de algunos de los agregados moleculares más grandes que comienzan a condensar, se acelera en gran medida con la presencia de Ga y H<sub>2</sub> en la fase de gas.

Foster y col. [11] estudiaron la desoxigenación de m-cresol con Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub> a 0,5 bar. También observaron desactivación del catalizador. Sin embargo, la actividad y la selectividad hacia tolueno fueron completamente recuperadas después de la regeneración de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en H<sub>2</sub> a 450 °C y 0,5 bar. En contraste, el tratamiento en H<sub>2</sub> posterior a la reacción no restauró la actividad para el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>. En su lugar, el tratamiento en H<sub>2</sub> causó una disminución tanto en la conversión de m-cresol como en la selectividad hacia tolueno. Los autores establecieron que la interacción de metal-soporte es mucho más débil en SiO<sub>2</sub> que en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y que, por lo tanto, el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> es más susceptible a la sinterización de las partículas metálicas. Los autores demostraron que la presencia de hidrógeno facilita la difusión de las partículas de platino y que, combinado con la interacción débil entre el metal y la SiO<sub>2</sub>, puede conducir a la sinterización de las partículas sobre el soporte.

En el Capítulo III, se ha visto que al aumentar la relación metal-soporte, se favorece la reacción de formación de tolueno. A su vez se observó que al desactivarse el catalizador, la formación de tolueno se favorece con respecto a los otros productos. Esto indica que los sitios que se desactivan con mayor velocidad son los sitios ácidos del soporte. El efecto de esta deposición de coque, es que al avanzar el tiempo en reacción se modifica la relación de sitios metálicos/sitos ácidos (M-A) por lo que se incrementa la selectividad hacia tolueno. Cabe destacar que, si bien ambas funciones son necesarias para obtener alta actividad y selectividad hacia los productos deseados, de acuerdo a las rutas de reacción propuestas, la función metálica es la más importante en este caso.

En base a los resultados obtenidos y observaciones realizadas con Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en el presente capítulo se analiza la desactivación y regeneración del catalizador, usando tratamiento en aire y en hidrógeno.

## 4.2 EXPERIMENTAL

Se trabajó con el catalizador de 1,7 %p/p de platino depositado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuyo comportamiento catalítico fue estudiado en el Capítulo III.

### 4.2.1 Preparación del catalizador

Se preparó por impregnación húmeda a partir de una solución de 4,6 g.l<sup>-1</sup> de nitrato de tetra-amin platino, Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

El soporte se suspendió en la solución de precursor y se agitó con agitador magnético en plato calefaccionado hasta completa evaporación del líquido. Se llevó a estufa a 120 °C durante 12 h para luego ser sometido a un proceso de molienda manual en mortero, y posterior calcinación en flujo de aire durante 2 h a 350 °C. Finalmente, se realizó nuevamente a una molienda manual.

### 4.2.2 Caracterización

Las técnicas de caracterización así como los resultados de las mismas obtenidos para el catalizador fresco ya fueron presentados en el capítulo anterior. Aquí sólo se presentarán principalmente resultados del análisis de oxidación a temperatura programada (TPO), XPS y TEM.

Mediante la técnica de TPO se obtuvo la cantidad de depósitos carbonosos sobre el catalizador usado en reacción. Se utilizó una corriente de 5 %v/v de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> y una velocidad de calentamiento de 12 °C.min<sup>-1</sup>. Los productos de oxidación se detectaron

con un detector de ionización de llama (FID) después de un proceso de metanación, explicado en detalle en el Capítulo II.

El estado de oxidación de las partículas de platino sobre gamma-alúmina del catalizador fresco y luego de la regeneración con aire a 350 °C se determinó por espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS).

Las distribuciones de tamaño de partícula del catalizador fresco y usado en reacción luego de los tratamientos de regeneración, se determinaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

### 4.2.3 Ensayos catalíticos

El sistema de reacción utilizado en este capítulo es el descrito en los Capítulos II y III, que consiste en un reactor de lecho fijo de flujo continuo que opera a presión atmosférica.

Antes de cada reacción el catalizador fue activado en flujo de H<sub>2</sub> (30 ml.min<sup>-1</sup>) por calentamiento a 10 °C.min<sup>-1</sup> a partir de temperatura ambiente hasta 500 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 h. Luego, el catalizador se enfrió a la temperatura de reacción, 300 °C.

El gas N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> se burbujeó en m-cresol líquido mantenido a una temperatura preseleccionada, con el fin de saturar el gas con el reactivo. Al final de cada ensayo, el lecho de catalizador se purgó con 30 ml.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> a la temperatura de reacción durante 30 min.

Para realizar el estudio de regeneración del catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se aplicaron dos tratamientos distintos. Los experimentos para este análisis fueron realizados en condiciones tales que el W/F fue de 0,08 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> y la relación molar H<sub>2</sub>/cresol igual a 65. Estos valores se eligieron con el fin de tener una desactivación significativa. Inicialmente se realizó un experimento donde, luego de 136 min de reacción, se purgó 30 min en H<sub>2</sub> a 300 °C y luego se realizó un tratamiento 1 h a 500 °C

en H<sub>2</sub>. El otro experimento consistió en tratar el catalizador desactivado con aire a 350 °C. Luego de cada tratamiento de regeneración, la reacción se repitió en las mismas condiciones iniciales.

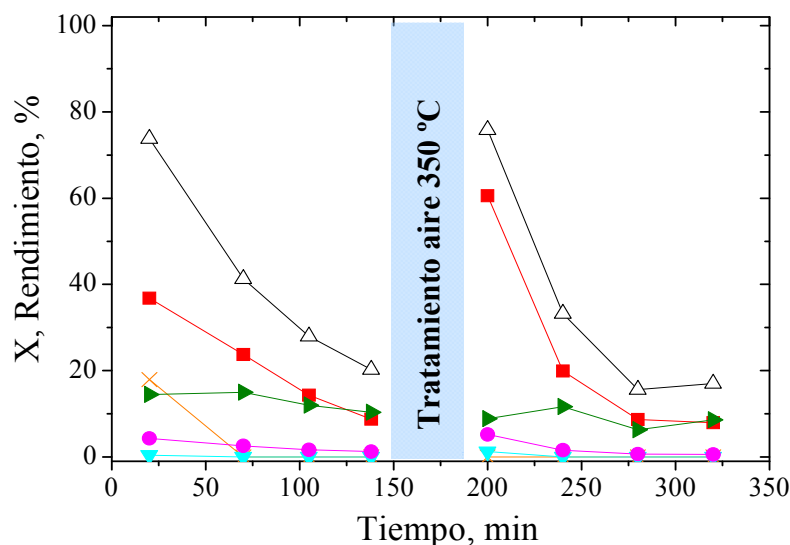
### 4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.3.1 Actividad Catalítica

##### 4.3.1.1 Regeneración

###### Tratamiento con aire

La Figura 4.3 muestra los resultados de conversión y rendimientos de los productos antes y después del tratamiento en aire a 350 °C.

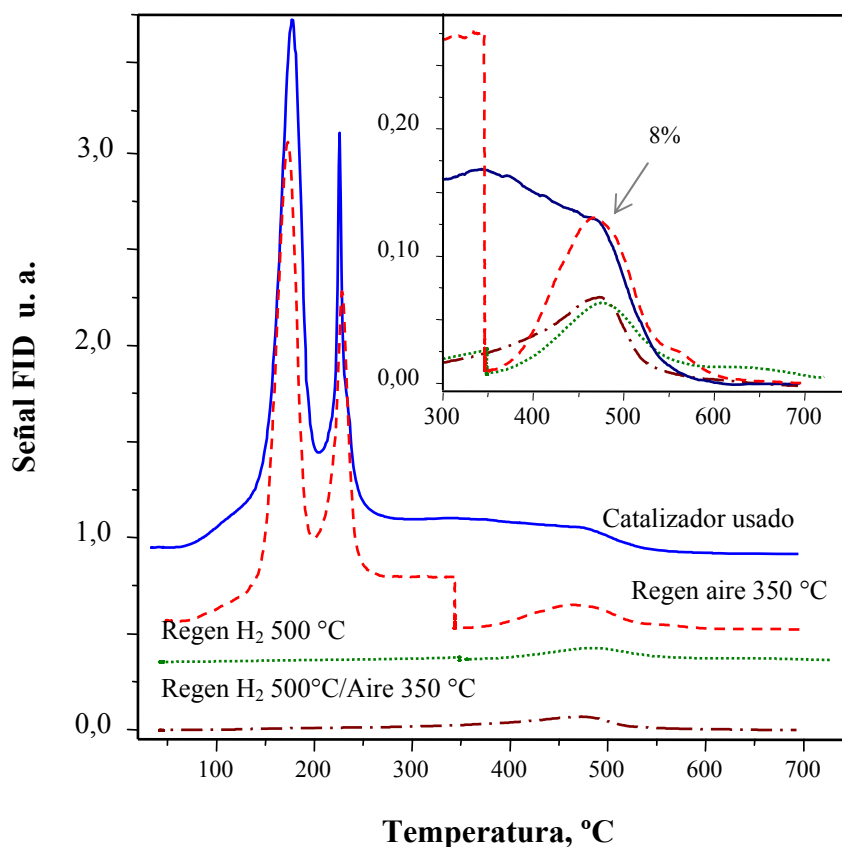


**Figura 4.3:** Conversión de Cresol y rendimiento de productos en función del tiempo a 300 °C, P=1 bar, W/F=0,08 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> antes y luego del tratamiento con aire a 350 °C. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento livianos C1-C5 (X), benceno (▼), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (►).

En este caso, la actividad catalítica (conversión y selectividades) se recuperó completamente. No se observan cambios de selectividad importantes debidos a la regeneración, manteniéndose el tolueno como el principal producto luego del quemado del residuo carbonoso. La regeneración produjo un pequeño aumento en la relación tolueno/livianos.

Los depósitos carbonosos se caracterizaron por oxidación a temperatura programada. Se generó una muestra de catalizador desactivado en una reacción llevada a cabo en las mismas condiciones que la mostrada en la Figura 4.3. A este catalizador se le realizaron diferentes determinaciones por análisis térmico (TPO), para evaluar el efecto de diferentes tratamientos de regeneración en aire o en hidrógeno.

La Figura 4.4 muestra el perfil de TPO normal del catalizador usado, y otro donde la temperatura se aumentó hasta 350 °C y se mantuvo durante 1 h, para luego aumentarla hasta 750 °C. La primera parte de este tratamiento, que incluye calentar hasta 350 °C y mantener esta temperatura 1 h, es equivalente al tratamiento seguido durante la regeneración en aire.



**Figura 4.4:** Perfiles de TPO para el catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, después de 136 min de reacción a 300 °C, relación molar H<sub>2</sub>/cresol=64. Referencias: normal (—); normal manteniendo 1 h a 350 °C (---); luego del tratamiento con H<sub>2</sub> a 500 °C (...), luego del tratamiento con H<sub>2</sub> a 500 °C manteniendo 1 h a 350 °C en aire (. -.-)

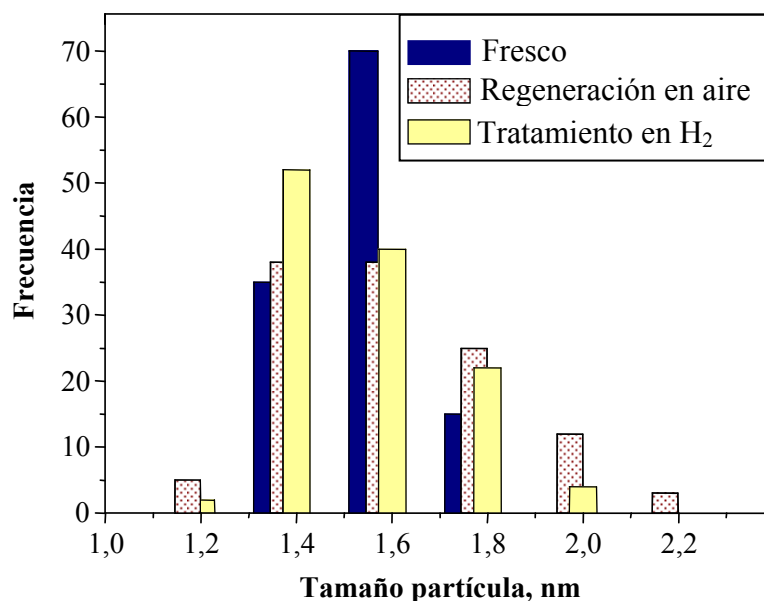
Se observa que después de realizar este tratamiento, el coque depositado sobre o en torno a los sitios metálicos, se quema completamente. En cambio, un cierto



porcentaje de coque depositado sobre los sitios ácidos (8% del total), que quema a temperaturas mayores a 350 °C, queda sobre el catalizador, como lo indica el pico a temperaturas más altas en el perfil de TPO. Es decir, que a pesar de recuperar por completo la actividad, luego del tratamiento de regeneración con aire, cierta cantidad de sitios ácidos no se recupera. Este cambio en la relación sitios metálicos/sitios ácidos explica el pequeño cambio en la selectividad de los productos luego de la regeneración, donde la relación de tolueno/compuestos livianos aumenta.

La conclusión más importante aquí, es que no es necesario regenerar completamente ambas funciones, siendo la regeneración de la función metálica clave para la regeneración del catalizador con aire. De esta manera, no se requieren tratamientos más severos, a presión o temperaturas mayores.

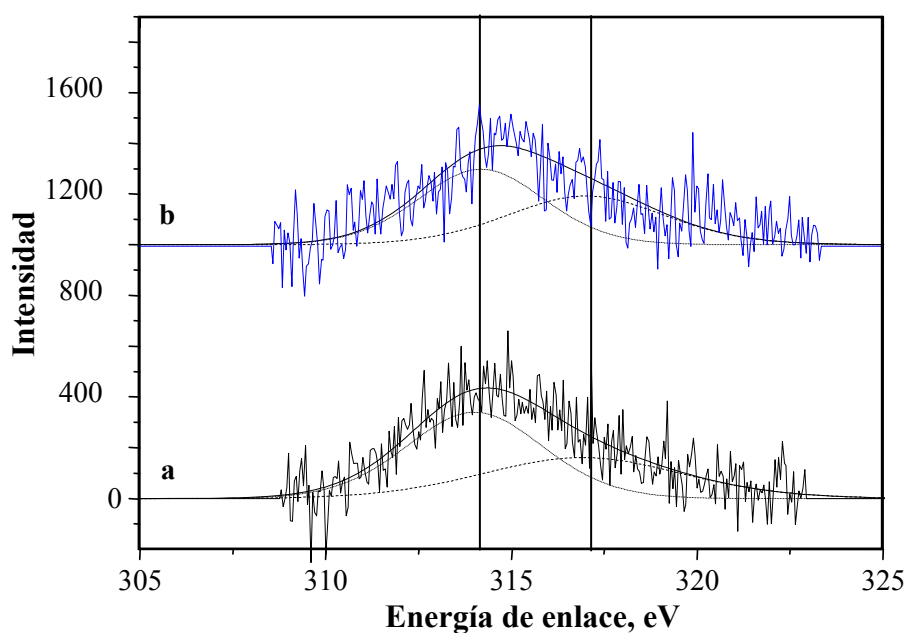
Después del tratamiento con aire a 350 °C, se determinó la distribución de tamaños de partícula metálica por TEM, y se encontró que el tamaño de las partículas de platino no se modifica, siendo este valor 1,5 nm. La Figura 4.5 muestra los histogramas de tamaño de partículas para el catalizador fresco y el catalizador después de tratamiento con aire a 350 °C. Además, se muestra el correspondiente al catalizador luego del tratamiento con H<sub>2</sub> a 500 °C.



**Figura 4.5:** Resultados de TEM; histogramas de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco, luego del tratamiento con aire a 350 °C y luego del tratamiento en hidrógeno a 500 °C.

La variación en la distribución es pequeña, aunque el rango de tamaños de partícula luego de los tratamientos es levemente más amplio que para el catalizador fresco.

Los espectros de XPS obtenidos para el catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco y después del tratamiento con el aire y posterior activación a 500 °C, se presentan en la Figura 4.6.



**Figura 4.6:** Espectro Pt 4d obtenido por XPS para Pt(1,7%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: fresco (a) y regenerado con aire a 350 °C (b).

La deconvolución de la región espectral de Pt4d<sub>5/2</sub> con sustracción del espectro tipo Shirley, del catalizador fresco y regenerado, reveló la presencia de dos estados de platino: el estado reducido (Pt<sup>0</sup>) con una energía de enlace (Eb) de 314,0 a 314,2 eV, y el estado oxidado con una Eb de 316,9 a 317 eV. La Tabla 4.1 muestra las energías de enlace y los porcentajes de los diferentes estados de las partículas de platino. Estos resultados muestran que no existen cambios significativos en este sentido, luego de tratamiento de regeneración con aire.

**Tabla 4.1:** Resultados de XPS. Resultados de la deconvolución de las señales mostradas en la Figura 4.6

		Fresco	Luego de regeneración con aire
<b>Energía de enlace</b>		314,1	314,2
<b>Pt 4d<sub>5/2</sub> (eV)</b>		317,0	317,0
%	Pt <sup>0</sup>	54,7	55,2
	PtO <sub>x</sub>	45,3	44,8

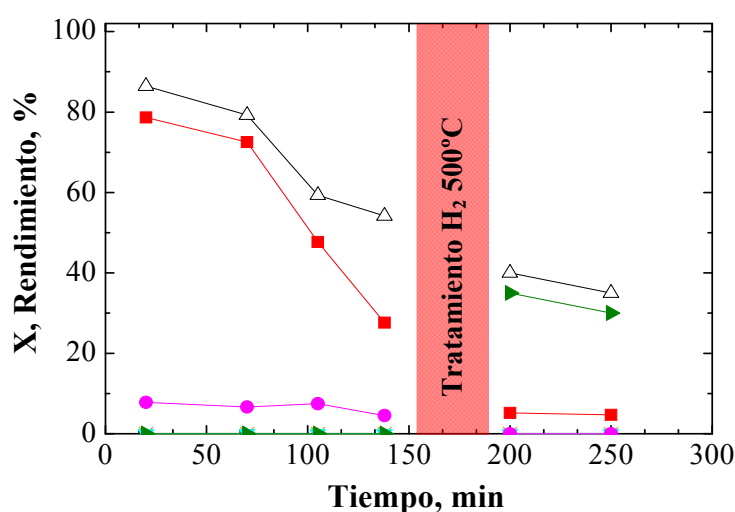
Las señales en la zona del O1s del catalizador fresco y el usado y regenerado en aire no presentaron diferencias significativas. Sin embargo, la señal obtenida en la zona C1s para el catalizador usado y regenerado sí presentó diferencia con la observada para el catalizador fresco. El área bajo la señal fue significativamente mayor de aquella observada para el catalizador fresco, indicando mayor presencia de C sobre la superficie del catalizador. Estos resultados coinciden con lo observado por TPO donde, luego del proceso de regeneración, el catalizador aún observa cierta cantidad de depósitos carbonosos.

#### Tratamiento con hidrógeno

Cabe recordar que luego del tratamiento del catalizador usado con aire, las partículas de platino se encontrarán parcialmente oxidadas, por lo que es necesario realizar una activación en H<sub>2</sub> a 500 °C. Con el fin de simplificar el proceso de regeneración y evitar introducir aire al sistema, se estudió la regeneración directa del catalizador desactivado utilizando hidrógeno.

Se pudo observar que, después del tratamiento de H<sub>2</sub> a 500 °C, no se recuperó ni la actividad ni la selectividad a tolueno (Figura 4.7). En los experimentos de Foster y col. [11] la regeneración en H<sub>2</sub> fue factible, pero se utilizó menor temperatura (450 °C) y una presión parcial de hidrógeno de 0,5 bar y, probablemente, esto afecta a la cinética de la regeneración y las características del coque remanente.

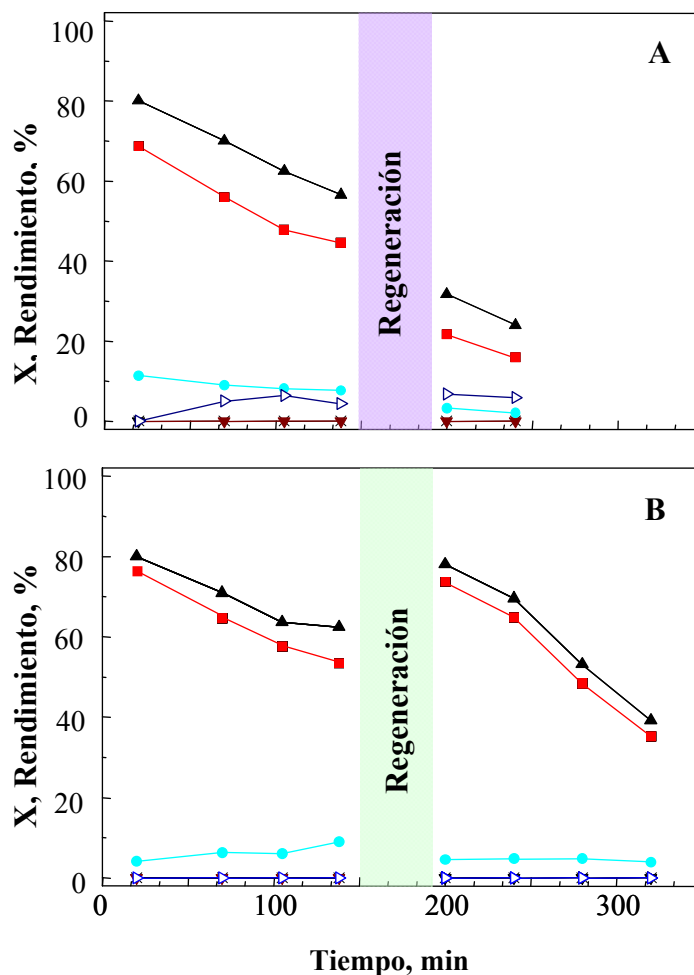
La Figura 4.4 muestra el perfil de TPO obtenido después del tratamiento en H<sub>2</sub> a 500 °C. Aunque la mayor parte del coque es eliminado, la conversión no se recupera y el fenol fue el principal producto según lo indica la Figura 4.7. Esto indica que el tratamiento a alta temperatura con hidrógeno lleva a la formación de depósitos carbonosos más tóxicos, disminuyendo en consecuencia la actividad de la función ácida de tal manera que el catalizador pierde su capacidad para promover el paso de deshidratación, necesario para obtener tolueno.



**Figura 4.7:** Conversión de cresol y rendimiento de productos en función del tiempo a 300 °C, P=1 bar, W/F=0,08 g<sub>cat</sub>·h·(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> antes y luego del tratamiento con H<sub>2</sub>. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▽), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (◀).

Para dilucidar si esto es lo que sucede durante el tratamiento con H<sub>2</sub>, se realizaron experimentos adicionales. Después de 136 min de reacción, el catalizador usado se trató primero con H<sub>2</sub> durante 1 h a 500 °C y a continuación, con aire a 350 °C. Si existe sinterización, a pesar del tratamiento con aire, ni la actividad ni la selectividad a tolueno deberían recuperarse. Sin embargo, si bien el catalizador no recuperó la conversión, la selectividad de tolueno sí fue recuperada (Figura 4.8A). Probablemente, durante el tratamiento con hidrógeno, el coque se transforma en especies más tóxicas, que el aire a 350 °C no es capaz de quemar (el perfil se muestra en la Figura 4.4). Se

puede observar que una pequeña cantidad de carbón queda en el catalizador, principalmente sobre los sitios ácidos.



**Figura 4.8:** Conversión de cresol y rendimiento de productos en función del tiempo a 300 °C,  $P=1$  bar,  $W/F=0,08 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$ . (A) Tratamiento con H<sub>2</sub> a 500 °C 1 h y aire a 350 °C 1 h; (B) Tratamiento con H<sub>2</sub> a 500 °C 1 h, y aire a 500 °C 1 h (Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▼), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (◀)).

Por otro lado, se llevó a cabo un experimento similar, pero tratando el catalizador usado 1 h en H<sub>2</sub> y 30 min en aire a 500 °C. En este caso, tanto la selectividad como la conversión fueron completamente recuperadas (Figura 4.8B). Por otro lado, el perfil de TPO realizado a este catalizador es plano, lo que indicó que se removió completamente el depósito carbonoso (no mostrado).

Esto demuestra que la razón principal de desactivación es la formación de coque y que es posible recuperar la actividad catalítica y la selectividad quemando los depósitos carbonosos en aire en condiciones relativamente suaves, por ejemplo 350 °C.

#### 4.4 CONCLUSIONES

Tanto la función metálica como la ácida, son necesarias para la desoxigenación de m-cresol con Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a presión atmosférica. Los depósitos carbonosos se producen a partir de diferentes compuestos y se deposita sobre ambos tipos de sitios.

La relación metal/ácido necesaria para la reacción deseada es alta, con lo cual no hace falta regenerar por completo los sitios ácidos. En cambio, la regeneración de la función metálica es la clave con el fin de recuperar la actividad catalítica y una alta selectividad a tolueno. Esto, es posible a través de un tratamiento relativamente suave en aire a una temperatura próxima a la temperatura de reacción, lo cual no produce sinterización de las partículas de metal.

La regeneración con hidrógeno a 500 °C no resultó posible. Se ha propuesto que esto se debe a que, en estas condiciones, el coque se transforma en especies muy tóxicas. Esto disminuye la actividad de la función ácida, reduciendo la capacidad para promover el paso de deshidratación involucrado en la reacción de desoxigenación de m-cresol.

## 4.5 REFERENCIAS

- [1] J. Barbier, E. Churin, P. Marecot, Coking of Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in different pressures of cyclopentane, *J. Catal.*, 126 (1990) 228-34.
- [2] J. Barbier, E. Churin, J.M. Parera, J. Riviere, Characterization of coke by hydrogen and carbon analysis, in: *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1985, 323-30.
- [3] C. Querini, E. Roa, Deactivation of solid acid catalysts during isobutane alkylation with C<sub>4</sub> olefins, *Appl. Catal. A*, 163 (1997) 199-215.
- [4] C. Querini, S. Fung, Coke and Product Profiles Formed Along the Catalyst Bed During n-Heptane Reforming: I. Nonsulfided Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Catal.*, 141 (1993) 389-406.
- [5] F. Wang, M. Luo, W. Xiao, X. Cheng, Y. Long, Coking behavior of a submicron MFI catalyst during ethanol dehydration to ethylene in a pilot-scale fixed-bed reactor, *Appl. Catal. A*, 393 (2011) 161-70.
- [6] A. Izadbakhsh, F. Khorasheh, Simulation of activity loss of fixed bed catalytic reactor of MTO conversion using percolation theory, *Chem. Engin. Science*, 66 (2011) 6199-208.
- [7] P.T. Do, M. Chiappero, L.L. Lobban, D.E. Resasco, Catalytic deoxygenation of methyl-octanoate and methyl-stearate on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Catal. Lett.*, 130 (2009) 9-18.
- [8] J. Parera, J. Beltramini, C. Querini, E. Martinelli, E. Churin, P. Aloe, N. Figoli, The role of Re and S in the Pt-Re-S-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *J. Catal.*, 99 (1986) 39-52.
- [9] J.N. Beltramini, T.J. Wessel, R. Datta, Deactivation of the Metal and Acid Functions of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl Reforming Catalyst by Coke Formation, in: H.B. Calvin, B.B. John (eds.) *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier (1991) 119-26.
- [10] A. Ausavasukhi, Y. Huang, A.T. To, T. Sooknoi, D.E. Resasco, Hydrodeoxygenation of m-cresol over gallium-modified beta zeolite catalysts, *J. Catal.*, 290 (2012) 90-100.
- [11] A.J. Foster, P.T. Do, R.F. Lobo, The synergy of the support acid function and the metal function in the catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol, *Top. Catal.*, 55 (2012) 118-28.





# CAPÍTULO V

Desoxigenación de m-cresol con Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Comparación con Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



## 5.1 INTRODUCCIÓN

En los Capítulos III y IV se estudiaron catalizadores de platino soportados en gamma-alúmina. En este capítulo se muestran los resultados del estudio de las reacciones de desoxigenación de m-cresol a presión atmosférica, obtenidos con catalizadores de paladio soportado sobre este mismo soporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Los resultados reportados en relación a la hidrogenación de compuestos tanto en fase vapor como en fase líquida, obtenidos utilizando catalizadores metálicos, indican que en estos casos se encuentra favorecida la ruta de hidrogenación seguida de deshidratación, por sobre la ruta de hidrogenólisis directa. La hidrogenación de fenol sobre catalizadores de paladio y platino soportados en alúmina fue estudiada por Talukdar y col. [1] en un reactor de flujo continuo en fase gaseosa a 10 bar y 200-275 °C. La selectividad a los productos hidrogenados ciclohexanona y ciclohexanol fue del 99 %, con conversiones de 40 a 97 %. Los catalizadores de platino favorecieron la producción de ciclohexanol, mientras que los de paladio favorecieron la producción de ciclohexanona. Este trabajo mostró cuán diferentes se pueden comportar dos metales similares, y que existe un gran efecto del soporte sobre el comportamiento de los mismos. Los catalizadores de platino mostraron una actividad dos veces mayor que los de paladio. Teniendo en cuenta el porcentaje de carácter *d* de los enlaces metálicos (Pd: 46 % y Pt: 44 %) el paladio, tanto en su forma cristalina como formando un compuesto, debería mostrar mejor actividad catalítica [2]. Sin embargo, esta actividad depende de una serie de factores como temperatura y presión, y velocidades de adsorción y desorción de reactivos y productos en la superficie del catalizador. En reacciones de hidrogenación, la actividad del paladio puede estar limitada por su habilidad de disolver átomos de hidrógeno [3]. El platino por otro lado, disocia las moléculas de hidrógeno muy fácilmente y posee mayor concentración de las mismas en su superficie. La sinterización puede ser otro factor que haga que el comportamiento de estos metales sea diferente. Es sabido que las partículas dispersas de paladio son más sensibles a la temperatura de reducción en hidrógeno que las de platino [2]. La sinterización reduce en mayor medida el área

superficial del paladio y, como consecuencia, su actividad catalítica será diferente a la del platino. Otro factor de importancia es la interacción metal-soporte (SMSI). Es más, el orden de transferencia de carga entre los metales del grupo VIII es Pt > Pd > Rh > Ru, siendo esta magnitud la que determina el grado de activación de la molécula en la superficie [1].

En relación a la diferencia de capacidad hidrogenante entre paladio y platino, Churin y col. [4] estudiaron la hidrogenación de tolueno en fase líquida a 110 °C en flujo continuo, con catalizadores bifuncionales de estos metales sobre alúmina y zeolitas. Explicaron que para un dado par metal-soporte, existe una correlación directa entre la actividad hidrogenante y el número de átomos metálicos accesibles. Por otro lado, a igual tamaño de partícula y mismo soporte, el catalizador de platino resultó ser entre 20 y 60 veces más activo que el paladio. Además, plantearon que existe un efecto importante de la interacción del metal con el soporte ácido sobre la actividad hidrogenante.

Algo similar describieron Mortesen y col. [5] al estudiar la hidrodeshidrogenación de fenol como compuesto modelo de bio-oil. Trabajaron a 100 bar de H<sub>2</sub> y 275 °C en un reactor discontinuo, por lo tanto el producto final fue totalmente hidrogenado. La hidrodeshidrogenación de fenol sobre metales nobles reducidos puede ser descripta efectivamente a través de un modelo cinético que involucra una reacción de dos pasos, la hidrogenación a ciclohexanol y luego su desoxigenación a ciclohexano. Las constantes de la etapa de hidrogenación resultaron de igual orden para el Ru y Pd, pero de un orden de magnitud mayor para el Platino. Estudios en fase acuosa de desoxigenación de fenol usando catalizadores de paladio sobre carbón en reactor *batch*, mostraron que se favorecen las reacciones de hidrogenación hacia ciclohexanol entre 67 y 150 °C. En este caso también se comprobó que la molécula de fenol no sufre hidrogenólisis directa a benceno a 50 bar de presión de H<sub>2</sub>, y que el producto de hidrogenación, ciclohexanol, experimentó remoción de su oxígeno por deshidratación en presencia de un catalizador ácido como H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a temperaturas superiores a los 200 °C [6]. Gutiérrez y col. [7] estudiaron la hidrogenación de guaiacol sobre catalizadores soportados de metales nobles en un reac-

tor tipo Parr a 80 bar entre 100 y 300 °C, y los compararon con resultados obtenidos con catalizadores de HDS como CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obtuvieron resultados similares con Paladio y Platino, pero peores resultados al comparar catalizadores bimetalicos combinando estos dos metales con lo obtenido con los catalizadores monometalicos. Por otro lado, Liu y col. [8] utilizaron catalizadores con los mismos metales en la hidrodeseoxigenación de benzofurano a 280 °C y 30 bar. Establecieron que la ruta de hidrogenación en la HDO de benzofurano era la única que podría llevar a formaciones de hidrocarburos. La ruta de hidrogenación requiere la saturación del anillo aromático antes de la eliminación de cualquier heteroátomo. En este caso se observó mejor comportamiento del catalizador bimetalico Pt-Pd que de los catalizadores monometalicos, debido a la formación de nuevos sitios con mayor actividad desoxigenante. Esto depende de la relación Pd/Pt, obteniéndose un máximo para un valor igual a 4. Los productos desoxigenados obtenidos fueron etilciclohexano y metilciclohexano. Al estudiar catalizadores de platino y paladio sobre carbón activado en iguales condiciones, se encontró que el paladio posee mayor actividad hidrogenante y desoxigenante que el platino [9].

Por lo tanto, se puede ver que existe una relación compleja entre la actividad de un metal para hidrodeseoxigenar diferentes compuestos, y los promotores y soportes usados.

En este capítulo se comparan los resultados obtenidos con un catalizador de paladio soportado sobre gamma alúmina, con los logrados en los Capítulo III y IV con Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la reacción de desoxigenación del m-cresol, a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo, en fase gas en presencia de H<sub>2</sub>.

## 5.2 EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Preparación del catalizador

El catalizador Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue preparado por impregnación húmeda. El precursor usado fue PdCl<sub>2</sub> (*Alfa Aesar*) disuelto en solución acuosa de HCl al 0,01 %. La concentración de paladio en la solución fue de 10,0 g.l<sup>-1</sup>.

El soporte gamma-alúmina se colocó en la solución de precursor. La cantidad de solución fue calculada de manera de lograr 1,7 %p/p de paladio. Se agitó hasta completa evaporación del líquido en agitador magnético en plato calefaccionado. Luego, se llevó a estufa a 120 °C durante 12 h. El catalizador fue sometido a un proceso de molienda manual en mortero y posterior calcinación en flujo de aire a 350 °C durante 2 h. Finalmente, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se sometió nuevamente a una molienda manual.

### 5.2.2 Caracterización

El catalizador Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco y usado en los diferentes test catalíticos fue estudiado por las técnicas descriptas en detalle en el Capítulo II.

La superficie específica fue obtenida por la técnica de fisisorción de N<sub>2</sub> utilizando el método BET y el volumen de poro se estimó mediante el método t-plot.

La distribución de tamaño de partícula se determinó por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para determinar el tamaño medio se midieron alrededor de 100 partículas. Con ese valor, a través de la fórmula ya mostrada en el Capítulo II, se estimó la dispersión metálica.

Además, la dispersión metálica se determinó por quimisorción dinámica de pulsos de CO. Las mediciones se llevaron a cabo mediante pulsos de 250  $\mu$ l de 1 % de CO/He enviado a las muestras previamente reducidas. El CO se cuantificó con un detector FID, después de pasar por un sistema de mecanización. Este método fue explicado detalladamente en el Capítulo II.

La estructura cristalina del soporte antes y después de la impregnación con paladio se caracterizó por difracción de rayos X (XRD). Los difractogramas se obtuvieron utilizando una fuente de radiación CuK a una velocidad de barrido de 4 grados por minuto, a partir de  $2\theta = 5^\circ$  a  $100^\circ$ .

La reducibilidad se estudió mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) en un sistema con un detector de conductividad térmica (TCD). La experiencia se llevó a cabo con una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de 20 a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  en 5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ( $30\text{ ml min}^{-1}$ ).

El estado de oxidación de las partículas de paladio sobre alúmina se determinó por espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS). Los análisis se realizaron en un sistema multi-técnica equipado con un fuente  $\text{AlK}\alpha$  ( $1486,6\text{ eV}$ ) a 30 kV. La muestra fue reducida 1 h a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  previo al ensayo pero además se trató “in situ” en  $\text{H}_2/\text{Ar}$  durante 10 min dentro del equipo. Luego, fue evacuada a temperatura ambiente. Las intensidades se estimaron mediante el cálculo de la integral de cada pico después de restar un “background” tipo Shirley y ajuste de la curva experimental con una combinación de curvas Gaussianas y Lorentzianas.

El análisis de desorción a temperatura programada (TPD) de piridina se realizó con unos 10 mg de muestra pesados en forma exacta. Los catalizadores se pretrataron in situ con flujo de  $40\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  a la temperatura necesaria para la reducción del metal. La adsorción de la piridina se hizo a temperatura ambiente, inyectando la misma líquida en exceso inundando el lecho. Luego de 20 min de contacto a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  en estanco, se hizo pasar  $\text{N}_2$  ( $40\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) y se aumentó la temperatura a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , eliminando la piridina fisisorbida. El sistema de detección es el mismo que el descrito para la técnica de quimisorción de CO. Cuando la señal de FID se estabiliza a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  se inicia la experiencia de TPD calentando hasta  $750\text{ }^\circ\text{C}$  a  $12\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

La cantidad de coque depositado sobre el catalizador luego de cada test catalítico se determinó mediante oxidación a temperatura programada (TPO), usando una corriente de 5 %v/v de  $\text{O}_2$  en  $\text{N}_2$  y una velocidad de calentamiento de  $12\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Los

productos de oxidación se detectaron con un detector de ionización de llama (FID) después de la metanación, explicada anteriormente.

### 5.2.3 Ensayos catalíticos

La actividad del catalizador en estudio se midió a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo de flujo continuo, que consiste en un tubo de cuarzo de 6 mm de diámetro interno. El lecho de catalizador fue colocado sobre lana de cuarzo y por encima del mismo, se cargaron perlas de cuarzo con el fin de mejorar la transferencia de calor.

Antes de cada experimento el catalizador fue activado “*in situ*” en flujo de H<sub>2</sub> (30 ml.min<sup>-1</sup>) por calentamiento a 10 °C.min<sup>-1</sup> a partir de temperatura ambiente hasta 300 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 1 h. Luego, se llevó a la temperatura de reacción (200 - 450 °C).

La alimentación fue m-cresol en fase gaseosa en una corriente de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Para ello el gas (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) se burbujeó en cresol líquido mantenido a una temperatura preseleccionada en el rango de 55-90 °C, de manera de saturar el gas con el reactivo. El caudal de N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> fue 5-30 ml.min<sup>-1</sup>. La masa de catalizador se varió entre 10-120 mg. La presión parcial de cresol en la corriente gaseosa alimentado al reactor fue entre 1,5 y 11,7 Torr, y el tiempo de contacto (W/F) se fijó entre 0,07 y 45 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>. Al final de cada ensayo, el lecho de catalizador se purgó con 30 ml.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> a la temperatura de reacción durante 30 min.

La corriente de salida del reactor se analizó en un GC conectado en línea y equipado con una columna capilar ZB-5 (15 m) y un detector FID.

Para verificar la ausencia de limitaciones de transferencia de masa interna se usaron 2 tamaños diferentes de partícula de catalizador a iguales condiciones de reacción: W/F= 0,4 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>Cr</sub>)<sup>-1</sup>, relación molar H<sub>2</sub>/cresol=197 y 300 °C.

Con el fin de evaluar las actividades catalíticas a diferentes tiempos de contacto, el W/F se varió entre 45 y 0,1 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> cambiando la masa de catalizador cargada



en el reactor, manteniendo el caudal de hidrógeno y la temperatura del saturador constante.

Se analizó también el nivel de conversión y los rendimientos a cada producto a diferentes temperaturas con el catalizador Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los experimentos se llevaron a cabo con la misma muestra de catalizador, aumentando la temperatura desde 200 a 450 °C, en saltos de 50 °C, con un  $W/F=38 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$  y una relación molar  $H_2/\text{cresol}=510$ . En cada temperatura, se permitió la estabilización del sistema y se tomó muestra. Luego el reactor se enfrió progresivamente, utilizando el mismo procedimiento que en el camino ascendente de temperatura para determinar la actividad catalítica. Se adoptó este método secuencial para comprobar la estabilidad del catalizador por comparación de las actividades obtenidas en el camino ascendente y descendente de temperatura.

Con el objetivo de dilucidar la ruta de reacción se llevaron a cabo experimentos con fenol o tolueno como reactivo. Se realizó un ensayo a 300 °C donde se alimentó al sistema una solución de fenol en cresol (1:1) y cresol puro. En este caso, la alimentación se realizó con una bomba de jeringa, logrando un  $W/F= 0,9 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(\text{g}_{\text{reactivos}})^{-1}$ , relación molar  $H_2/\text{reactivos}=50$ . Con la misma configuración y condiciones se alimentó tolueno puro.

Finalmente, para realizar el estudio de regeneración del catalizador Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se aplicaron dos tratamientos distintos. Los experimentos para este análisis fueron realizados en condiciones tales que el  $W/F$  fue de  $0,07 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot(\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$  y la relación molar  $H_2/\text{cresol}$  igual a 510. Estos valores se eligieron con el fin de tener una desactivación significativa. Inicialmente se realizó un experimento donde, luego de 170 min de reacción, se purgó 30 min en  $H_2$  a 300 °C y se realizó un tratamiento 1 h a 500 °C en  $H_2$ . La reacción se repitió en las mismas condiciones iniciales. En una segunda etapa, se probó otra alternativa de regeneración. Se trató el catalizador desactivado con aire a 350 °C y se repitió la reacción en iguales condiciones.

### 5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se incluirán los resultados ya discutidos en capítulos anteriores obtenidos con el catalizador de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a fin de facilitar la comparación entre éste y el Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ambos conteniendo 1,7 %p/p de metal.

#### 5.3.1 Caracterización

##### 5.3.1.1 Superficie específica y volumen de poro

La Tabla 5.1 muestra los resultados de superficie obtenidos por el método BET, y volumen y diámetro de poros obtenidos mediante experiencias de fisisorción de N<sub>2</sub> sobre el catalizador de paladio.

**Tabla 5.1:** Área superficial específica y diámetro de poros de Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los valores para Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestran a modo comparativo.

Catalizador	Sg BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Vg (ml g <sup>-1</sup> )	Dp (Å)
Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	203	0,488	102,8
Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	214	0,489	110,7

El área superficial de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizada como soporte fue de 220 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. El procedimiento de impregnación con paladio tuvo poco efecto en el área BET, el volumen de poro y el diámetro de poro. Estos valores fueron muy similares a los obtenidos con platino, por lo que no es de esperar que estas propiedades generen diferencias de actividades entre los dos catalizadores.

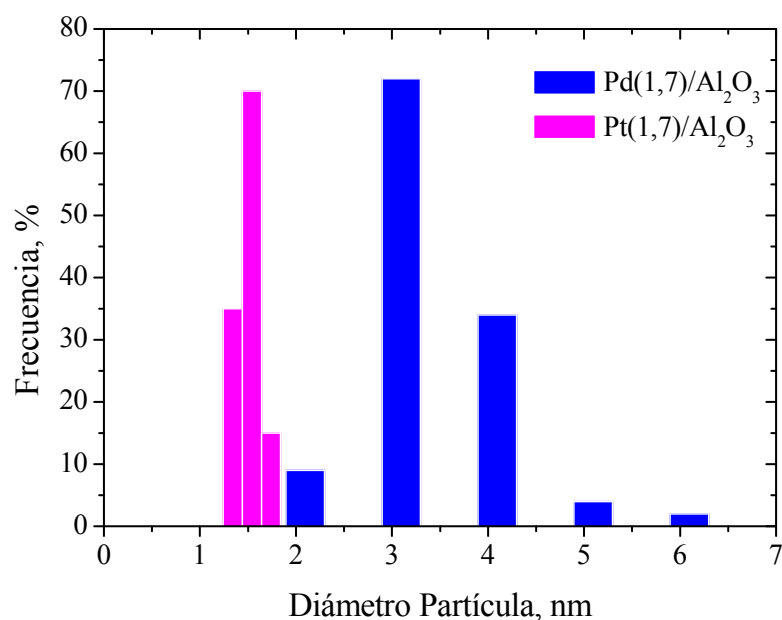
##### 5.3.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Tabla 5.2 contiene los valores de tamaño de partícula metálica obtenidos por TEM de los catalizadores frescos reducidos.

**Tabla 5.2:** Tamaño de partícula promedio obtenido por TEM y dispersión metálica obtenida por quimisorción de CO.

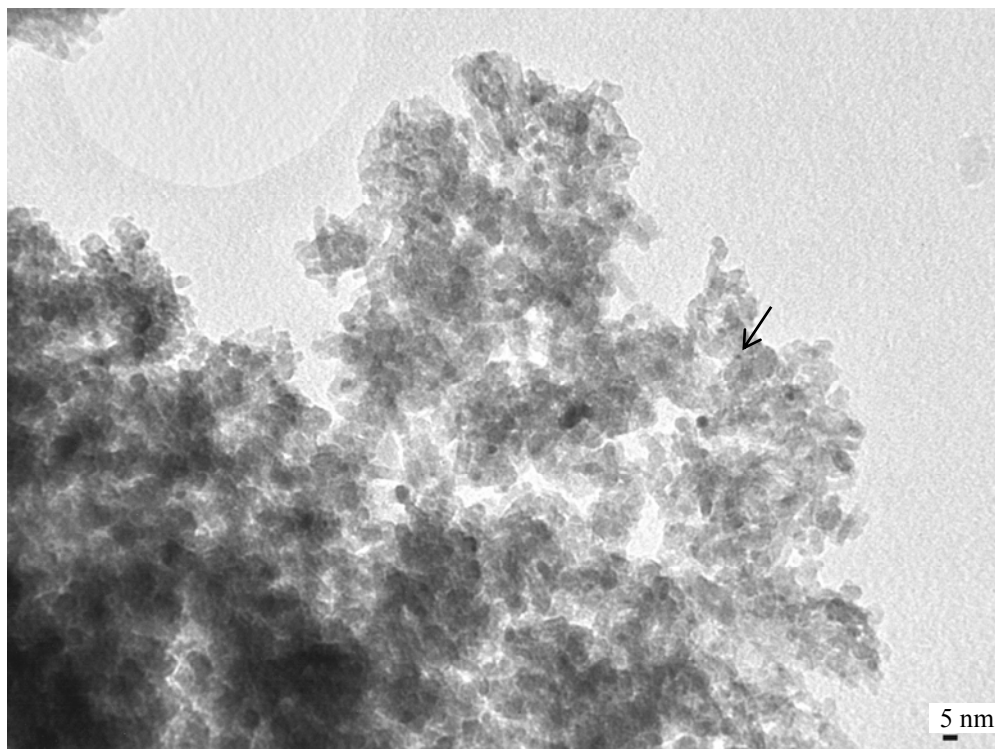
Catalizador	Tamaño partícula metálica (nm)	Dispersión teórica TEM (%)	Quimisorción de CO (%)
Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2	27,7	16,7
Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	54,7	21,7

La Figura 5.1 muestra el histograma donde se presentan las frecuencias en que aparecen determinados valores de tamaños de partícula, para ambos catalizadores.

**Figura 5.1:** Histogramas obtenidos por TEM de las frecuencias en que aparecen los tamaños de partícula en los catalizadores Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt(1,7)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se puede observar que el catalizador de paladio tiene partículas mayores y un amplio rango de tamaños comparado con el catalizador de platino. En este catalizador se formaron partículas más pequeñas lo que condujo a una mayor dispersión, en acuerdo con los resultados de quimisorción de CO.

La Figura 5.2 muestra una fotografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión de Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la cual se observan claramente las partículas de paladio.



**Figura 5.2:** Micrografía obtenida por TEM de Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.3.1.3 Quimisorción de CO

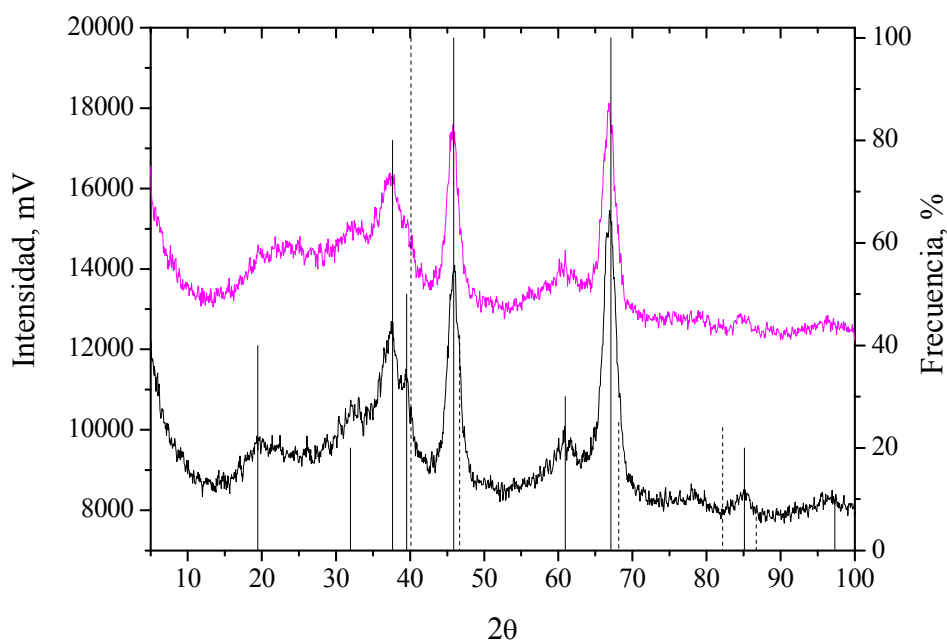
Las dispersiones metálicas calculadas a partir de mediciones de quimisorción de CO y a partir observaciones de tamaños de partícula por TEM, se muestran en la Tabla 5.2. Estas mediciones fueron realizadas sobre el catalizador ya activado. La dispersión metálica de paladio es baja a pesar de que la carga de metal no es alta, en comparación con el catalizador de platino.

Las partículas dispersas de paladio son mas sensibles a la temperatura de reducción en hidrógeno que las de platino [2]. Por lo tanto, es probable que durante la activación del catalizador, la sinterización reduzca en mayor medida el área superficial del paladio y como consecuencia presenta mayor tamaño de partículas. En otras palabras, la interacción metal soporte de la partículas de platino es mayor a las de paladio y por lo tanto se sinterizan con menor facilidad conduciendo a mayores dispersiones [1].

### 5.3.1.4 Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 5.3 muestra los difractogramas de rayos X correspondientes a la alúmina pura, y para Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se muestran las señales características JCPDS-ICDD de Pd (JCPDS ICDD 5-681) y las señales típicas de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS ICDD-10-425). Se puede observar que las señales obtenidas con el catalizador son iguales a las obtenidas con el soporte. No se observaron señales correspondientes a cristales de paladio, lo que indica que las partículas de metal son pequeñas. En el equipo utilizado para obtener estos resultados, el tamaño mínimo de metal que muestra señales en el espectro de difracción de rayos X es de aproximadamente 50 Å.

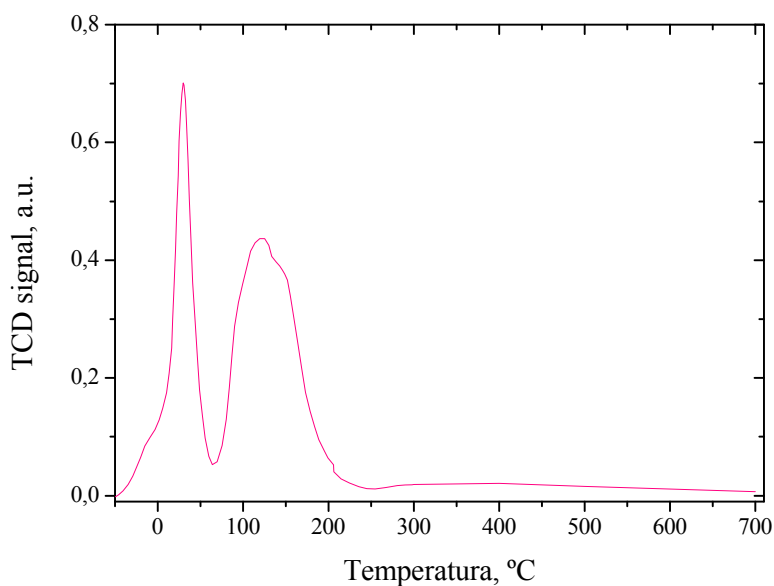


**Figura 5.3:** Resultados análisis por XRD del catalizador de Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresco (magenta) y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (negro). Señales características JCPDS-ICDD de Pd (línea de trazos) y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (línea continua).

### 5.3.1.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

En este caso, por las propiedades del paladio, la Reducción a Temperatura Programada (TPR) se realizó partiendo de -50 °C. Este análisis indicó un pico de reducción de paladio a 30 °C y un segundo pico a 139 °C, como se muestra en la Figura 5.4.

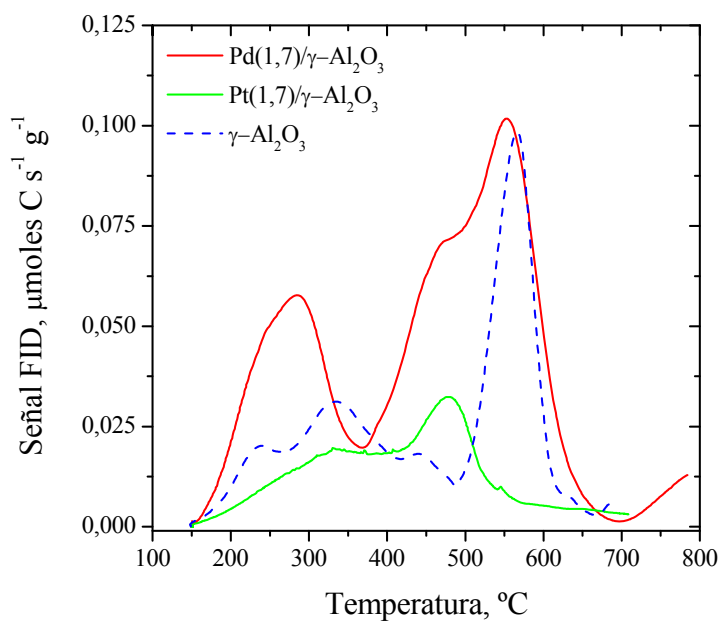
En base a estos resultados, la reducción del catalizador previa a la reacción fue hecha a 300 °C.



**Figura 5.4:** TPR de Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desde temperatura subambiente.

### 5.3.1.6 Desorción a temperatura programada (TPD)

La cantidad total de sitios ácidos se determinó por TPD de piridina. Los perfiles obtenidos se muestran en la Figura 5.5.



**Figura 5.5:** Perfil de TPD para gamma-alúmina (línea de trazos), Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Integrando estos perfiles se pudo cuantificar la cantidad total de sitios ácidos. El valor de acidez del catalizador de paladio fue de 0,25 mmoles Py g<sup>-1</sup>, el de platino 0,06 mmoles Py g<sup>-1</sup> y el de la gamma-alúmina fue 0,09 mmoles Py g<sup>-1</sup>. La impregnación de alúmina con metal cambió el perfil de TPD de piridina considerablemente. La forma del perfil permite identificar 3 picos que corresponden a sitios débiles, intermedios y fuertes, respectivamente.

Se debe tener en cuenta que la impregnación del paladio se realizó usando compuestos conteniendo cloruros. Es bien conocido que la presencia de cloruros en la alúmina promueve su acidez, siendo ésta la forma normal de promover acidez en los catalizadores de reformado de naftas [10].

### 5.3.1.7 *Espectroscopia de Fotoemisión de rayos X (XPS)*

Se utilizó la técnica de espectroscopia de fotoemisión de rayos X para determinar el estado químico de los componentes activos en los catalizadores sintetizados.

Tanto el platino como el paladio soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pueden existir en, al menos, dos estados diferentes. Mediante XPS y espectroscopia Raman, Otto y col. [11, 12] mostraron que efectivamente el paladio existe en dos estados diferentes en la superficie de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observó PdO a concentraciones superiores a 0,5 %p/p de paladio. Para concentraciones por debajo de 0,5 %p/p la energía de enlace cambió a valores 1,6 eV más altos debido a la formación de un óxido finamente disperso producto de la interacción entre paladio y alúmina [11]. Resultados similares fueron obtenidos por Gigo-la y col. [13] para muestras de Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con concentraciones bajas de paladio. Las contribuciones relativas de estas fases dependen de la concentración del precursor, con un mayor grado de interacción cuando se utilizan bajas concentraciones. Resultados similares se obtuvieron para el sistema Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [11]. A bajas concentraciones, existe el metal en forma de racimo finamente disperso, con tamaños inferiores a 2 nm, mientras que partículas mayores se forman en concentraciones más altas [14].

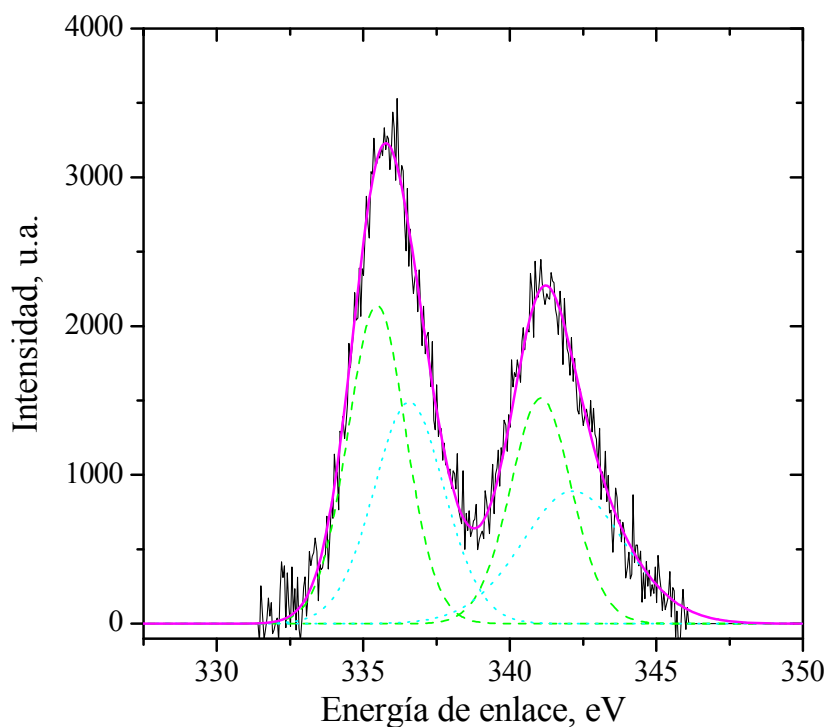
En otros estudios se ha demostrado que el soporte, gamma-alúmina, afecta el cambio de temperatura de la transformación de fase Pd-PdO [15, 16]. También se ha

demostrado que el soporte tiene un efecto significativo en la transformación de fase, muy probablemente debido a los efectos de la interacción entre el metal (o de óxido de metal) y el soporte [14].

Se ha logrado identificar al paladio soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en tres formas (Pd<sup>0</sup>, PdO, y PdO<sub>2</sub>) [17-22]. Las energías de enlace de la línea Pd3d en estos compuestos se encuentran en rangos estrechos, con los siguientes valores:

- Eb(Pd3d<sub>5/2</sub>) = 335,1 a 335,4 eV para Pd<sup>0</sup> [17, 18].
- Eb(Pd3d<sub>5/2</sub>) = 336,8 a 337,2 eV [17-19] o 336,3 a 336,8 eV [20, 21] para PdO.
- Eb(Pd3d<sub>5/2</sub>) = 337,8 a 339,3 eV para PdO<sub>2</sub> [23, 24].

La deconvolución de los espectros de los componentes individuales para el catalizador Pd(1,7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido a 300 °C se muestran en la Figura 5.6. Los valores obtenidos de Eb(Pd3d<sub>5/2</sub>) fueron 335,4 y 336,5 eV, que corresponden con los valores estándar para el metal y el estado oxidado 2+ de paladio, respectivamente.



**Figura 5.6:** Espectros de XPS para Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Región espectral de la línea Pd3d con substracción del background tipo Shirley.



La Tabla 5.3 muestra las energías de enlace para Pd3d y los porcentajes de los diferentes estados del paladio.

**Tabla 5.3:** Resultados XPS Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activado a 300 °C.

Estados de oxidación	Energía de enlace (eV) 3d <sub>5/2</sub>	%
Pd <sup>0</sup>	335,4	52,2
Pd <sup>2+</sup>	336,5	47,8

### 5.3.2 Actividad Catalítica

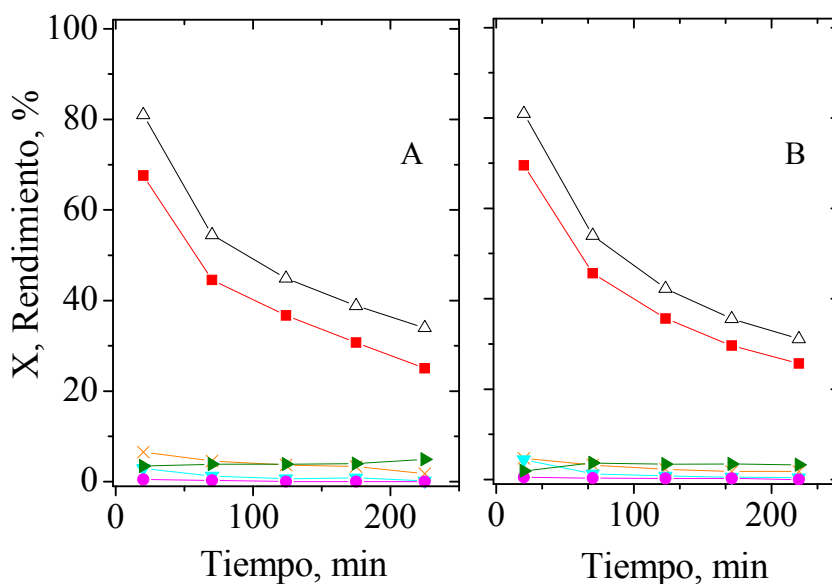
#### 5.3.2.1 Verificación de descomposición térmica en ausencia de catalizador y actividad catalítica del soporte.

La verificación de descomposición térmica en ausencia de catalizador y la actividad del soporte,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fueron evaluados en el Capítulo III. No existe descomposición térmica a 500 °C y la conversión de m-cresol sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue nula a 300 °C, aunque se observaron depósitos carbonosos sobre el catalizador luego de las experiencias.

#### 5.3.2.2 Verificación de control químico

La ausencia de limitaciones de transferencia de masa interna y externa se verificó usando diferentes tamaños de partícula de catalizador y velocidades de flujo de H<sub>2</sub>, respectivamente. En la Figura 5.7 se muestran los resultados obtenidos para dos tamaños de partícula en iguales condiciones de reacción. La Figura 5.7A contiene la conversión y los rendimientos obtenidos cuando se utiliza el catalizador en polvo por malla 120-100, y en la Figura 5.7B lo obtenido usando el catalizador pelletizado pasado por malla 80-40. Puede verse que los productos son los mismos y sus rendimientos similares, dentro del error experimental obtenido estadísticamente. No se espera que haya li-

mitaciones de transferencia de calor ya que los calores de reacción son relativamente pequeños, como se observó en la Tabla 3.3 del Capítulo III.



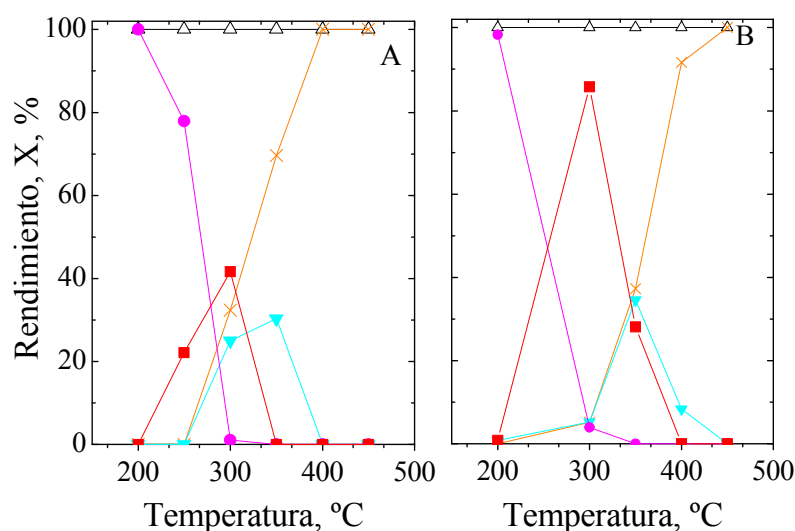
**Figura 5.7:** Resultados de conversión y rendimiento a productos en función del tiempo en reacción obtenido con el catalizador Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en polvo (A) y pelletizado (B). W/F=0,4 g<sub>cat</sub>·h·(g<sub>cr</sub>)<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/cresol=197, 300 °C. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▼), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (►).

### 5.3.2.3 Efecto de la temperatura sobre la selectividad

De la misma manera que se realizó con el catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se analizaron los niveles de conversión y rendimiento de productos a diferentes temperaturas utilizando Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la Figura 5.8A, se muestran los resultados obtenidos al aumentar la temperatura de reacción y en la B los resultados al disminuir la misma. Los rendimientos obtenidos a cada temperatura en el sentido ascendente no fueron exactamente los mismos que los obtenidos al recorrer el camino descendente de temperatura. Esto indica que en el curso de esta experiencia el catalizador se desactivó. Sin embargo, las tendencias en la selectividad hacia los distintos productos en el camino ascendente y el descendente, fueron similares.

Claramente pueden distinguirse los mismos tres rangos de temperatura encontrados en el Capítulo III para el platino. En el intervalo de temperatura inferior (por debajo de 250 °C) se favorecen las reacciones de hidrogenación por lo que el producto

principal es metilciclohexano. En el rango de temperatura intermedia (250-350 °C) se favorece la desoxigenación de cresol, siendo tolueno el producto principal. En el rango de temperatura más alto (por encima de 350 °C) se observan hidrocarburos livianos y benceno como principales productos de reacción. A 350 °C existe un máximo en la producción a benceno. Es importante destacar que la desactivación observada principalmente en el camino descendente lleva a un aumento en la selectividad hacia tolueno, y una disminución hacia hidrocarburos ligeros y benceno (comparar las Figuras 5.8 A y B).



**Figura 5.8:** Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Conversión y rendimiento en función de la temperatura W/F=38 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>Cr</sub>)<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/cresol=510. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▼), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (►).

Si los productos livianos fueran solo metano proveniente de la desmetilación del tolueno que da benceno, o del cresol para dar fenol y posteriormente benceno, el rendimiento de este último y de los livianos debería ser el mismo. Sin embargo, como los productos livianos observados además se forman por el hidrocraqueo de productos de condensación de cresol, esto conduce a un rendimiento de livianos superior al rendimiento de benceno, como se observa en los datos de actividad obtenidos, a medida que se aumenta de la temperatura. Se puede concluir que la eliminación de oxígeno del cre-

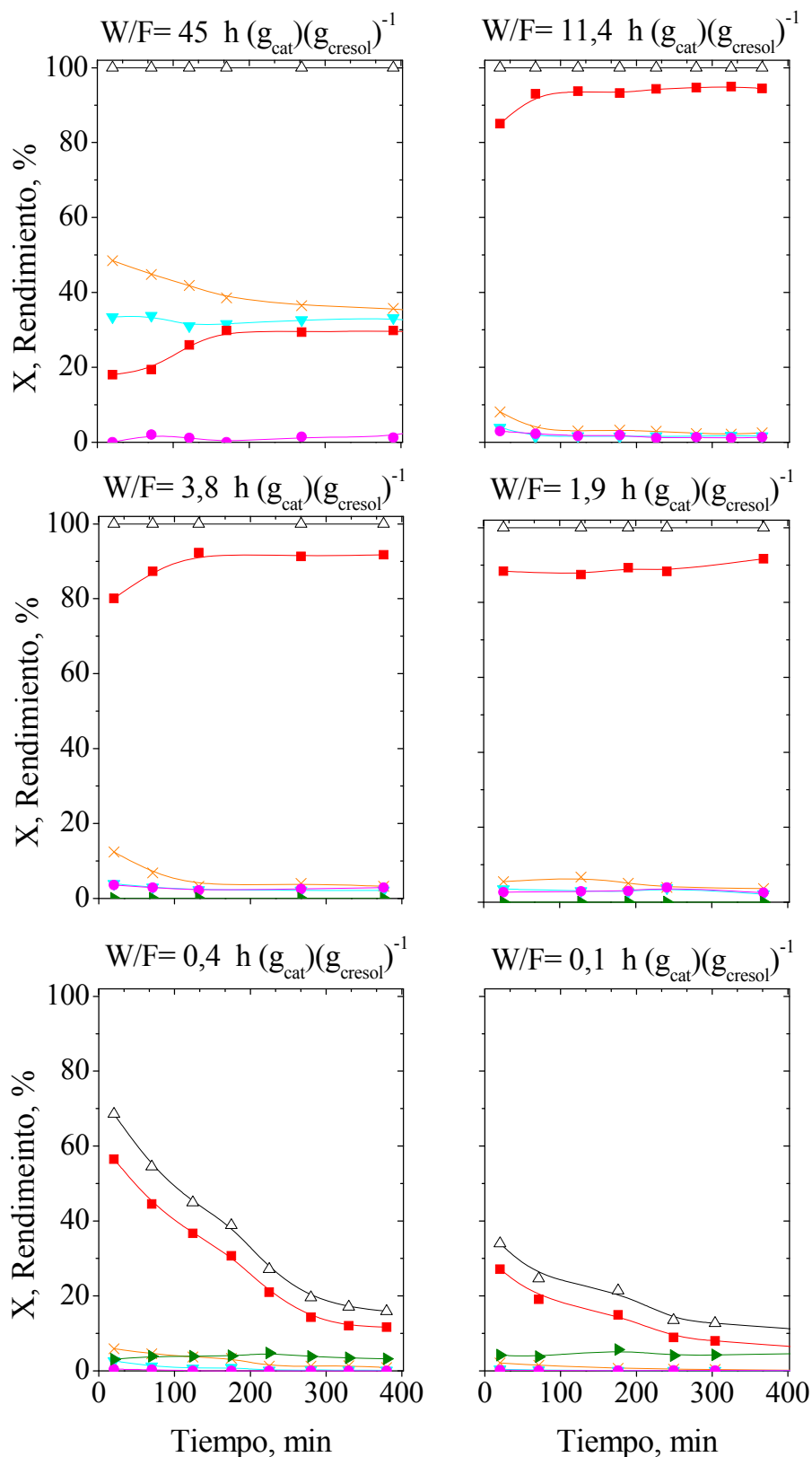
sol puede realizarse con éxito en diferentes niveles de temperatura, de acuerdo con los productos deseados.

#### 5.3.2.4 *Efecto del tiempo de contacto*

La Figura 5.9 muestra los resultados de conversión y rendimientos de productos en función del tiempo de reacción, para distintos valores de tiempo de contacto (W/F) para Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los principales productos de reacción observados son tolueno, benceno y compuestos livianos. El tolueno aparece como producto de la reacción de hidrogenólisis que involucra la ruptura C-O del cresol, que se da en varios pasos [25, 26]. La molécula de benceno se forma por hidrogenólisis del grupo metilo del tolueno y por deshidroxilación de la molécula de fenol, como se demostrará más adelante. Como reacción lateral a esta última se da la hidrogenación del tolueno a metilciclohexano. El fenol aparece como producto de la hidrogenólisis del grupo metilo del cresol, sólo para bajos valores de tiempo de contacto (W/F).

En el Capítulo III, se vio que los sitios ácidos del soporte se desactivan con mayor velocidad que los sitios del metal. A bajos valores de W/F, por ejemplo, por tener una baja cantidad de catalizador o bien por trabajar con un alto caudal de cresol, los sitios ácidos se desactivan rápidamente debido a que el mecanismo de coqueo es de tipo paralelo. Al desactivarse los sitios ácidos, la reacción de hidrocraqueo se ve desfavorecida, y por tanto la reacción de hidrogenólisis del cresol en el metal produciendo fenol cobra importancia relativa.



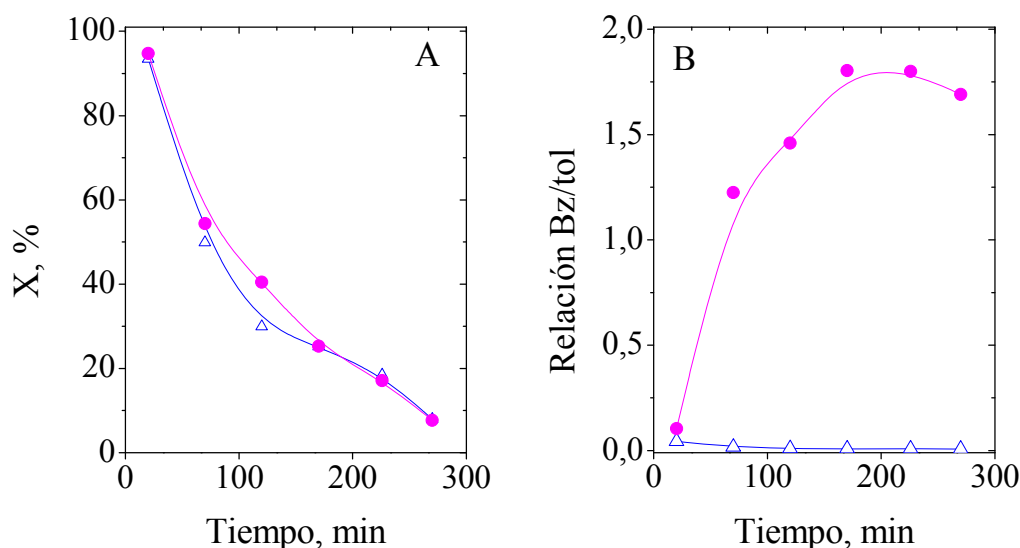
**Figura 5.9:** Resultados de conversión y rendimientos de productos en función del tiempo de reacción para distintos valores de tiempo de contacto (W/F), Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> H<sub>2</sub>/cresol=510, 300 °C Los símbolos representan la conversión de cresol ( $\Delta$ ), rendimiento de tolueno ( $\blacksquare$ ), livianos ( $\times$ ), benceno ( $\blacktriangledown$ ), fenol ( $\blacktriangleright$ ), metilciclohexano ( $\bullet$ ). Las líneas representan la tendencia de los puntos obtenidas mediante suavizado de los mismos.

### 5.3.2.5 Balance de carbono

Al igual que en el Capítulo III, se realizó un balance de C, según se estableció en el Capítulo II, teniendo en cuenta que los hidrocarburos livianos se agrupan considerando que son, según los análisis realizados, mayoritariamente metano. En una reacción de 390 min a 300 °C, W/F=37,7 g<sub>cat</sub>.h. (g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/cresol = 510 y donde el porcentaje de livianos es del 34,8 %, la recuperación de C es del 70 %. En este caso la cantidad de livianos que se forma es muy alta, y esto introduce una incertidumbre significativa en el balance. Para una reacción en iguales condiciones, pero con W/F=0,37 g<sub>cat</sub>.h. (g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> y donde la cantidad de livianos es muy baja, el porcentaje de recuperación es muy cercano al 100 %.

### 5.3.2.6 Rutas de desoxigenación de cresol sobre Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

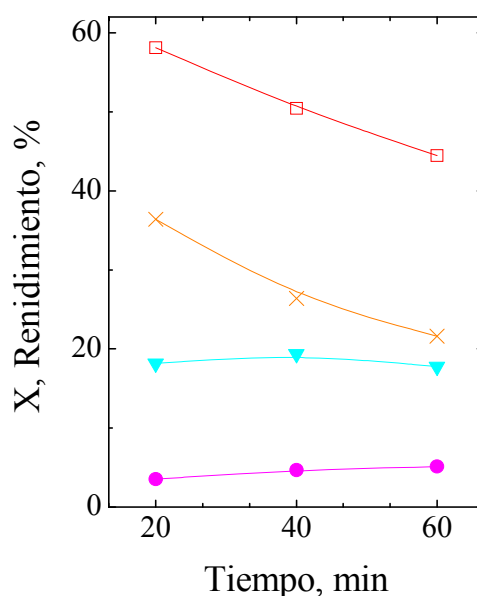
Con el fin de dilucidar el camino de reacción para la formación de benceno se utilizó como reactivo una mezcla 1:1 en peso de fenol/m-cresol. Si el benceno proviene de tolueno y de fenol, la relación de benceno/tolueno deberá ser mayor cuando se alimenta la mezcla de fenol más cresol, ya que la única fuente de tolueno es m-cresol.



**Figura 5.10:** Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Conversión (A) y relación benceno-tolueno (B) en función del tiempo de reacción a 300 °C cuando se alimenta m-cresol ( $\Delta$ ) y cuando se alimenta cresol-fenol (1:1) ( $\bullet$ ).

El tiempo de contacto ( $W/F$ ) para este experimento fue  $0,1 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{g}_{\text{reactivo}})^{-1}$ . Los niveles de conversión y la relación de benceno/tolueno correspondientes a las dos experiencias, es decir, cresol y la solución de fenol-cresol, obtenidos con  $\text{Pd}(1,7)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se muestran en las Figura 5.10A y B. La conversión como una función del tiempo siguió el mismo comportamiento para ambas alimentaciones. Sin embargo, la relación de benceno/tolueno fue mucho mayor cuando se alimentó la mezcla de cresol y fenol, lo que confirma que el benceno se formó rápidamente por deshidroxilación de fenol y que esta reacción se encuentra muy favorecida en las condiciones de reacción. Estos resultados muestran que en las condiciones de reacción, la producción de fenol a partir de cresol es lenta. Estos resultados son similares a los obtenidos con  $\text{Pt}(1,7)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostrados en el Capítulo III.

En otro experimento se alimentó tolueno al reactor con el fin de investigar el otro posible camino de reacción para la formación de benceno. La reacción se realizó a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y un tiempo de contacto  $W/F=1,0 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{g}_{\text{reactivo}})^{-1}$ . La Figura 5.11 muestra los resultados de conversión de tolueno y los rendimientos.



**Figura 5.11:** Conversión de tolueno y rendimiento a productos vs tiempo de reacción.  $\text{Pd}(1,7)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , relación molar  $\text{H}_2/\text{tolueno}=50$ ,  $W/F=0,1 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{g}_{\text{reactivos}})^{-1}$ . Referencias: Conversión de tolueno (□), Rendimiento de livianos C1-C5 (×), benceno (▼), metilciclohexano (●).

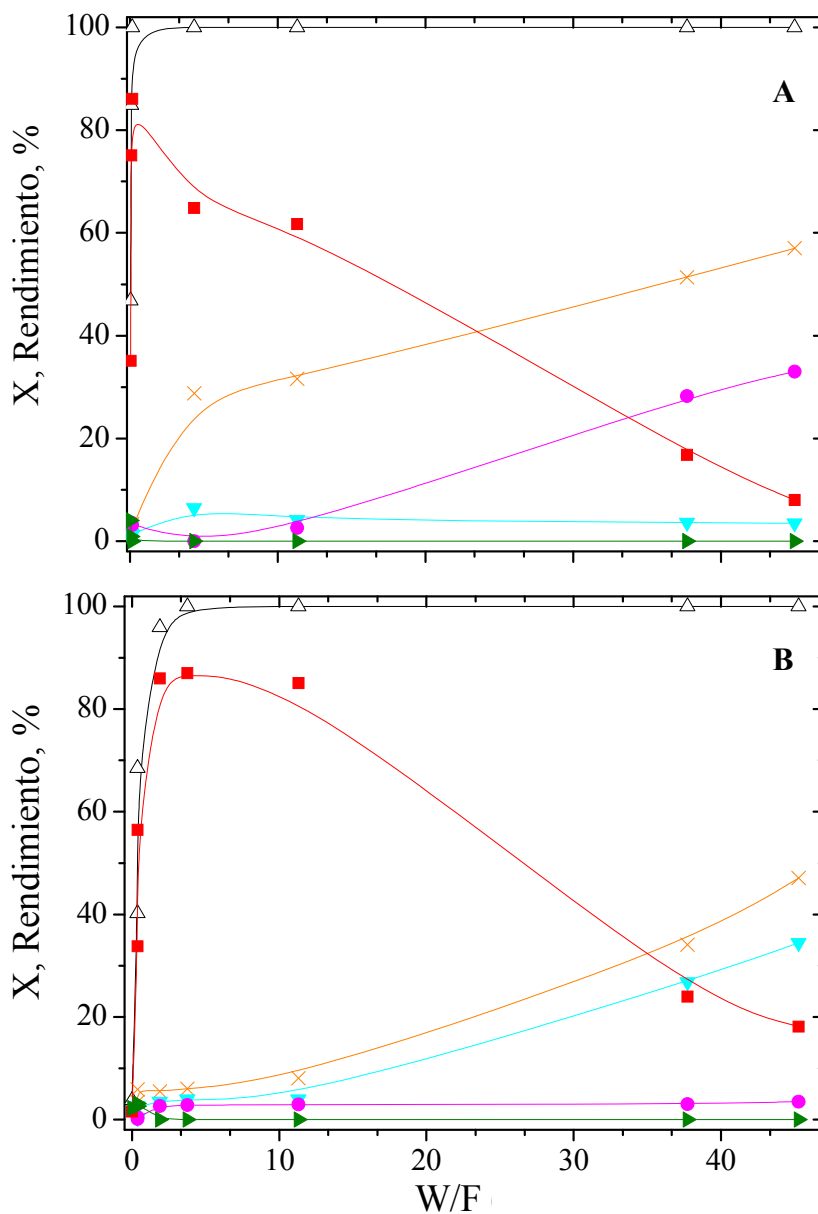
Como productos de reacción, se obtuvieron benceno, compuestos livianos y metilciclohexano. Este resultado indica que el catalizador Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue más selectivo para el hidrocraqueo hacia benceno que para la hidrogenación de anillo, a diferencia de lo que ocurre con el catalizador de platino, donde está más favorecida la formación de metilciclohexano.

La Figura 5.12 muestra la evolución de los productos de la reacción de desoxigenación de cresol a los 20 min de reacción (1° muestra) con platino (A) y paladio (B) sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en función del tiempo de contacto (W/F).

En ambos casos se observa que para bajos valores de conversión sólo aparece tolueno como producto desoxigenado, el cual presenta un máximo al aumentar el tiempo de contacto, indicando que se trata de un producto primario. La diferencia entre estos catalizadores se presenta a altos tiempos de contacto. En el caso de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al aumentar el valor W/F, el rendimiento de tolueno disminuye a expensas del aumento del rendimiento a hidrocarburos livianos y metilciclohexano, es decir se favorecen globalmente las reacciones de craqueo e hidrogenación.

En el caso del Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observa que cuanto mayor es el tiempo de contacto, menor es el rendimiento a tolueno y mayor son los rendimientos a compuestos livianos y benceno. Es decir, están favorecidas principalmente las reacciones de craqueo y de hidrogenólisis. Chupin y col. [4] han estudiado la influencia del metal y del tamaño de partícula en la hidrogenación de tolueno utilizando alúmina como soporte. Estos autores han establecido que para un dado metal y soporte, existe una correlación lineal entre la actividad de hidrogenación y el número de átomos metálicos expuestos y que además el platino es mucho más activo que el paladio para este tipo de reacciones. Pawelec y col. [27] obtuvieron iguales conclusiones para la hidrogenación de tolueno y naftaleno.





**Figura 5.12:** Resultados de conversión y rendimientos de productos en función del tiempo de contacto (W/F) a los 20 min de reacción, 300 °C, H<sub>2</sub>/cresol=510. (A) Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (B) Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Referencia: Conversión de cresol ( $\Delta$ ), rendimiento de tolueno ( $\blacksquare$ ), metano (x), benceno ( $\blacktriangledown$ ), fenol ( $\blacktriangleright$ ), metilciclohexano ( $\bullet$ ). Las líneas representan la tendencia de los puntos obtenidas mediante suavizado de los mismos.

Un resultado muy interesante que se observa en la Figura 5.12 es que el rango de valores de W/F en el cual se puede obtener un alto rendimiento a tolueno, con alta selectividad, es mayor para el paladio que para el platino. Notar que para el paladio hasta un W/F de hasta 3 h, se obtiene un rendimiento a tolueno de aproximadamente 90 %, mien-

tras que en el platino se debe trabajar a valores de W/F menores a 1 h para obtener alto rendimiento a tolueno.

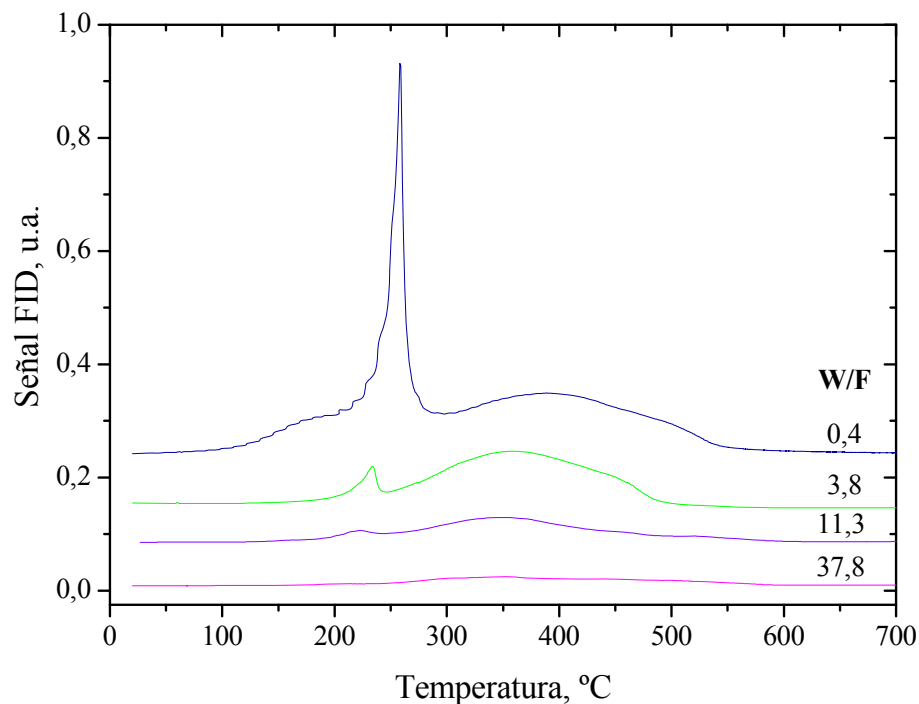
### 5.3.2.7 Depósitos carbonosos

Como se observó en la Figura 5.9, para los valores de W/F entre 45 y 3,8 h se obtuvo un 100 % de conversión. Sin embargo, los rendimientos de diferentes productos cambian con el tiempo de reacción, indicando la continua desactivación del catalizador.

En todos los casos se observa que, al aumentar el tiempo en reacción, los rendimientos a benceno y compuestos livianos disminuyen, y consecuentemente el rendimiento a tolueno aumenta. En principio, esto podría estar indicando la más rápida desactivación de la función responsable del hidrocrqueo del grupo metilo del tolueno. La desactivación catalítica se debe, al menos en gran parte, a la deposición de compuestos carbonosos en la superficie catalítica. La Tabla 5.4 muestra los porcentajes de depósito carbonoso formados en los catalizadores usados en reacción obtenidos por oxidación a temperatura programada. Se observa que el porcentaje de C es mayor cuanto menor es el valor de W/F. Esto sugiere que el cresol es el principal responsable de la formación de depósitos carbonosos y consecuentemente de la desactivación del catalizador. Por lo tanto, al igual que lo observado en el caso del platino soportado en alúmina, la formación de coque sigue un mecanismo paralelo.

**Tabla 5.4:** Porcentajes de depósito carbonoso formados luego de los ensayos de actividad para el catalizador Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Relación H<sub>2</sub>/cresol=510. Temperatura=300 °C, 390 min.

W/F (h)	%C
0,4	5,00
3,7	0,99
11	0,77
37	0,68
45	0,41



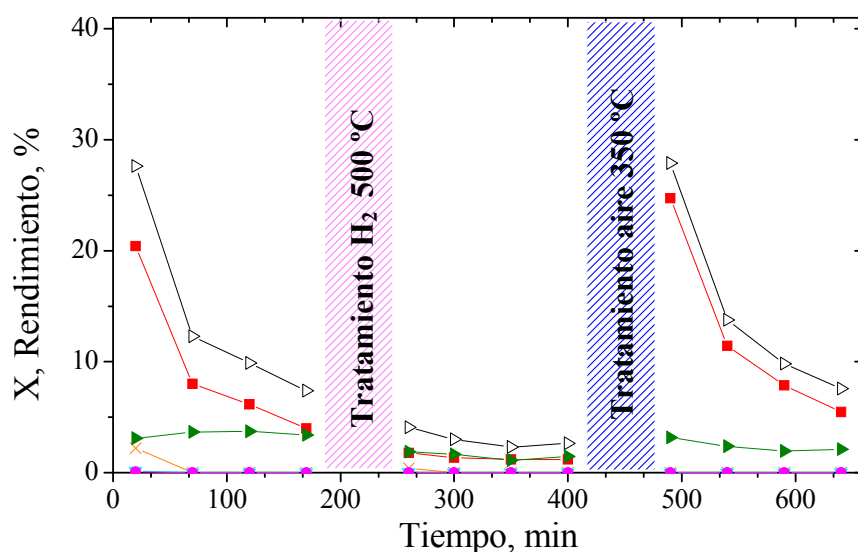
**Figura 5.12:** Perfiles de TPO Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> correspondientes a la Tabla 5.3, P=1 bar, 300 °C luego de 390 min de reacción. Relación H<sub>2</sub>-cresol=510, para distintos W/F  $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$

De igual manera que lo observado con platino, los perfiles de TPO presentan 2 picos bien definidos, uno a baja temperatura que corresponde al carbón que quema sobre y en los alrededores de las partículas metálicas, y otro a mayor temperatura, más ancho, relacionado con el carbón depositado sobre el soporte (Figura 5.12).

Sin embargo, los valores de coque obtenidos con paladio son mayores a los obtenidos con platino, en iguales condiciones. La mayor cantidad de metilciclohexano obtenida con el catalizador de platino (Figura 5.12), muestra que en éste catalizador el metal presenta una muy buena actividad para hidrogenación, y que además la ruta de m-cresol-tolueno-metilciclohexano, está favorecida respecto a la de formación de compuestos condensados. En el caso del catalizador de paladio, y debido a su mayor acidez, se favorece la formación de compuestos oligomerizados en los sitios ácidos y por esta razón es menos estable.

### 5.3.2.8 Regeneración

Para realizar el estudio de regeneración del catalizador Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se aplicaron dos tratamientos distintos, utilizando un W/F de 0,07 g<sub>cat</sub>·h.(g<sub>crezol</sub>)<sup>-1</sup> y relación molar H<sub>2</sub>/m-cresol igual a 510. Estos valores se eligieron con el fin de tener una desactivación significativa. Inicialmente se realizó un experimento donde, luego de 170 min de reacción, se purgó 30 min en H<sub>2</sub> a 300 °C y luego se realizó un tratamiento de 1 h a 500 °C en H<sub>2</sub>. Luego, la reacción se repitió en las mismas condiciones iniciales durante 170 min. Posteriormente, se realizó un tratamiento con aire a 350 °C. Luego de este procedimiento el paladio se encuentra oxidado de manera de que se requiere la reducción del mismo en H<sub>2</sub>. Finalmente, se repite la reacción en las condiciones iniciales. La Figura 5.13 muestra los resultados de dichas experiencias, la conversión y rendimientos de los productos antes y después del tratamiento en H<sub>2</sub> a 500 °C y en aire a 350 °C.



**Figura 5.13:** Conversión de cresol y rendimiento de productos en función del tiempo para Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 300 °C, P=1 bar, W/F=0,07 g<sub>cat</sub>·h.(g<sub>crezol</sub>)<sup>-1</sup>. (1°) Tratamiento con H<sub>2</sub> a 500 °C 1 h, (2°) Tratamiento con aire a 350 °C y activación en H<sub>2</sub> a 300 °C 1 h. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▼), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (►).

Se pudo observar que, después del tratamiento de H<sub>2</sub> a 500 °C, no se recuperó ni la actividad ni la selectividad a tolueno (Figura 5.13) al igual que lo observado para Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Como fue demostrado en el Capítulo IV, la razón principal de desactivación es la deposición de coque. El tratamiento a alta temperatura con hidrógeno lleva a la formación de depósitos carbonosos más tóxicos, disminuyendo así la capacidad para catalizar el paso de deshidratación, necesario para obtener tolueno que ocurre sobre la función ácida. En cambio, luego del tratamiento con aire (3er etapa de reacción en la Figura 5.13), tanto la conversión como las selectividades a los productos se recuperó satisfactoriamente. Por lo tanto, es posible recuperar la actividad catalítica quemando los depósitos carbonosos en aire a 350 °C, en forma similar a lo observado con el catalizador de Platino.

#### 5.4 CONCLUSIONES

Se puede afirmar que la desoxigenación de m-cresol a presión atmosférica se puede llevar a cabo efectivamente con catalizadores de paladio sobre gamma alúmina. Los productos desoxigenados más importantes son tolueno y benceno. El tolueno se forma por hidrogenólisis de cresol y el benceno se forma por hidrogenólisis del grupo metilo del tolueno y por deshidroxilación de fenol. Para altos niveles de conversión, el catalizador Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es selectivo a benceno y tolueno a diferencia de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que es selectivo hacia tolueno y metilciclohexano. Las partículas más grandes de paladio así como su menor capacidad hidrogenante podrían ser la causa de la mayor selectividad hacia un producto menos hidrogenado. Por otro lado, la mayor acidez del catalizador dada por el precursor clorado utilizado, hace que la formación de coque sea mayor que para el de platino.

## 5.5 REFERENCIAS

- [1] A. Talukdar, K. Bhattacharyya, S. Sivasanker, Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts, *Appl. Catal. A*, 96 (1993) 229-39.
- [2] J.R. Anderson, *Structure of metallic catalysts*, Academic Press London, 1975.
- [3] G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis*, 1987.
- [4] J. Chupin, N.S. Gnep, S. Lacombe, M. Guisnet, Influence of the metal and of the support on the activity and stability of bifunctional catalysts for toluene hydrogenation, *Appl. Catal. A*, 206 (2001) 43-56.
- [5] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Appl. Catal. A*, 407 (2011) 1-19.
- [6] C. Zhao, J. He, A.A. Lemonidou, X. Li, J.A. Lercher, Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes, *J. Catal.*, 280 (2011) 8-16.
- [7] A. Gutierrez, R. Kaila, M. Honkela, R. Slioor, A. Krause, Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts, *Catal. Today*, 147 (2009) 239-46.
- [8] C. Liu, Z. Shao, Z. Xiao, C.T. Williams, C. Liang, Hydrodeoxygenation of benzofuran over silica–alumina-supported Pt, Pd, and Pt–Pd catalysts, *Energy Fuels*, 26 (2012) 4205-11.
- [9] C. Liu, Z. Shao, Z. Xiao, C. Liang, Hydrodeoxygenation of benzofuran over activated carbon supported Pt, Pd, and Pt–Pd catalysts, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 107 (2012) 393-404.
- [10] J. Beltramini, T. Wessel, R. Datta, Deactivation of the Metal and Acid Functions of Pt/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl Reforming Catalyst by Coke Formation, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 68 (1991) 119-26.
- [11] K. Otto, L. Haack, J. Devries, Identification of two types of oxidized palladium on  $\gamma$ -alumina by X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Catal. B*, 1 (1992) 1-12.
- [12] K. Otto, C. Hubbard, W. Weber, G. Graham, Raman spectroscopy of palladium oxide on  $\gamma$ -alumina applicable to automotive catalysts: Nondestructive, quantitative analysis; oxidation kinetics; fluorescence quenching, *Appl. Catal. B*, 1 (1992) 317-27.
- [13] J. Goetz, M. Volpe, A. Sica, C. Gigola, R. Touroude, Low-loaded palladium on  $\alpha$ -alumina catalysts: characterization by chemisorption, electron-microscopy, and photoelectron spectroscopy, *J. Catal.*, 153 (1995) 86-93.
- [14] A. Ivanova, E. Slavinskaya, R. Gulyaev, V. Zaikovskii, O. Stonkus, I. Danilova, L. Plyasova, I. Polukhina, A. Boronin, Metal–support interactions in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation, *Appl. Catal. B*, 97 (2010) 57-71.
- [15] R.J. Farrauto, J.K. Lampert, M.C. Hobson, E.M. Waterman, Thermal decomposition and reformation of PdO catalysts; support effects, *Appl. Catal. B*, 6 (1995) 263-70.
- [16] A.K. Datye, J. Bravo, T.R. Nelson, P. Atanasova, M. Lyubovsky, L. Pfefferle, Catalyst microstructure and methane oxidation reactivity during the Pd $\leftrightarrow$  PdO transformation on alumina supports, *Appl. Catal. A*, 198 (2000) 179-96.

- [17] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Perkin-Elmer: Eden Prairie, MN*, 1992.
- [18] M. Brun, A. Berthet, J. Bertolini, XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO, *J. Electr. Spect.*, 104 (1999) 55-60.
- [19] S. Suhonen, M. Valden, M. Pessa, A. Savimäki, M. Härkönen, M. Hietikko, J. Pursiainen, R. Laitinen, Characterization of alumina supported Pd catalysts modified by rare earth oxides using X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction: enhanced thermal stability of PdO in Nd/Pd catalysts, *Appl. Catal. A*, 207 (2001) 113-20.
- [20] C.E. Gigola, M.S. Moreno, I. Costilla, M.D. Sánchez, Characterization of Pd-CeO<sub>x</sub> interaction on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 325-29.
- [21] V. de la Peña O'Shea, M. Alvarez-Galvan, J. Requies, V. Barrio, P. Arias, J. Cambra, M. Güemez, J. Fierro, Synergistic effect of Pd in methane combustion PdMnOx/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Catal. Commun.*, 8 (2007) 1287-92.
- [22] L. Feio, C. Hori, S. Damyanova, F. Noronha, W. Cassinelli, C. Marques, J. Bueno, The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for steam reforming of methane, *Appl. Catal. A*, 316 (2007) 107-16.
- [23] D. Gao, C. Zhang, S. Wang, Z. Yuan, S. Wang, Catalytic activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toward the combustion of methane, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 2583-87.
- [24] L. Kibis, A. Titkov, A. Stadnichenko, S. Koscheev, A. Boronin, X-ray photoelectron spectroscopy study of Pd oxidation by RF discharge in oxygen, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 9248-54.
- [25] D.R. Taylor, K.H. Ludlum, Structure and orientation of phenols chemisorbed on  $\gamma$ -alumina, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 2882-86.
- [26] H. Wang, J. Male, Y. Wang, Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds, *ACS Catalysis*, 3 (2013) 1047-70.
- [27] B. Pawelec, R. Mariscal, R. Navarro, S. Van Bokhorst, S. Rojas, J. Fierro, Hydrogenation of aromatics over supported Pt-Pd catalysts, *Appl. Catal. A*, 225 (2002) 223-37.





# CAPÍTULO VI

Desoxigenación de m-cresol con Pt/SiO<sub>2</sub>. Comparación con Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



## 6.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo, se estudia la desoxigenación a presión atmosférica de m-cresol, utilizando como catalizador platino soportado sobre SiO<sub>2</sub>.

En los Capitulo III y IV se estudió la desoxigenación de m-cresol utilizando platino soportado sobre gamma alúmina. Tolueno, benceno y metilciclohexano fueron los principales productos de la reacción. Se estudió el efecto de la temperatura de reacción, la relación de H<sub>2</sub>/cresol, la carga metálica, y la relación función metálica/función ácida sobre la selectividad y estabilidad del catalizador. Además, se mostró que es posible regenerarlo en aire en condiciones moderadas.

Previamente se ha mencionado que la ruptura del enlace C-O de compuestos fenólicos oxigenados como m-cresol, puede ocurrir por dos caminos. Uno de ellos implica la hidrogenólisis directa del enlace C-O entre el carbono aromático y el grupo OH (desoxigenación directa), y el otro camino requiere previamente la hidrogenación parcial del anillo aromático, a través de la función metálica, para luego eliminar el grupo OH por deshidratación, por medio de la función ácida, con posterior re-hidrogenación sobre el metal. Esta es una ruta bifuncional, como fue planteada para estos catalizadores en la oxidación de CO [1].

Se ha reportado que el paso de deshidratación es catalizado por un sitio ácido [2]. Sin embargo, los soportes ácidos como la gamma-alúmina utilizada en estos catalizadores son conocidos por ser muy activos para la formación de coque [3-5] e inestables en presencia de grandes cantidades de agua [6, 7]. Así, el agua presente en el bio-oil junto con el agua generada durante la reacción de desoxigenación podrían tener un efecto adverso sobre el tiempo de vida del catalizador [8, 9]. Por otro lado, compuestos producidos a partir de la degradación térmica de la lignina, tales como guaiacol (2-metoxifenol) y guaiacoles alquilados, tienden a formar hidrocarburos pesados y coque, que reducen la actividad del catalizador [5, 10].

Centeno y col. [11] informaron que el rendimiento de los catalizadores convencionales se puede mejorar mediante el uso de un soporte menos ácido, tal como carbón activado o sílice. Se pueden preparar catalizadores de metales nobles sobre soportes como sílice (SiO<sub>2</sub>), óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>), óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), y carbón activo, los cuales son más tolerantes al agua que la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

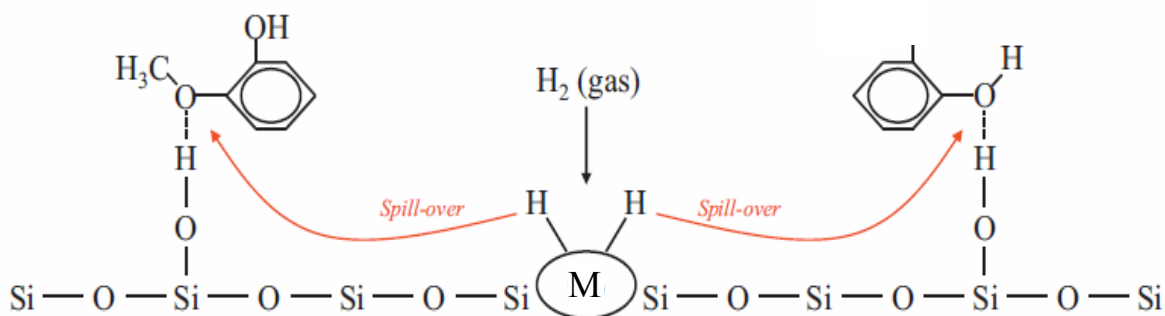
Popov y col. [12] reportaron que la deposición de carbón en un catalizador de HDO soportado sobre sílice, fue sustancialmente inferior a la de un catalizador de HDO soportado sobre alúmina, por lo que catalizadores basados en sílice son considerados como candidatos potenciales para el diseño de catalizadores de HDO con una mejor estabilidad. No obstante, se debe tener especial cuidado con la caracterización de la acidez del soporte, dado que pequeños valores de esta propiedad pueden tener un efecto muy fuerte en los mecanismos de reacción. En la literatura se han publicado buenos resultados de desoxigenación utilizando metales sobre soportes con muy baja acidez.

Olcese y col. [13, 14] informaron una alta selectividad hacia aromáticos desoxigenados sobre Fe/SiO<sub>2</sub> en la reacción de HDO de guaiacol, similar a lo observado por Mochisuki y col. [13, 14] utilizando Pt/SiO<sub>2</sub>, Pd/SiO<sub>2</sub> y Co/SiO<sub>2</sub>.

La sílice es poco ácida en comparación con la gamma alúmina [4] o las zeolitas [15], y por lo tanto la formación de depósitos de coque en la conversión de hidrocarburos aromáticos oxigenados se ve reducida [4, 16].

Por otra parte, en la molécula de guaiacol o cresol, los electrones-n de los átomos de oxígeno son más básicos que los electrones  $\pi$  del sistema aromático C-C. Es de esperar, por lo tanto, que la adsorción ocurra en los sitios OH débilmente ácido de la sílice por interacción con los átomos de O (en los grupos hidroxilo) en lugar de interactuar con el anillo aromático. Esta activación favorece la ruptura del enlace C-O respecto de la ruptura de enlaces C-C. Estos mecanismos son catalizados por partículas de metal soportadas, que aportan las especies H activas provenientes de la disociación de las moléculas de H<sub>2</sub> [14].

El mecanismo propuesto para catalizadores de metal soportado sobre sílice se muestra en la Figura 6.1 [12-14].



**Figura 6.1:** Posible mecanismo de reacción para la desoxigenación de aromáticos oxigenados propuesto por Olcese y col. [13] y Popov y col. [12].

En este capítulo se estudia la desoxigenación a presión atmosférica de m-cresol, utilizando Pt/SiO<sub>2</sub>, asociando su comportamiento como catalizador a sus propiedades ácidas y texturales. Se trabajó con distintas cargas de metal de manera de evaluar la influencia de la relación sitios metálicos/sitios ácidos. Se analizó el efecto del tipo de sitio presente en la sílice utilizada, comparando su desempeño catalítico y estabilidad con el catalizador de platino sobre gamma-alúmina y sobre una sílice neutra. Adicionalmente, se estudió la influencia de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos. Finalmente se presenta un método de regeneración para este catalizador.

## 6.2 EXPERIMENTAL

### 6.2.1 Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores con distinta carga nominal de platino (0,05; 0,1; 0,5; y 1,7 % p/p) sobre un tipo de sílice levemente ácida SiO<sub>2</sub> provista por *Applied Science Laboratories Inc*, a través del método de impregnación húmeda utilizando la solución del precursor Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (*Alfa Aesar*).

Adicionalmente, se utilizó como soporte SiO<sub>2</sub> neutra marca *Alfa Aesar*, etiquetado como “SiO<sub>2</sub>N”, con el fin de ser comparado con el soporte de SiO<sub>2</sub>. Se preparó un catalizador con 1,7 %p/p sobre este material.

En todos los casos, la calcinación se realizó 2 h a 350 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

Se incluyen resultados obtenidos con el catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya mostrados, a los efectos de facilitar la comparación.

### 6.2.2 Caracterización

Se mencionan a continuación las diversas técnicas utilizadas para estudiar los catalizadores frescos y luego de ser usados en reacción. Descripciones más detalladas de las mismas fueron presentadas en el Capítulo II.

La superficie específica fue obtenida por la técnica de fisisorción de N<sub>2</sub> utilizando el método BET. Los volúmenes de poro se estimaron mediante el método t-plot.

Las estructuras cristalinas se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD). Los difractogramas correspondientes se obtuvieron utilizando una fuente de radiación CuK $\alpha$  a una velocidad de barrido de 4 grados por minuto, en el rango de  $2\theta = 5^\circ$  a  $100^\circ$ .

La reducibilidad del platino se estudió mediante reducción a temperatura programada (TPR) en un sistema con un detector de conductividad térmica (TCD). Las experiencias se llevaron a cabo con una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> en 5 % H<sub>2</sub>/Ar (30 ml min<sup>-1</sup>). La temperatura se aumentó de 20 °C a 900 °C.

Las distribuciones de tamaño de partícula se determinaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM). A partir del diámetro promedio se calculó la dispersión metálica a través de las fórmulas ya mostradas en el Capítulo II.

La dispersión metálica de platino también se determinó por quimisorción dinámica de pulsos de CO y quimisorción estanca de H<sub>2</sub>.

El estado de oxidación de las partículas de platino sobre sílice se determinó por espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS). Los análisis se realizaron en un siste-

ma multi-técnica equipado con un fuente AlK $\alpha$  (1486,6 eV) a 30 kV. La muestra se redujo fuera del equipo a 500 °C 1h y luego in situ en H<sub>2</sub>/Ar durante 10 min a 300 °C. Las intensidades se estimaron mediante el cálculo de la integral de cada pico después de restar un “*background*” tipo Shirley y ajuste de la curva experimental con una combinación de curvas Gaussianas y Lorentzianas.

El análisis de desorción a temperatura programada (TPD) se realizó con unos 10 mg de muestra pesados en forma exacta. Previo a la adsorción de la piridina, los catalizadores se pretrataron in situ con flujo de 40 ml.min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> a 500°C.

La medición de los espectros de FTIR de adsorción de piridina de las muestras se realizó en un espectrómetro JASCO FT-IR 5300 equipado con un detector DTGS. El rango y la resolución de adquisición fueron 4600-400 cm<sup>-1</sup> y 4 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. La pastilla se expuso a vapores de piridina (*Sintorgan*) hasta que el sistema se saturó a temperatura ambiente donde se mantuvo 12 h. El espectro de IR se obtuvo después de la desorción de piridina por evacuación durante 1 h a 200-350 °C. Todos los espectros se registraron a temperatura ambiente antes y después de la adsorción y desorción de piridina a cada temperatura. El espectro final se obtuvo restando el espectro *background* grabado previamente.

La cantidad de material carbonoso depositado sobre los catalizadores usados en reacción se determinó mediante oxidación a temperatura programada (TPO), usando una corriente de 5 %v/v de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> y una velocidad de calentamiento de 12 °C.min<sup>-1</sup>. Los productos de oxidación se detectaron con un detector de ionización de llama (FID) después de la metanación, explicada anteriormente.

### 6.2.3 Ensayos catalíticos

La actividad catalítica se midió a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo de flujo continuo ya explicado en capítulos anteriores.

Antes de cada reacción el catalizador fue pretratado en flujo de H<sub>2</sub> (30 ml.min<sup>-1</sup>) por calentamiento a 10 °C.min<sup>-1</sup> a partir de temperatura ambiente hasta 500 °C y se man-

tuvo a esta temperatura durante 1 h. Luego el catalizador se enfrió a la temperatura de reacción (200 °C - 450 °C).

El gas N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (5-30 ml.min<sup>-1</sup>) se burbujeó en cresol líquido mantenido a una temperatura preseleccionada en el rango de 55-90 °C, con el fin de saturar el gas con el reactivo. En estas condiciones, la presión parcial de cresol en la corriente de gas alimentado al reactor fue entre 1,4 y 11,7 Torr, y el tiempo de contacto (W/F) se fijó entre 0,1 y 157 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>. Al final de cada ensayo, el lecho de catalizador se purgó con H<sub>2</sub> a la temperatura de reacción durante 30 min.

La corriente de salida del reactor se analizó en un GC conectado en línea y equipado con una columna capilar ZB-5 (15 m) y un detector FID.

Con el objetivo de evaluar las diferencias en selectividad entre catalizadores con distinto contenido de platino a isoconversión de m-cresol (80 % inicial), el W/F se varió entre 157 y 4 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>, manteniendo la relación molar H<sub>2</sub>/cresol=1483.

Para comparar las actividades catalíticas en función del tiempo en reacción de los catalizadores de platino sobre sílice, sílice neutra y alúmina, se realizaron experimentos a isoconversión inicial, alrededor del 80 %. Para lograr esto el W/F para Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> y Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> fue 0,24 y 0,2 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> respectivamente, y la relación molar H<sub>2</sub>/cresol en todos los casos fue 64.

Con el fin de evaluar la actividad catalítica de Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> a diferente relación molar H<sub>2</sub>/cresol (0-425) se mantuvo el W/F constante, manteniendo el caudal total (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) y la masa de catalizador constantes, variando la presión parcial de H<sub>2</sub>. El W/F utilizado fue 6,4 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> y la presión total fue siempre de 1 atm.

Se analizó también el nivel de conversión y los rendimientos a cada producto a diferentes temperaturas con el catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>. Los experimentos se llevaron a cabo con la misma muestra de catalizador, aumentando la temperatura desde 200 °C a 450 °C, en saltos de 50 °C, con un W/F=11 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> y una relación molar H<sub>2</sub>/cresol=510. En cada temperatura, se permitió la estabilización del sistema y se tomó muestra. Luego el reactor se enfrió progresivamente, utilizando el mismo procedimiento que en el camino ascendente de temperatura para determinar la actividad catalítica. Se



adoptó este método secuencial para comprobar la estabilidad del catalizador por comparación de las actividades obtenidas en el camino ascendente y descendente de temperatura.

Para realizar el estudio de regeneración del catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, se aplicaron dos tratamientos distintos. Los experimentos para este análisis fueron realizados en condiciones tales que el W/F fue de 0,08-0,1 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> y la relación molar H<sub>2</sub>/cresol igual a 65. Estos valores se eligieron con el fin de tener una desactivación significativa.

Inicialmente se realizó un experimento donde, luego de 136 min de reacción, se purgó 30 min en H<sub>2</sub> a 300 °C y se realizó un tratamiento con aire 1 h a 350 °C. Luego, el catalizador fue activado con H<sub>2</sub> y sometido a las mismas condiciones iniciales de reacción.

En el otro experimento, luego de 136 min de reacción, se purgó 30 min en H<sub>2</sub> a 300 °C y se realizó un tratamiento con H<sub>2</sub> 1 h a 500 °C. Finalmente, luego de la regeneración, la reacción se repitió en las mismas condiciones iniciales. Estos resultados fueron comparados con lo obtenido con Pt(1,7)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.3.1 Caracterización

#### 6.3.1.1 *Superficie específica y volumen de poro*

La Tabla 6.1 muestra los valores de la superficie de los distintos catalizadores de platino sobre sílice. El valor de Área BET para la SiO<sub>2</sub> es 510 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y para SiO<sub>2</sub>N 370 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La impregnación con platino modifica ligeramente estos valores.

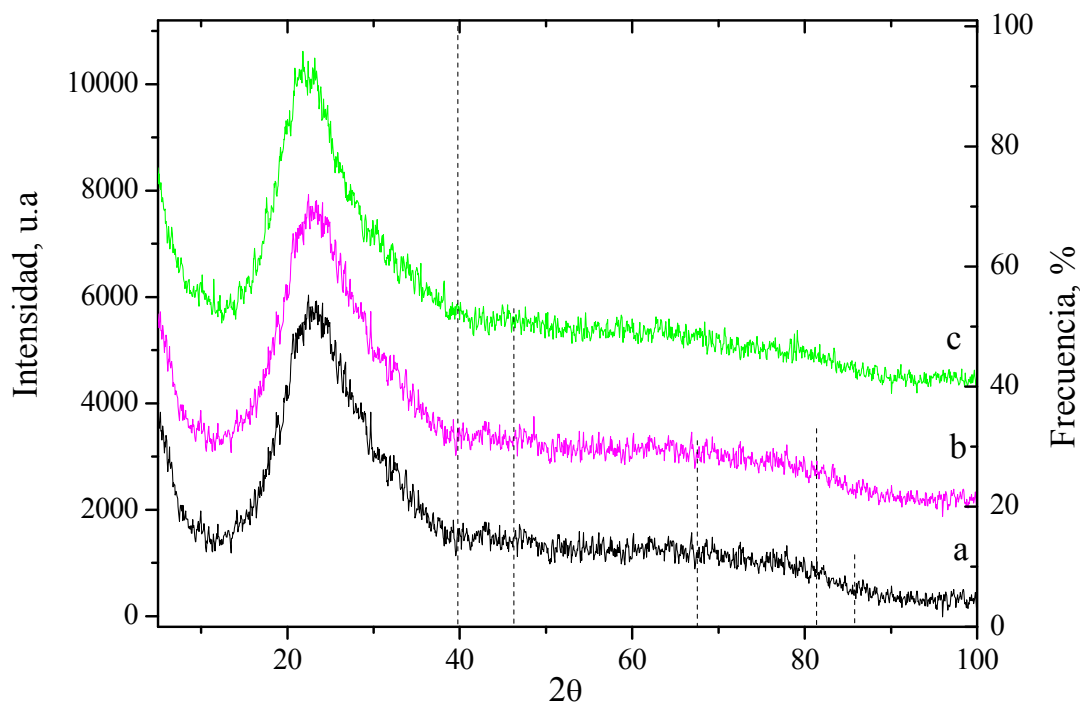
El Pt(1,7)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual presenta un diámetro medio de poro de 110 Å, se incluye a modo comparativo.

**Tabla 6.1.** Determinación de superficie BET, volumen y diámetro medio de poros.

Catalizador	Sg BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vg (ml g <sup>-1</sup> )	D <sub>medio</sub> (Å)
Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	214	0,489	110,7
Pt(1,7)/SiO <sub>2</sub>	504	0,270	30,8
Pt(0,5)/SiO <sub>2</sub>	491	0,251	31,0
Pt(0,1)/SiO <sub>2</sub>	497	0,250	31,2
Pt(0,05)/SiO <sub>2</sub>	490	0,252	30,6
Pt(1,7)/SiO <sub>2</sub> N	359	1,483	152

### 6.3.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

En el Capítulo III se presentó el difractograma de rayos X del catalizador Pt (1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual presenta las señales típicas de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pero no se observaron señales de platino dado que se encuentra en forma de pequeñas partículas. En la Figura 6.2 se muestra el difractograma de la SiO<sub>2</sub> sin impregnar, del Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> y del Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>N. Las líneas de trazos indican los ángulos en los que el platino presenta señales de difracción.



**Figura 6.2:** Perfiles XRD de (a) SiO<sub>2</sub>, (b) Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, (c) Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>N. Señales características platino (líneas de trazos)

Se observa sólo el halo amorfo, presentando un pico característico en  $2\theta = 23,8^\circ$ . En estos casos, tampoco se observan señales de platino, indicando que las partículas metálicas son pequeñas debido a la alta dispersión alcanzada. No obstante, esta dispersión es inferior a la alcanzada sobre alúmina, como se verá más adelante.

### **6.3.1.3 Reducción a temperatura programada**

En el Capítulo III, se presentó el perfil de TPR de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual mostró dos picos, uno a 240 °C y el segundo a 414 °C, que están relacionados a la reducción de una fase volumen de PtO<sub>x</sub> y a las partículas altamente dispersas con fuerte interacción con el soporte, respectivamente [17-19]. En el caso de los catalizadores de platino sobre SiO<sub>2</sub> estas señales se observan a 127 y a 300 °C. En base a estos resultados, los catalizadores se activaron previamente a la reacción a 500 °C en H<sub>2</sub> durante 1 h.

### **6.3.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) y Quimisorción**

La Tabla 6.2 contiene los valores de tamaño de partícula metálica obtenidos por TEM, así como la dispersión teórica y la obtenida por quimisorción de hidrógeno y CO de los catalizadores frescos con distintas cargas de platino sobre SiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub>N.

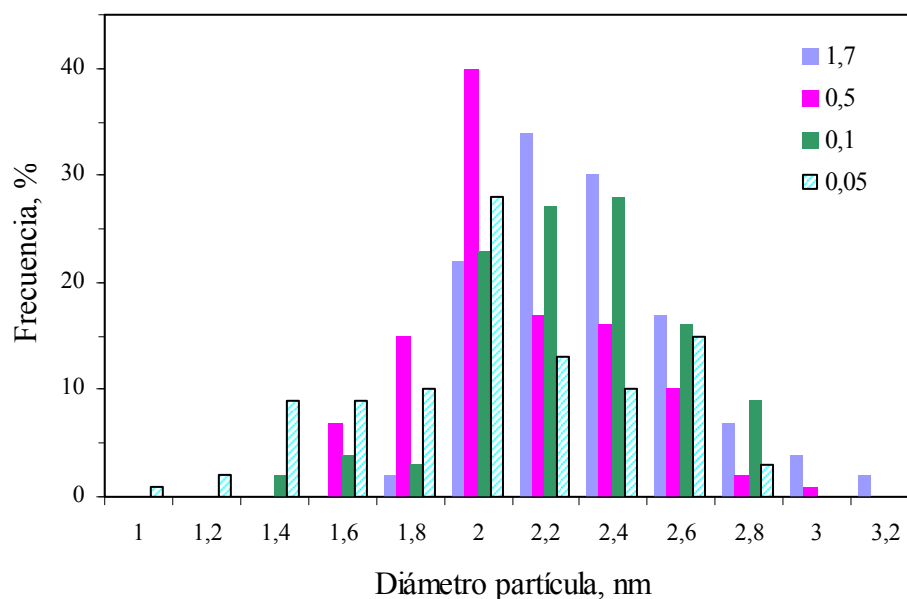
La dispersión metálica de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es similar a la de los catalizadores de SiO<sub>2</sub>. La fuerte interacción de las partículas metálicas con alúmina permite obtener agregados de partículas más estables y de menor tamaño.

**Tabla 6.2:** Tamaño de partícula y dispersión metálica de los catalizadores.

Catalizador	Tamaño de partícula TEM (Dva) (nm)	Dispersión calculada con Dva (%)	Dispersión calculada con Quimisorción de CO (%)	Dispersión calculada con Quimisorción de H <sub>2</sub> (%)
Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	54,7	nm	21,7
Pt(1,7)/SiO <sub>2</sub>	2,5	32,8	28,4	25,1
Pt(0,5)/SiO <sub>2</sub>	2,1	38,5	nm	22,1
Pt(0,1)/SiO <sub>2</sub>	2,3	35,7	20,8	nm
Pt(0,05)/SiO <sub>2</sub>	3,0	26,7	nm	21,0
Pt(1,7)/SiO <sub>2</sub> N	2,4	32,7	27,1	nm

nm: no medido

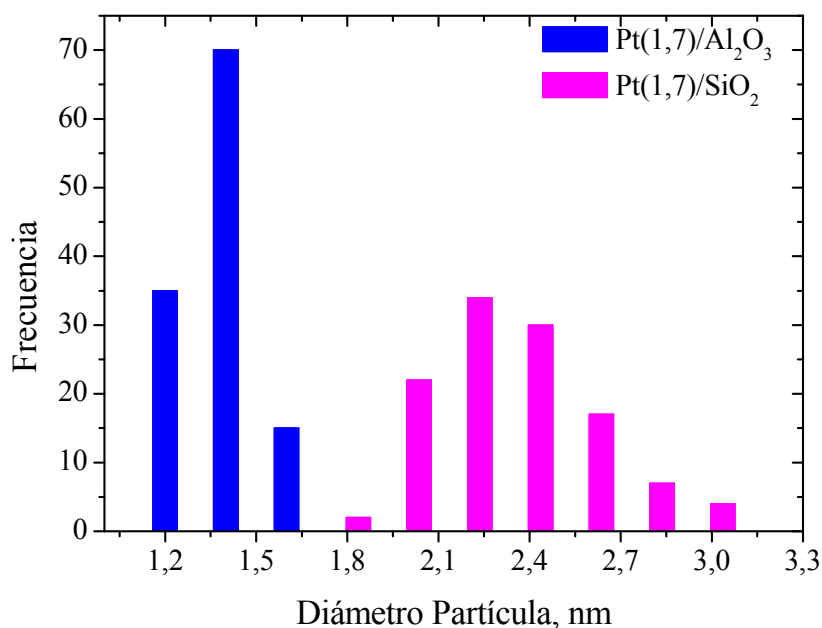
La Figura 6.3 muestra los histogramas que se corresponden a estos cuatro catalizadores.

**Figura 6.3:** Resultados TEM: histogramas de Pt/SiO<sub>2</sub> con distintas cargas de metal.

Se puede observar que el platino está bien disperso con un diámetro de partículas del orden de 20-25 Å. Todos los catalizadores poseen un rango estrecho de tamaño de partícula, comprendido entre 10 y 30 Å. No hay diferencias significativas en la distribu-

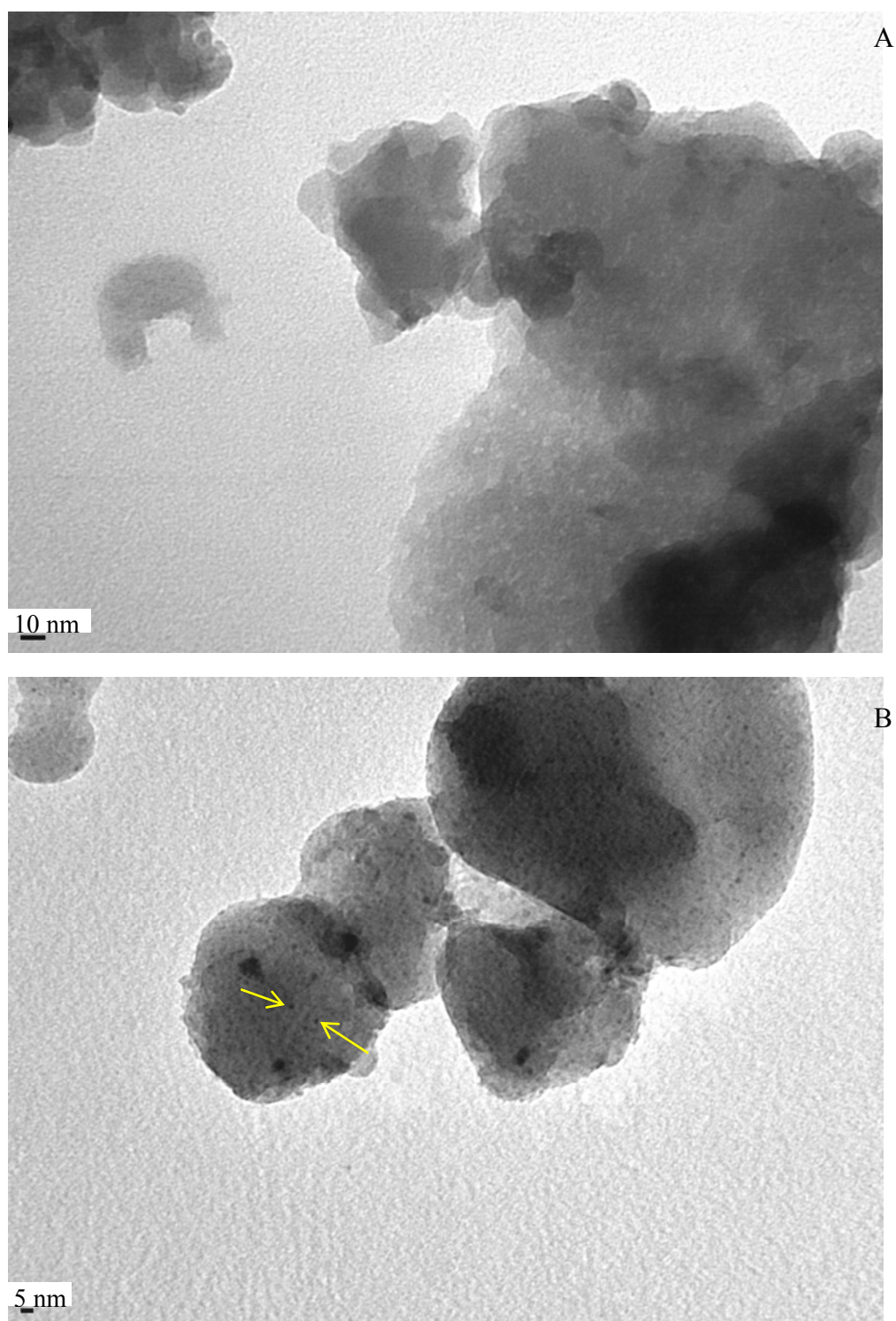
ción de tamaños ni en la dispersión, por lo que la diferencia entre estas muestras está en el número de partículas metálicas disponibles sobre la superficie del catalizador y consecuentemente en la relación sitios metálicos/sitios del soporte.

La Figura 6.4 presenta las distribuciones de tamaño de partículas de los catalizadores conteniendo 1,7 % de platino sobre alúmina y  $\text{SiO}_2$ . El  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no sólo posee partículas de menor tamaño, sino que además se presentan en un rango más estrecho.



**Figura 6.4:** Resultados TEM: histogramas de  $\text{Pt}(1,7)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pt}(1,7)/\text{SiO}_2$ .

La Figura 6.5 muestra las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de la sílice usada como soporte (A) y la impregnada con 1,7 % de platino (B). En la Figura B se pueden observar claramente las partículas de platino.

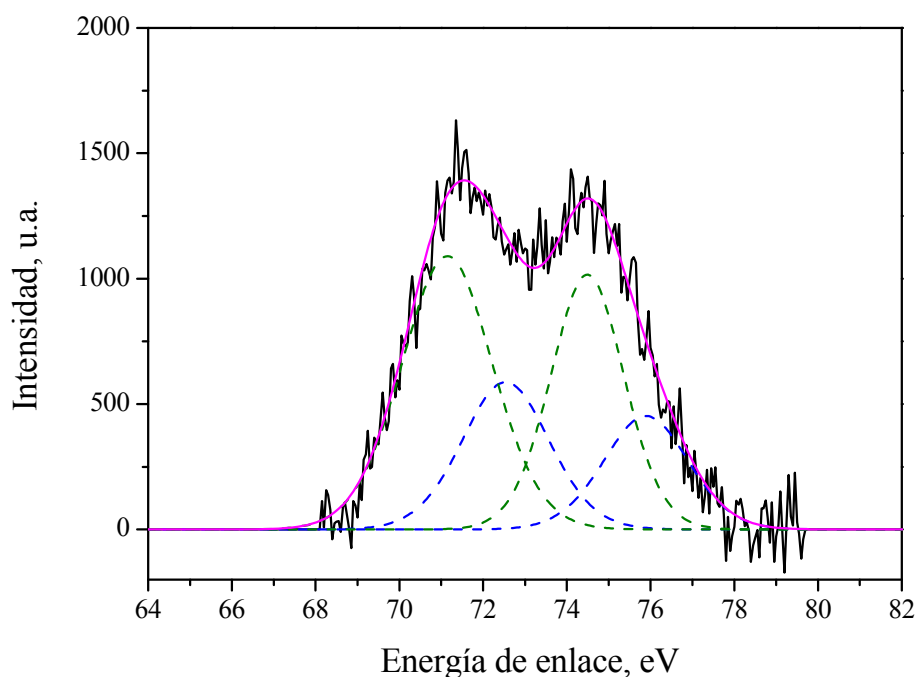


**Figura 6.5:** Foto de TEM de SiO<sub>2</sub> (A) y Pt(1.7)/SiO<sub>2</sub> (B)

Las micrografías de los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub> con otras cargas y Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>N son similares a las mostradas en la Figura 6.5 B.

### 6.3.1.5 Espectroscopía de Fotoemisión de rayos X (XPS)

La Figura 6.6 presenta la región espectral de la línea Pt 4f<sub>5/2</sub>, con substracción del background tipo Shirley, de Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> reducido en H<sub>2</sub> 1 h a 500 °C. Las energías de enlace (Eb) para Pt<sup>0</sup> (metal) correspondientes a 4f<sub>7/2</sub> y 4f<sub>5/2</sub> son 71,1 y 74,4 eV, respectivamente [20]. Por lo tanto, en la Figura 6.6 el pico a 71,1 eV puede ser asignado Pt<sup>0</sup> 4f<sub>7/2</sub> y el que se encuentra a 74,5 eV a Pt<sup>0</sup> 4f<sub>5/2</sub>. Pozdnyakova y col. [21] reportaron picos para Pt<sup>2+</sup> a +1,0–1,8 o +2,4–3,0 eV y picos de Pt<sup>4+</sup> a +3,6–4,5 eV respecto de la posición del pico de Pt<sup>0</sup>. Basados en estas asignaciones, la descomposición de los espectros de los componentes individuales reveló la presencia de dos estados del platino: el estado reducido (Pt<sup>0</sup>) con una energía de enlace (Eb) de 71,1 eV y el estado oxidado Pt<sup>2+</sup> situado a +1,4eV respecto del pico de Pt<sup>0</sup>, con una Eb de 72,5 eV.



**Figura 6.6:** Espectros de XPS para Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>. Región espectral de la línea Pt4f con substracción del background tipo Shirley. Reducido 1 h a 500 °C.

La Tabla 6.3 muestra las energías de enlace para Pt4f y los porcentajes de los diferentes estados del platino. Como indicaron Serrano-Ruiz y col. [22], incluso después de la reducción a 500 °C, el platino mantiene un cierto carácter δ+. En el caso de la sílice la interacción metal-soporte es menor y por lo tanto es posible obtener una fracción más importante del metal reducido, que en el caso de la alúmina. En la Tabla 3.2 (Capí-

tulo III) se presentaron estos valores correspondientes al catalizador soportado en alúmina, siendo el contenido de Pt<sup>+2</sup> de 41 %.

**Tabla 6.3:** Resultados de XPS para Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> activado a 500 °C.

Estados de oxidación	Energía de enlace (eV)		%
	4f <sub>7/2</sub>	4f <sub>5/2</sub>	
Pt <sup>0</sup>	71,1	74,4	66,1
Pt <sup>2+</sup>	72,5	75,8	29,9

Como en todos los análisis realizados con XPS, estas distribuciones corresponden a las composiciones superficiales. La intensidad de la señal en XPS está influenciada fuertemente por la dispersión de la muestra. Dicha señal es más alta cuando la muestra tiene una mayor dispersión. Por lo tanto, las agrupaciones pequeñas de metal pueden tener una señal más intensa que las partículas de óxido grandes, incluso si la concentración de las primeras es menor [23].

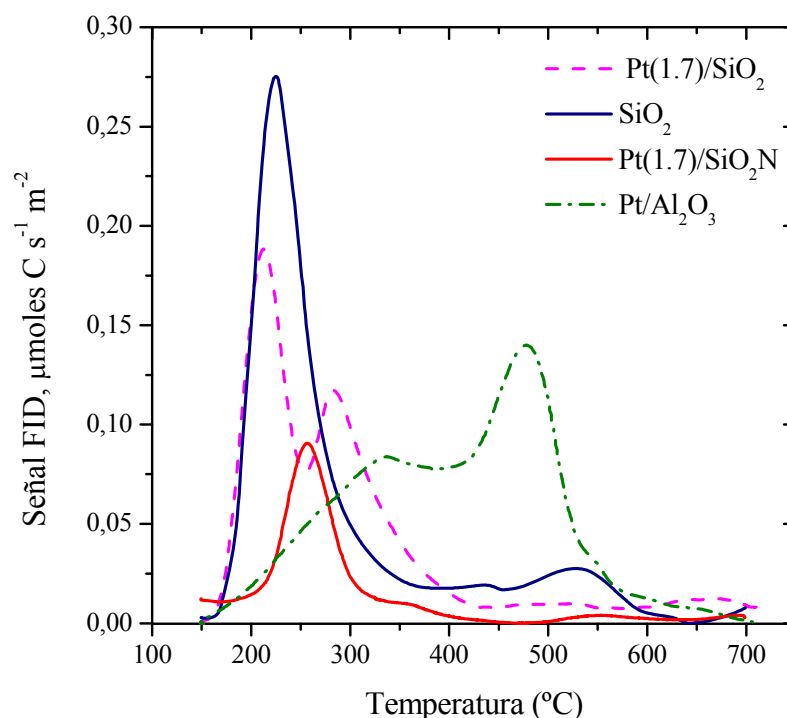
### 6.3.1.6 Desorción a Temperatura Programada de Piridina (TPD)

La cantidad total de sitios ácidos fue obtenida a través de experimentos de TPD de piridina, como se muestra en la Figura 6.7. Estos perfiles corresponden a Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, y Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>N.

Los catalizadores de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> tienen una densidad total de sitios ácidos muy baja en comparación con otros soportes usados en este trabajo de tesis, como las zeolitas Beta. La influencia de la acidez en la distribución de productos y en la estabilidad catalítica será analizada con mayor profundidad en el Capítulo VII. La impregnación del soporte con platino cambió ligeramente el perfil de TPD de piridina de la sílice.

Los valores de densidad total de sitios se presentan en la Tabla 6.4.





**Figura 6.7:** Perfiles de TPD para  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}(1,7)/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt}(1,7)/\text{SiO}_2\text{N}$  y  $\text{Pt}(1,7)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

**Tabla 6.4:** Valores de densidad total de sitios ácidos de los catalizadores por TPD de piridina.

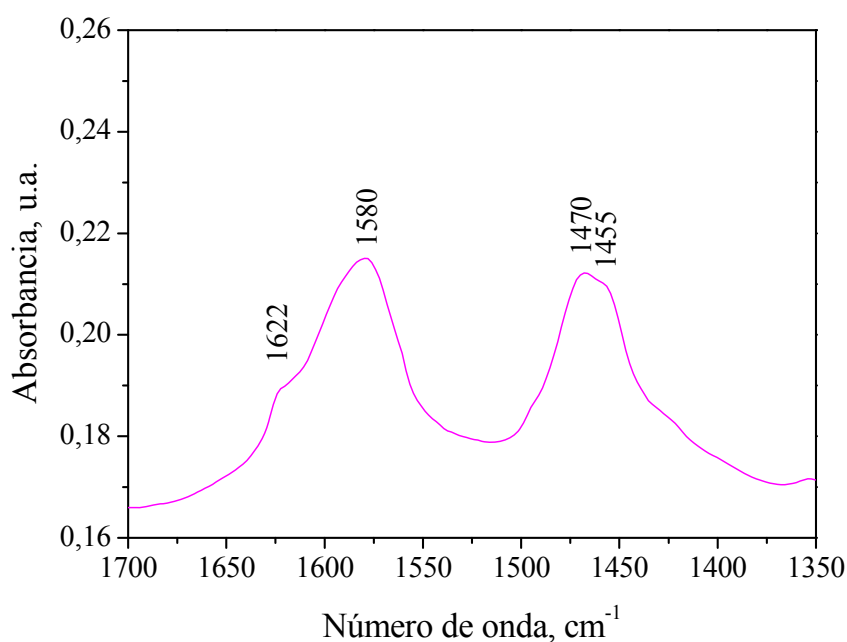
Catalizador	Densidad total de sitios ácidos	
	$\mu\text{moles Py}\cdot\text{m}^{-2}$	$\text{mmoles Py}\cdot\text{g}^{-1}$ $10^2$
$\text{Pt}(1,7)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,279	6,0
$\text{Pt}(1,7)/\text{SiO}_2$	0,191	7,8
$\text{Pt}(1,7)/\text{SiO}_2\text{N}$	0,064	2,3

El pico a baja temperatura observado tanto en la sílice sin impregnar como en la impregnada, se asocia a sitios débiles, relacionados con los grupos OH superficiales. La impregnación con platino modifica la naturaleza de dichos sitios, observándose sitios de mayor fuerza ácida representados por el segundo pico de desorción que aparece alrededor de 300 °C. El perfil de acidez para  $\text{Pt}/\text{SiO}_2\text{N}$  presenta cierta similitud con el perfil de  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  pero se encuentra desplazado hacia mayor temperatura, indicando mayor fuerza de los sitios aunque menor densidad. El segundo pico en este caso se apenas notorio.

Finalmente, a diferencia de los catalizadores soportados en sílice, el Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta mayor proporción de sitios de mayor fuerza.

### 6.3.1.7 Adsorción de piridina. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La acidez de estos catalizadores también se caracterizó por análisis de FTIR de piridina adsorbida, y estabilizada a 250 °C durante 1 h en vacío. El catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> no mostró señal en IR, aunque cierta acidez fue detectada por TPD de piridina, como se mostró en la Figura 6.7. Al tratar la muestra a 250 °C, la piridina desorbe por completo, dado que los sitios ácidos son muy débiles en este catalizador. En cambio, el Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentó señales que corresponden a acidez del tipo Lewis, a 1622, 1580, 1470 y 1455 cm<sup>-1</sup> tal como se presenta en la Figura 6.8 y se verá con mayor detalle en el Capítulo VII.



**Figura 6.8:** Espectros IR luego de adsorción de piridina a 250 °C para Pt(1,7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Es decir, el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> posee sitios débiles, más probablemente del tipo Brønsted, y el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> posee principalmente sitios ácidos del tipo Lewis.

### 6.3.2 Actividad Catalítica

En el Capítulo III se propusieron las rutas de reacción de desoxigenación de m-cresol utilizando Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los productos de reacción fueron tolueno, benceno, metilciclohexano, e hidrocarburos ligeros, incluyendo principalmente metano, etano, propano, butano, y pequeñas cantidades de n-pentano, isopentano, 2 y 3 metilhexano y hexano. El fenol se encontró en cantidades muy bajas. Otros productos encontrados por GC-MS en cantidades bajas fueron difenil-dimetil y dimetil-benzofenona. Los grupos metilo de estos compuestos pueden ser hidrocraqueados, y debido a esto la fracción de hidrocarburos ligeros (que contenía una cantidad importante de metano) tiene un rendimiento superior al del benceno, producido por desmetilación de tolueno o fenol.

En este capítulo, se compara la actividad y la distribución de productos de los catalizadores de platino soportado sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>.

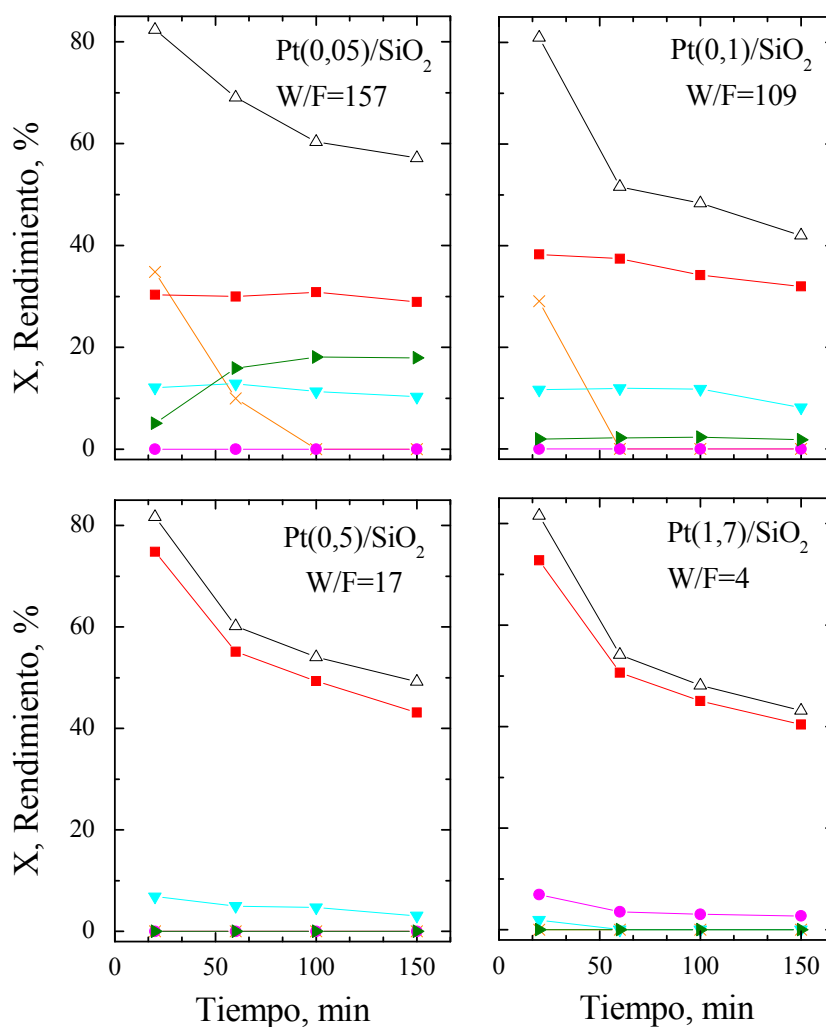
#### 6.3.2.1 *Verificación de ausencia de descomposición térmica en el rango de temperatura estudiado y actividad catalítica del soporte*

En el Capítulo III, se mostró que no existe conversión por descomposición térmica del reactivo m-cresol por debajo de 500 °C.

Por otro lado, se realizaron experiencias a 300 y 500 °C utilizando sílice como catalizador a tiempos de contacto (W/F) de 160 y 0,1 h.g<sub>cat</sub>.g<sub>Cr</sub><sup>-1</sup>. Estos son los valores extremos utilizados para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre este material. Solo se detectó reactivo a la salida del reactor. Es decir, la conversión de m-cresol sobre sílice fue nula. Sin embargo, la cantidad de depósitos carbonosos detectada por análisis de TPO fue 3,5 a 4 veces superior al depositado sobre Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> bajo las mismas condiciones de reacción, con un máximo en el perfil de TPO a 550 °C. Esto demuestra la importancia de la función metálica, como se vio en los Capítulos III y IV, tanto por el cambio en las velocidades relativas de las reacciones involucradas en este sistema, como en el mecanismo de formación de coque.

### 6.3.2.2 Efecto de la carga de metal en la distribución del producto

La reacción de desoxigenación de m-cresol se evaluó con diferentes cargas de platino, similarmente a lo realizado usando alúmina como soporte. La distribución de productos fue estudiada modificando el porcentaje de metal de 0,05 a 1,7 %p/p.



**Figura 6.9:** Distribución de productos para los 4 catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub>, 300 °C, H<sub>2</sub>/cresol=1483. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▽), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (▶).

Para lograr que cada reacción presente alrededor de 80 % de conversión inicial, el tiempo de contacto usado con cada catalizador fue diferente según su carga de metal. Las condiciones de reacción utilizadas en cada caso se muestran en la Tabla 6.5. Las variables informadas son: W/F<sub>Cr</sub>, tiempo de contacto utilizado a lo largo de esta tesis,

expresado como masa de catalizador dividido el caudal de cresol en g de cresol por hora ( $g_{cat} \cdot h \cdot g_{cr}^{-1}$ ), y  $W/F_{total}$ , tiempo de contacto total expresado como la masa de catalizador dividido el caudal total de gases que ingresan al sistema (cresol +  $H_2/N_2$ )  $g_{cat} \cdot h \cdot g_{total}^{-1}$ . Se calculó la variable  $W*\%Pt/F_{Cr}$ , cantidad de metal presente en el catalizador dividido el caudal de cresol  $g_{Pt} \cdot h \cdot g_{Cr}^{-1}$  y  $W*\%Pt/F_{total}$ , que es una medida de la cantidad de gases que se ponen en contacto con cada partícula de metal, se expresa como la cantidad de metal expuesto dividido el caudal total  $g_{Pt} \cdot h \cdot g_{total}^{-1}$ .

**Tabla 6.5:** Condiciones de reacción para lograr isoconversión. Catalizadores con distinta carga de platino sobre sílice. Relación molar  $H_2/cresol=1483$ , 300 °C.

Carga Pt (%)	W/F <sub>Cr</sub>	W/F <sub>Total</sub>	W*%Pt/F <sub>Cr</sub>	W*%Pt/F <sub>Total</sub>	TPO %C*
0,05	157	5,7	0,0164	0,0006	3,5
0,1	83	3,0	0,0166	0,0006	5,8
0,5	23	0,8	0,0162	0,0006	6,5
1,7	4	0,1	0,0166	0,0006	1,5

\*Valores obtenidos luego de 150 min de reacción

La Figura 6.9 muestra que el catalizador con la menor carga de metal produjo una cantidad significativa de hidrocarburos livianos y por ende, el rendimiento de tolueno fue menor que con los otros catalizadores de mayor carga de platino. En la Sección 6.2.1.4 se analizó que el catalizador con 0,05 % de metal posee menor cantidad de partículas metálicas, es decir menor relación sitios metálicos/sitios ácidos. Los productos livianos se producen por craqueo de compuestos más pesados formados por condensación sobre sitios ácidos, que en este caso están en alta concentración.

El catalizador con la mayor carga de platino tiene una mayor proporción de sitios metálicos respecto a los catalizadores con menor carga de platino. Por consiguiente, las velocidades relativas de las reacciones involucradas en el mecanismo para la conversión de m-cresol son diferentes según la carga de metal, lo que afecta la distribución de productos. Al aumentar el contenido de metal, la transformación de cresol a tolueno se produce a mayor velocidad que la reacción de condensación catalizada por ácido, for-

mando de este modo un compuesto más estable, y por lo tanto se observa una disminución de la velocidad de formación de hidrocarburos ligeros.

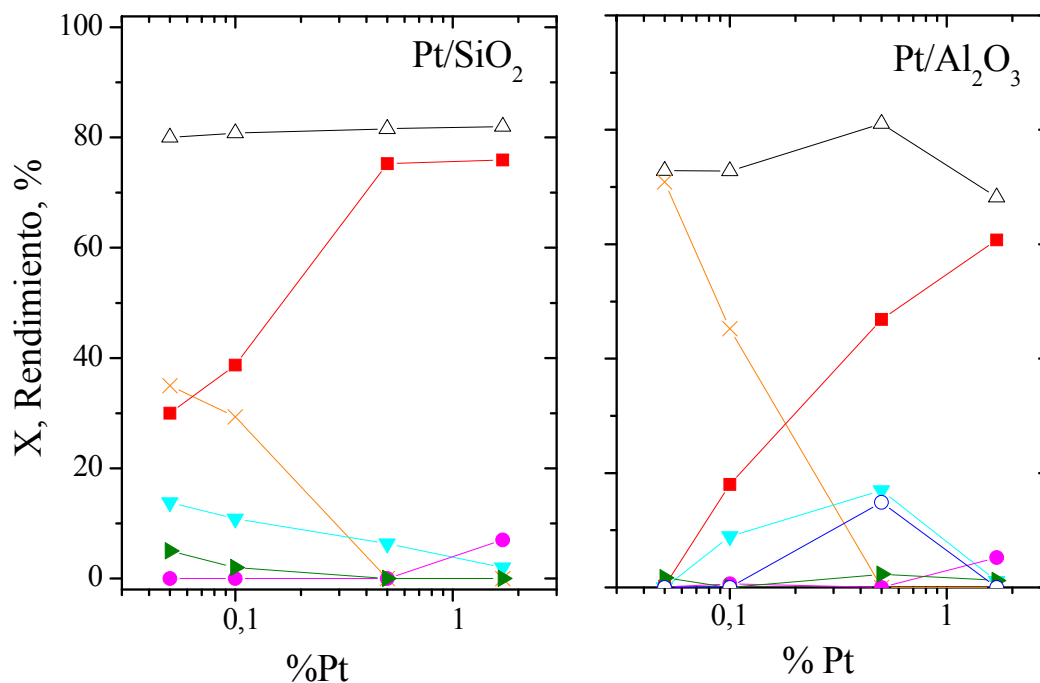
Estos resultados y los analizados en los Capítulos III y IV, muestran que la función metálica controla la velocidad de reacción de desoxigenación de m-cresol, siendo necesario un determinado contenido de platino para lograr alta selectividad a tolueno.

En el catalizador con muy bajo contenido de platino (Pt(0,05)/SiO<sub>2</sub>) se obtiene un rendimiento alto de fenol, que crece en función del tiempo. Esto se debe a que al producirse la desactivación de la función metálica, y estando ésta en tan baja proporción, la velocidad de la reacción de fenol a benceno se ve fuertemente reducida, creciendo así la selectividad a fenol. La conversión de cresol en tolueno no se ve favorecida como consecuencia del bajo contenido de metal, y por tanto el sistema evoluciona formando los otros compuestos como el fenol que en forma secuencial, se puede convertir en benceno. En el otro extremo, para la mayor carga de platino (1,7 %) sólo se observa tolueno, con gran selectividad, y aparece metilciclohexano por hidrogenación completa del anillo aromático.

Los rendimientos a productos de estos catalizadores evaluados a isoconversión e igual relación H<sub>2</sub>/cresol para Pt/SiO<sub>2</sub> en función de la carga de metal, se muestran en la Figura 6.10. Estos resultados corresponden a muestras tomadas a los 20 min de reacción para cada catalizador. A modo comparativo se muestra lo obtenido con Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya mostrados en el Capítulo IV.

A diferencia de lo observado con Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en este caso los rendimientos a benceno y a fenol no presentan un máximo en el rango de cargas utilizadas. Esto se debe a que la alúmina ofrece sitios de mayor fuerza, como se mostró en los resultados de TPD de piridina. Esto hace que a bajas cargas de platino, la mayor acidez de la alúmina produce mayor cantidad de livianos por condensación-craqueo, no permitiendo al sistema evolucionar por el camino cresol-fenol-benceno. De esta manera a bajas cargas, se obtiene mayoritariamente compuestos livianos en el caso del Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tal como se muestra en la Figura 6.10. Como se ha discutido previamente, la distribución de produc-

tos está muy afectada por la relación metal-ácido, como así también por la naturaleza ácida de dichos sitios.



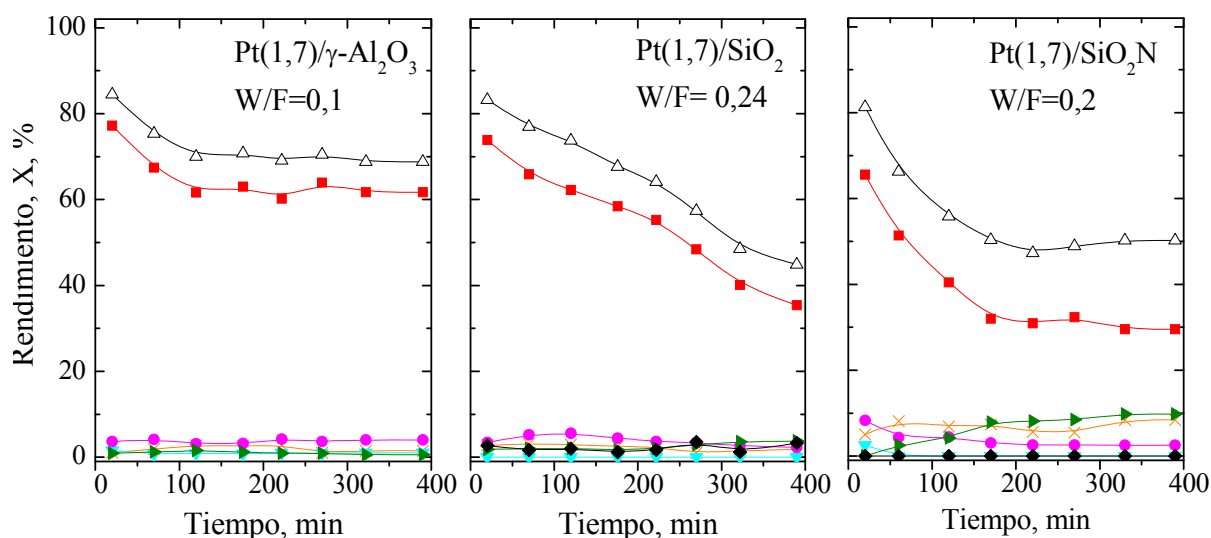
**Figura 6.10:** Conversión y rendimientos iniciales de los productos obtenidos con catalizadores con distinta carga de platino. 300 °C  $H_2$ /cresol=1483. Referencias: Conversión de m-cresol ( $\Delta$ ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno ( $\blacktriangledown$ ), metilciclohexano ( $\bullet$ ), tolueno ( $\blacksquare$ ), fenol ( $\blacktriangleright$ ) y xilenos ( $\circ$ ).

Similarmente a lo que ocurre con Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ , se observa un máximo en la cantidad de carbón en función de la carga (Tabla 6.5), lo que se explica por la diferente selectividad que se logra al aumentar la carga de platino, tal como se presentó en el Capítulo 4 Sección 4.3.1.1.

### 6.3.2.3 *Influencia del tipo de acidez, densidad y fuerza de sitios ácidos sobre la distribución de productos*

En esta sección se comparan la conversión y el rendimiento a productos de los catalizadores de platino soportados sobre  $\gamma$ - $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ . Los productos de reacción fueron similares para ambos catalizadores, siendo tolueno el producto principal. En el Capítulo III y en la sección anterior se demostró que una relación función metáli-

ca/función ácida relativamente alta como la utilizada al emplear 1,7 %p/p de platino soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, favorece la reacción de desoxigenación de cresol a tolueno, mientras que valores más bajos de esta relación favorecen la formación de productos más livianos que resultan del craqueo de productos pesados formados por condensación en los sitios ácidos del soporte. En el Capítulo III se mostró que con catalizadores Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el rendimiento a benceno es bajo para los valores de tiempo de contacto estudiados. Esto se debe a que el benceno se forma principalmente por desoxigenación de fenol, y la velocidad de formación de fenol es más lenta que la velocidad de desoxigenación de cresol a tolueno.



**Figura 6.11:** Conversión y rendimiento a productos. 300 °C, H<sub>2</sub>/cresol=64. Referencias: Conversión de m-cresol ( $\Delta$ ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno ( $\nabla$ ), metilciclohexano ( $\bullet$ ), tolueno ( $\blacksquare$ ), fenol ( $\blacktriangleright$ ), pesados ( $\blacklozenge$ ).

En la Figura 6.11, se comparan test catalíticos a isoconversión inicial para Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> y Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>N. La selectividad a tolueno es levemente menor para el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> que la obtenida con Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto es debido al hecho de que se producen compuestos pesados, y que debido a la menor acidez de la sílice no son craqueados. En el caso de la sílice neutra, debido a que prácticamente no tiene acidez, forma menos compuestos de condensación que la sílice, y como se verá



más adelante, produce también menos coque. Por otro lado, la insuficiente densidad de sitios ácidos en el catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>N no permite una rápida deshidratación del cresol parcialmente hidrogenado, con lo que se produce la hidrogenólisis del grupo metilo formando fenol. Se observan más livianos también por este motivo, es decir, por la falta de una rápida conversión de los compuestos oxigenados, en compuestos más estables como el tolueno.

**Tabla 6.6:** Relación sitios metálicos-sitios ácidos totales (SM/SA)

<b>Catalizador</b>	<b>Relación SM/SA moles Pt/moles Py 10<sup>2</sup></b>
Pt(1,7)/SiO <sub>2</sub>	65,1
Pt(0,5)/SiO <sub>2</sub>	9,4
Pt(0,1)/SiO <sub>2</sub>	2,7
Pt(0,05)/SiO <sub>2</sub>	1,4
Pt(1,7)/SiO <sub>2</sub> N	183,0
Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	189,2
Pt(0,5)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,2
Pt(0,1)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,2
Pt(0,05)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3

La Tabla 6.6 muestra la relación de sitios metálicos-sitios ácidos para los catalizadores con distintas cargas de platino sobre sílice y alúmina. Los moles de platino disponibles por gramo de catalizador se calcularon teniendo en cuenta la carga y la dispersión medida por quimisorción, y los sitios ácidos como los moles de piridina adsorbida por gramo. Esta relación es mayor para el catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que para el Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, la mayor selectividad a tolueno y menor selectividad a productos pesados no se debe exclusivamente a esta diferencia. En el Capítulo III se mostró que al disminuir 68 veces la relación función metálica/función ácida utilizando un catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no se forman productos pesados. Por lo tanto, la presencia de productos pesados en Pt/SiO<sub>2</sub> puede explicarse en términos de la naturaleza de los sitios ácidos. La diferencia en estructura porosa no es causa de esta diferencia, tal como se verá en el Capítulo VII al comparar cuatro catalizadores de platino soportados en zeoli-

tas, con aproximadamente el mismo diámetro de poro medio y valores de acidez diferentes.

Los análisis realizados a estos catalizadores por TPD e IR de piridina adsorbida mostraron que la sílice utilizada presenta mayoritariamente sitios Brønsted, a diferencia de la alúmina que presenta principalmente sitios Lewis. Por otro lado, los perfiles de desorción a temperatura programada mostraron que la fuerza de los sitios ácidos es diferente, y éste es un parámetro de central importancia en la formación de compuestos de condensación y su craqueo.

El catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>N resultó ser más estable que Pt/SiO<sub>2</sub>, debido a su menor acidez. La menor cantidad de sitios ácidos hace que se formen menos cantidad de productos pesados sobre el catalizador. Sin embargo, los resultados muestran que existe una concentración de sitios ácidos óptima para maximizar el rendimiento de tolueno. Recordar que la desoxigenación de cresol a tolueno ocurre con un paso intermedio de deshidratación. Dicha concentración óptima de sitios ácidos es mayor que la presente en el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>N y consecuentemente la selectividad a tolueno es menor que en el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>. La menor selectividad a tolueno implica a su vez una mayor selectividad a fenol, y como consecuencia de la desmetilación de cresol a este compuesto, se observa un alto rendimiento a livianos. Esto concuerda con el balance de carbono realizado para esta reacción, donde se comprobó que existe una alta carga de metano en los livianos detectados por GC.

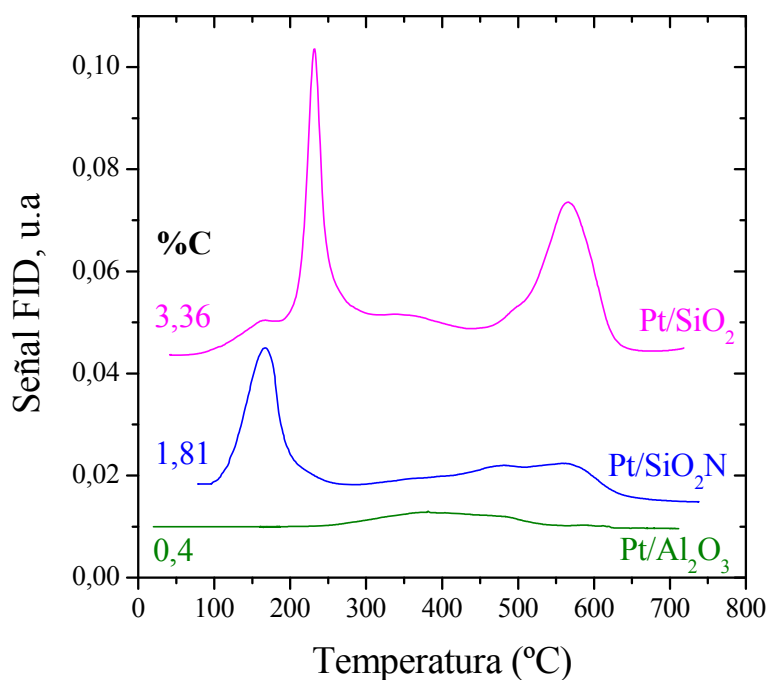
Al igual que en el Capítulo III, se realizó un balance de C, teniendo en cuenta que los hidrocarburos livianos no pueden separarse en la columna utilizada para tomar muestras en línea durante las pruebas catalíticas. Suponiendo que los hidrocarburos livianos están representados por el metano, para 390 min de reacción a 300 °C, W/F=0,21 g<sub>cat</sub>·h. (g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/cresol = 64 y donde el porcentaje de livianos fue del 8 %, la recuperación de C fue del 98 %.

Para resumir, con el fin de tener un alto rendimiento de un producto desoxigenado de alto octanaje como es el tolueno, los sitios ácidos deben tener una fuerza mayor a

los presentados en la sílice, a fin de evitar formación de compuestos de condensación. Sin embargo, se requiere una cierta proporción, relativamente pequeña, de sitios ácidos, lo que implica una relación función metálica/función ácida relativamente alta.

#### 6.3.2.4 *Influencia de la acidez en la estabilidad del catalizador*

Todos los catalizadores estudiados han mostrado desactivación. El catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se estabiliza después de 120 min de reacción con valores de conversión por encima del 70 % y un rendimiento de tolueno en torno al 60 % (ver Figura 6.11). La comparación entre los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra que, aunque ambos catalizadores presentan muy baja densidad de sitios ácidos, la acidez de tipo Brønsted y la baja fuerza de los sitios presentes en el primero, conduce a una mayor desactivación que los sitios ácidos de Lewis de mayor fuerza presentes en la alúmina. La cantidad de coque depositada en estos catalizadores usados fue 3,36 y 0,4 % respectivamente, como se muestra en la Figura 6.12. Esto sugiere que la acidez de la sílice es suficiente para condensar productos, pero no para craquearlos y eliminar así los precursores de coque de la superficie del soporte.



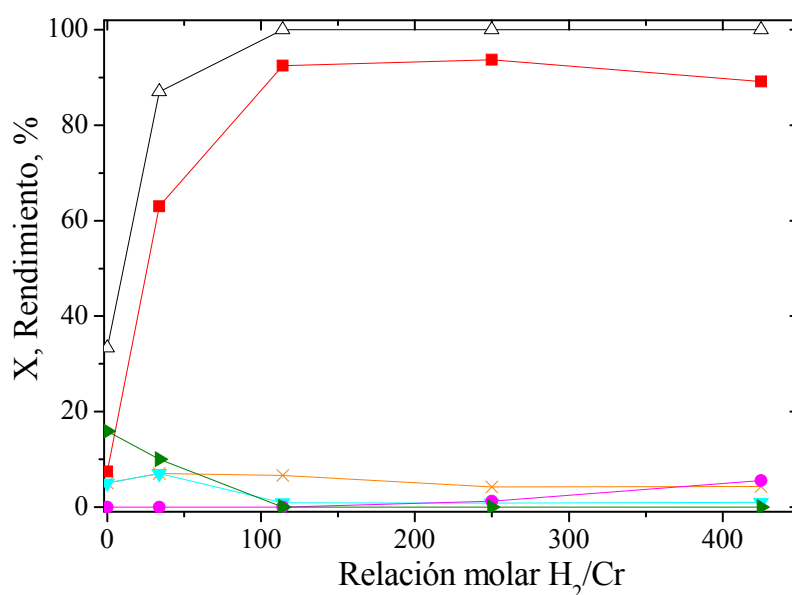
**Figura 6.12:** Perfiles de TPO luego de 390 min de reacción. Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>. Condiciones de reacción: ver Figura 6.11.

Otra observación interesante, y que apoya la discusión anterior, es que la cantidad de coque formado sobre Pt/SiO<sub>2</sub>N fue mayor que en Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 6.11). Nuevamente, la falta de actividad para producir el craqueo de los precursores de coque en la función ácida, conduce a una mayor formación de depósito carbonoso.

En el Capítulo III se mostró que el rendimiento del catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> hacia productos pesados en función del tiempo en reacción, disminuye más rápido que el rendimiento hacia tolueno, ya que los productos pesados están formados por reacciones de condensación en los sitios ácidos, y estos se desactivan a mayor velocidad que los sitios metálicos.

### 6.3.2.5 Efecto de la relación molar H<sub>2</sub>/cresol sobre la distribución de productos y estabilidad del catalizador

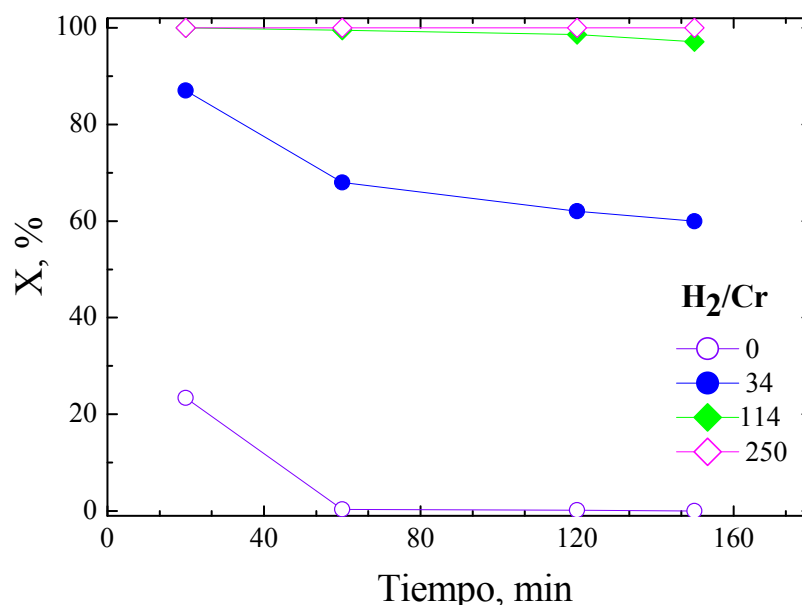
El efecto de la relación H<sub>2</sub>/cresol sobre la distribución de productos se estudió a 300 °C sobre Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>. El W/F fue de 6,4 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> y la relación molar H<sub>2</sub>/cresol se varió cambiando la presión parcial de H<sub>2</sub> en una corriente de N<sub>2</sub>, y manteniendo constante la velocidad de flujo total en 30 ml.min<sup>-1</sup>.



**Figura 6.13:** Conversión de cresol y rendimiento de productos vs. Relación molar H<sub>2</sub>/cresol. Tiempo de reacción 20 min. Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> a 300 °C, P=1 bar, W/F=6,4 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (▽), benceno (▼), metilciclohexano (▲), tolueno (◀), fenol (▶).

La conversión y los rendimientos de los productos, después de 20 min de reacción, se muestran en la Figura 6.13. El primer punto de las curvas corresponde a una relación  $H_2/\text{cresol} = 0$ . Al aumentar la relación  $H_2/\text{cresol}$ , el rendimiento a tolueno aumenta y el rendimiento a benceno disminuye. El metilciclohexano sólo fue observado a la mayor relación de  $H_2/\text{cresol}$ . La reacción de desoxigenación de cresol a tolueno es una reacción que se encuentra favorecida a altas presiones parciales de hidrógeno y en dichas condiciones es mucho más rápida que la formación de fenol, que posteriormente produce benceno. Debido a esto, se observaron menores cantidades de benceno para los mayores valores de relación  $H_2/\text{cresol}$ .

Para los valores más bajos de relación  $H_2/\text{cresol}$  se observa una rápida desactivación del catalizador, como se muestra en la Figura 6.14. Los valores de conversión para las relaciones  $H_2/\text{cresol}$  de 34 y 0, a 20 min de reacción son menores al 100 %, y se observa fenol como producto de reacción. Al producirse desactivación del catalizador se pierde la actividad desoxigenante, y por lo tanto disminuye la formación de tolueno a partir de cresol y de benceno a partir de fenol.



**Figura 6.14:** Conversión de Cresol vs. Tiempo en reacción para distintas relaciones molares  $H_2/\text{cresol}$ . Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> a 300 °C, P=1 bar, W/F=6,4 g<sub>cat</sub>·h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>. Referencias:  $H_2/\text{cresol}$ : (○) 0, (●) 64, (◆) 114 y (◇) 250.

La Figura 6.14 muestra la conversión en función del tiempo en reacción para los experimentos realizados con distintas cantidades relativas de hidrógeno en igual tiempo de contacto. La estabilidad es mayor cuando la presión parcial de hidrógeno en el sistema es mayor.

El porcentaje de C depositado en el catalizador después de 150 min de reacción se muestra en la Tabla 6.7. Cuanto mayor es la relación H<sub>2</sub>/cresol, menor es la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador. La presencia de hidrógeno disminuye la formación de coque, hidrogenando los precursores, aumentando la velocidad de craqueo en el soporte y mejorando por tanto la estabilidad del catalizador.

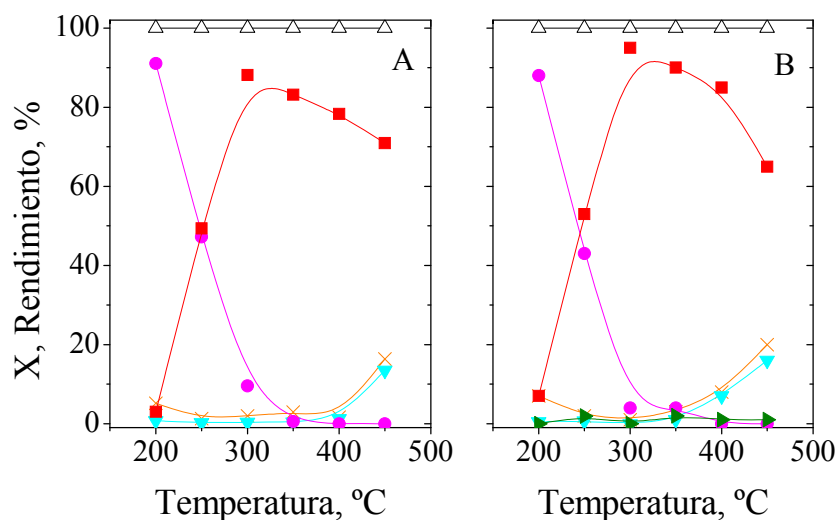
**Tabla 6.7** Valores de %C obtenidos para el catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> usado en reacciones con diferente relación molar H<sub>2</sub>/cresol a 300 °C y W/F 6,4 = g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>

Relación molar H <sub>2</sub> /Cresol	Presión parcial H <sub>2</sub>	%C
0	0,00	2,08
34	0,07	1,70
114	0,22	0,89
250	0,50	0,57
425	0,83	0,43

### 6.3.2.6 Efecto de la temperatura de reacción

De manera similar a lo efectuado con Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se realizó una experiencia para evaluar los diferentes rendimientos en función de la temperatura de reacción en presencia de Pt/SiO<sub>2</sub>. En la Figura 6.15 A, se muestran los resultados obtenidos al aumentar la temperatura de reacción, y en la B los observados al disminuirla. Los valores de rendimientos en el camino ascendente de temperatura no fueron exactamente los mismos que los obtenidos al recorrer el camino descendente, indicando que este catalizador también se desactivó durante esta secuencia de reacción. No obstante, la diferencia entre los ciclos fue pequeña. Se distinguen los mismos 3 rangos de temperatura que en el caso del catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el intervalo de temperaturas inferiores a

250 °C, el producto principal es metilciclohexano, a temperaturas intermedias, entre 250 y 350 °C, se favorece la desoxigenación de cresol, siendo tolueno el producto principal, y en el rango de temperatura por encima de 350 °C, se observan hidrocarburos livianos y benceno como principales productos de reacción. Es importante destacar que la desactivación lleva a un leve aumento en la selectividad hacia tolueno, y una disminución hacia hidrocarburos ligeros y metilciclohexano, y que además se observa fenol como producto intermedio de reacción. Sin embargo, el máximo de benceno alrededor de 350 °C observado con Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se produce en este caso, y el rendimiento del mismo crece con la temperatura de reacción en el rango estudiado.



**Figura 6.15:** Efecto de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos en presencia de Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, W/F=11 g<sub>cat.</sub>·h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/cresol=510. (A) Camino ascendente de temperatura, (B) Camino descendente. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▼), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (►).

Con el catalizador soportado sobre gamma-alúmina, el rendimiento a productos livianos fue muy superior al rendimiento a benceno al aumentar la temperatura. Se estableció que estos no solo se forman por desmetilación de cresol a fenol o de tolueno a benceno, sino también por el craqueo de productos de condensación de cresol. En el caso del catalizador de platino soportado sobre sílice, el rendimiento a livianos se acerca más al rendimiento a benceno. Esto indica que la mayor parte de estos últimos es metano, proveniente de la desmetilación del tolueno. Esto está en concordancia con la menor

capacidad de este catalizador de craquear productos más pesados, analizada previamente.

Se puede concluir que la eliminación de oxígeno del cresol puede realizarse con éxito en diferentes niveles de temperatura y presión atmosférica, de acuerdo con los productos deseados.

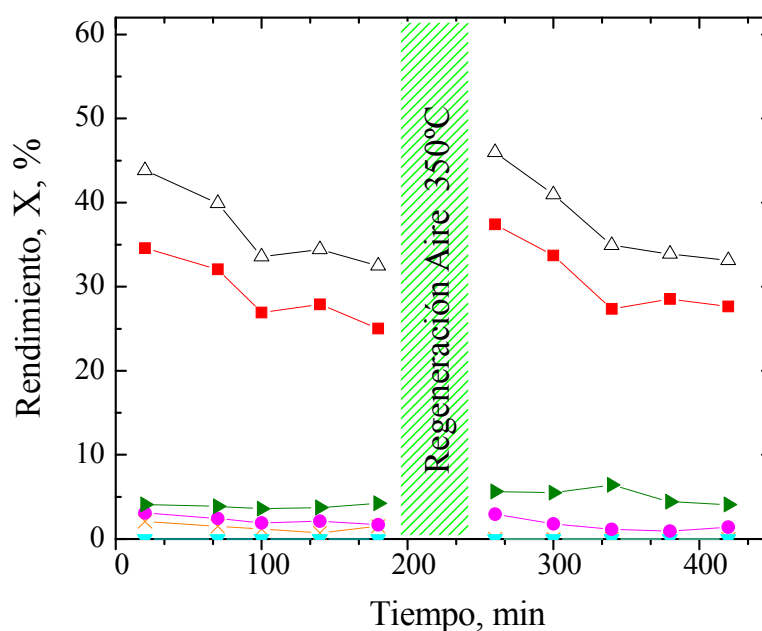
### **6.3.2.7 Depósitos de coque y regeneración de los catalizadores**

La Figura 6.12 muestra perfiles de TPO para los catalizadores usados estudiados en este capítulo. Todos fueron realizados luego de ensayos catalíticos en condiciones de W/F que permitieron obtener conversiones de alrededor de 80 % y una relación H<sub>2</sub>/cresol de 64. Dos máximos, uno esbelto a baja temperatura y otro más ancho con máximo en 500 °C se observaron en todos los perfiles de TPO, excepto para el catalizador Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde apareció sólo la segunda señal. Sin embargo, un catalizador Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usado, pero más desactivado, también mostró estos dos máximos como se vió en el Capítulo III. Se ha demostrado que la desactivación se debe principalmente, aunque no exclusivamente, a los productos de condensación de cresol y que sigue un mecanismo paralelo. Estos dos máximos corresponden a carbón depositado sobre el metal o cerca de las partículas de metal, y sobre el soporte, respectivamente [24, 25].

La desactivación y regeneración de catalizadores bifuncionales aplicados a la desoxigenación de compuestos fenólicos se encuentran poco estudiadas en la literatura como se indicó en el Capítulo IV. Foster y col. [26] estudiaron la desoxigenación de m-cresol con Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub> a 0,5 bar. Estos autores observaron que la actividad y la selectividad hacia tolueno se recuperaron por completo luego del proceso de regeneración de Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en H<sub>2</sub> a 450 °C y 0,5 bar. Caso contrario ocurrió con Pt/SiO<sub>2</sub>, donde el tratamiento en H<sub>2</sub> causó una disminución tanto de la conversión de m-cresol como de la selectividad hacia tolueno. Los autores establecieron que la interacción metal-soporte es menor en SiO<sub>2</sub> y que, por lo tanto, es más susceptible a la sinterización de las partículas metálicas. Estos resultados son opuestos a los observados en esta tesis, donde como



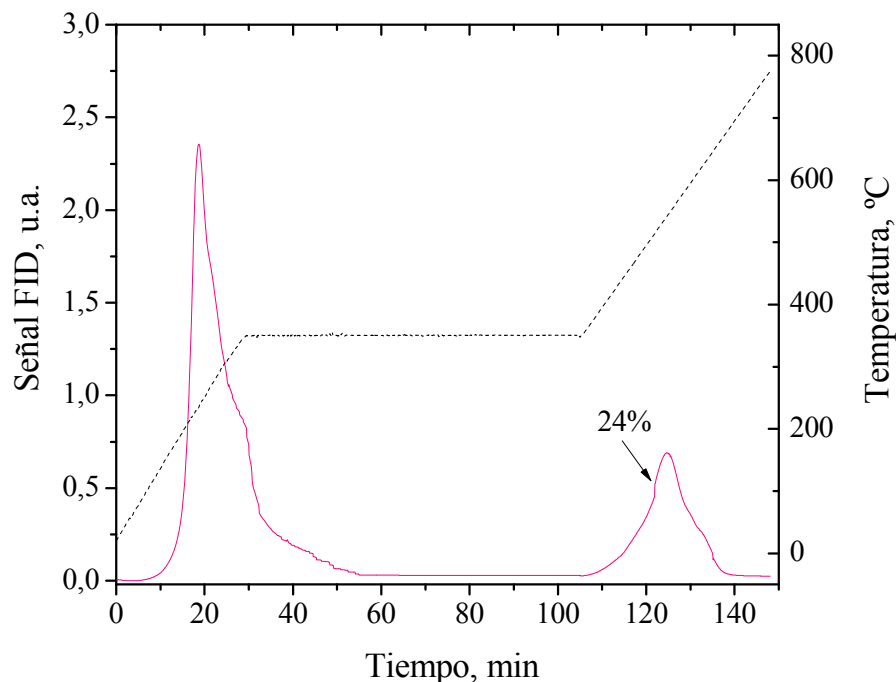
se vio en el Capítulo IV, no se logró la regeneración de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con H<sub>2</sub> a 500 °C pero sí la de Pt/SiO<sub>2</sub>. En los experimentos de Foster y col. [26] se utilizó una presión parcial de hidrógeno de 0,5 bar y, probablemente, esto afecta a la cinética de la regeneración. Por otro lado, la menor temperatura usada en ese trabajo (450°C) para regenerar el catalizador en presencia de hidrógeno, puede ser la causa de la diferencia observada con el presente estudio.



**Figura 6.16:** Regeneración con aire. Conversión y rendimiento a productos. Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>. W/F=0,1 g<sub>cat</sub> h (g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/cresol = 65. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▼), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (►), pesados (◆).

Se realizó un experimento con Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> donde, luego de 136 min de reacción, se purgó 30 min en H<sub>2</sub> a 300 °C y luego se realizó un tratamiento durante 1 h a 350 °C en aire. Las condiciones de W/F fueron elegidas con el objetivo de poder observar el fenómeno de desactivación-regeneración. La Figura 6.16 muestra los ciclos de reacción antes y después del tratamiento de regeneración con aire. La temperatura de regeneración utilizada fue suficiente para recuperar la actividad de los catalizadores, lo que sugiere que la desactivación se debe principalmente a depósitos carbonosos en la superficie del catalizador. Para observar lo que ocurre con los depósitos carbonosos, se estudió

el coque depositado luego de la primera etapa de reacción por oxidación a temperatura programada. Para esto se utilizó un programa de temperatura igual al usado en el tratamiento de regeneración, manteniendo la temperatura durante 1 h a 350 °C. Luego, se prosiguió a aumentar la temperatura para evaluar la cantidad de coque no removida en la primera parte del tratamiento. Se observó que el coque depositado sobre o entorno a los sitios metálicos se quema completamente, pero una cierta proporción de coque permanece en los sitios ácidos luego de la regeneración, como se vio en el Capítulo III para Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El perfil de TPO obtenido se muestra en la Figura 6.17. Es decir que a pesar de recuperar por completo la actividad, luego del tratamiento con aire cierta cantidad de coque (24 % del total) no se remueve de los sitios ácidos. Esta pequeña proporción de coque es la responsable del ligero aumento de selectividad hacia tolueno y la menor selectividad hacia productos livianos, ya que la relación función metálica/función ácida aumenta levemente.

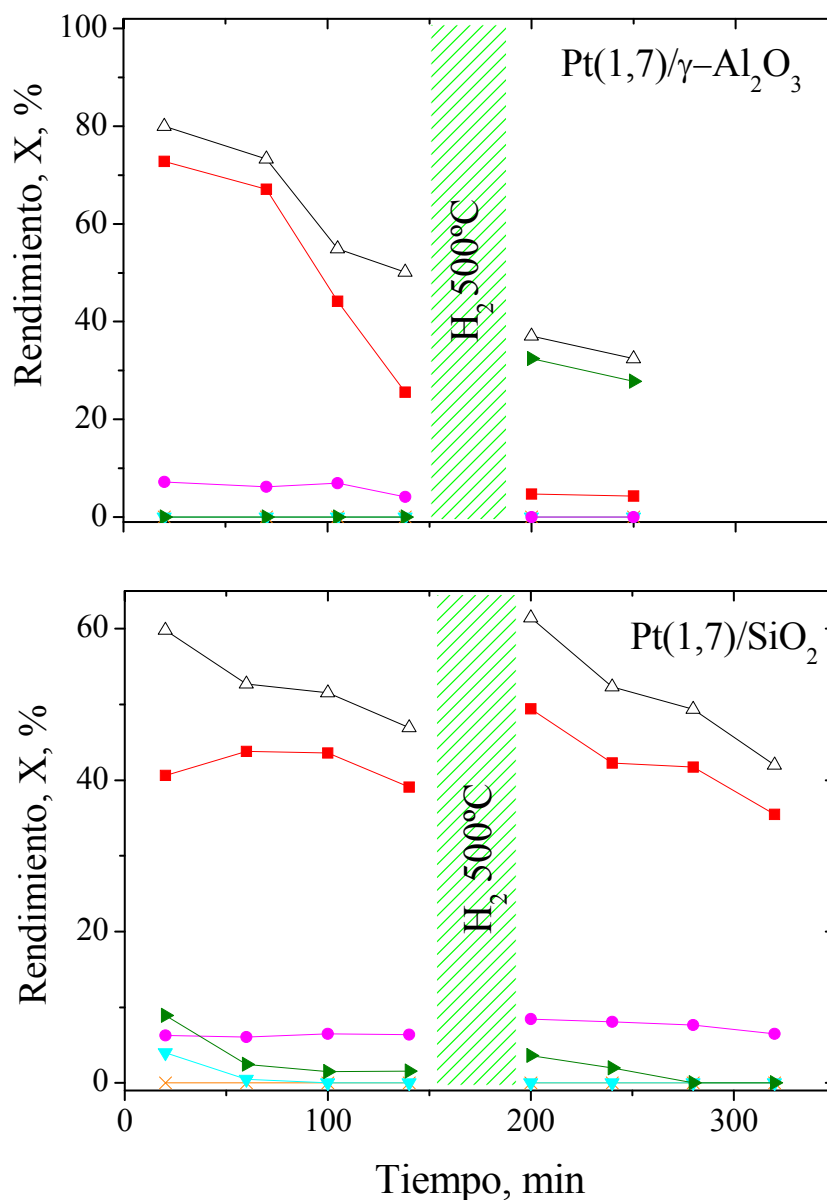


**Figura 6.17:** Perfiles de TPO para la regeneración en aire a 350 °C de Pt/SiO<sub>2</sub>.

Luego del tratamiento con aire del catalizador usado, las partículas de platino se encontrarán en su estado oxidado por lo que es necesario realizar una activación en H<sub>2</sub> a

500 °C. Con el fin de simplificar el proceso de regeneración y evitar introducir aire al sistema se intentó realizar la regeneración con hidrógeno a 500 °C.

La Figura 6.18 muestra las reacciones antes y después de dicho tratamiento, tanto para Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como para Pt/SiO<sub>2</sub>.



**Figura 6.18:** Regeneración con hidrógeno. Conversión y rendimiento a productos antes y después de regeneración con H<sub>2</sub> a 500 °C. Condiciones: T<sub>reacción</sub> = 300 °C, Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> W/F=0,08 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/cresol=65; Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, W/F=0,15 g<sub>cat</sub> h (g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/cresol = 65. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▽), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (▶)

La regeneración fue posible para Pt/SiO<sub>2</sub>, pero no para Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como se había mostrado Capítulo IV. La razón es que el tratamiento a alta temperatura de Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en hidrógeno conduce a la formación de un coque con alta toxicidad, con la consiguiente disminución de la actividad de la función ácida, en una forma tal que el catalizador pierde la actividad para la etapa de deshidratación que se necesita con el fin de obtener tolueno. La presencia de sitios ácidos fuertes en el catalizador Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está asociado a la formación de coque con alta toxicidad a altas temperaturas, dado que en estos sitios se produce la condensación y aromatización de los precursores de coque.

## 6.4 CONCLUSIONES

La densidad, tipo y fuerza de sitios ácidos, claramente diferentes entre catalizadores de platino soportados sobre gamma-alúmina y sobre sílice, afectan la reacción de desoxigenación de m-cresol a presión atmosférica.

Se determinó que a fin de tener un alto rendimiento de un producto desoxigenado de alto octanaje como el tolueno, no es conveniente tener un catalizador con sitios ácidos de fuerza intermedia, ya que catalizan la formación de productos pesados pero no pueden producir el hidrocraqueo a fin de eliminarlos del soporte. Sin embargo, la presencia de sitios ácidos es altamente favorable a fin de catalizar el paso de deshidratación. Por otro lado, el exceso de sitios ácidos favorece las reacciones de craqueo que llevan a la formación de productos livianos. Como consecuencia, el catalizador deberá poseer una relación función metal/función ácida relativamente alta, motivo por el cual los catalizadores conteniendo 1,7 %p/p de platino fueron los más activos, selectivos y estables, comparados con los de menor carga.

Los sitios ácidos de tipo Brønsted de fuerza intermedia, así como una alta densidad de sitios, presentes en el catalizador de Pt/SiO<sub>2</sub>, son perjudiciales para la estabilidad del catalizador, ya que participan en la formación de coque.

Por todas estas razones, el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró mejores resultados ya que sus sitios ácidos, que son de tipo Lewis, poseen la fuerza adecuada para maximizar la producción de tolueno y la estabilidad del catalizador.

Finalmente, se demostró que tanto un tratamiento en aire cercano a la temperatura de reacción como un tratamiento en hidrógeno a 500 °C, permiten regenerar el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> estudiado aquí, por recuperación de los sitios metálicos y de una alta proporción de los sitios ácidos.

## 6.5 REFERENCIAS

- [1] A. Ivanova, E. Slavinskaya, R. Gulyaev, V. Zaikovskii, O. Stonkus, I. Danilova, L. Plyasova, I. Polukhina, A. Boronin, Metal-support interactions in Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation, *Appl. Catal. B*, 97 (2010) 57-71.
- [2] H. Zhao, D. Li, P. Bui, S. Oyama, Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts, *Appl. Catal., A*, 391 (2011) 305-10.
- [3] E. Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation, *Appl. Catal. A.*, 199 (2000) 147-90.
- [4] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, Influence of the support of CoMo sulfide catalysts and of the addition of potassium and platinum on the catalytic performances for the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxyl, and guaiacol-type molecules, *J. Catal.*, 154 (1995) 288-98.
- [5] G. De La Puente, A. Gil, J. Pis, P. Grange, Effects of support surface chemistry in hydrodeoxygenation reactions over CoMo/activated carbon sulfided catalysts, *Langmuir*, 15 (1999) 5800-06.
- [6] D.C. Elliott, G.G. Neuenschwander, T.R. Hart, J. Hu, A.E. Solana, C. Cao, A.V. Bridgwater, D.G.B. Boocock, *Therm. Chem. Biomass. Convers.*, 2006.
- [7] E. Furimsky, F.E. Massoth, Deactivation of hydroprocessing catalysts, *Catal. Today*, 52 (1999) 381-495.
- [8] A. Bridgwater, Catalysis in thermal biomass conversion, *Appl. Catal. A*, 116 (1994) 5-47.
- [9] A. Bridgwater, Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass, *Catal. Today*, 29 (1996) 285-95.
- [10] E. Laurent, B. Delmon, Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. II: Influence of water, ammonia and hydrogen sulfide, *Appl. Catal. A*, 109 (1994) 97.
- [11] M. Benjaram, K. Atallah, Recent Advances on TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports, *Catal. Reviews*, 47 (2005) 257-96.
- [12] A. Popov, E. Kondratieva, J.-P. Gilson, L. Mariey, A. Travert, F. Maugé, IR study of the interaction of phenol with oxides and sulfided CoMo catalysts for bio-fuel hydrodeoxygenation, *Catal. Today*, 172 (2011) 132-35.
- [13] R. Olcese, M. Bettahar, D. Petitjean, B. Malaman, F. Giovanella, A. Dufour, Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. B*, 115 (2012) 63-73.
- [14] T. Mochizuki, S.-Y. Chen, M. Toba, Y. Yoshimura, Deoxygenation of Guaiacol and Woody Tar over Reduced Catalysts, *Appl. Catal. B*, (2013).
- [15] C. Perego, S. Amarilli, A. Carati, C. Flego, G. Pazzuconi, C. Rizzo, G. Bellussi, Mesoporous silica-aluminas as catalysts for the alkylation of aromatic hydrocarbons with olefins, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 27 (1999) 345-54.
- [16] E.-J. Shin, M.A. Keane, Gas-phase hydrogenation/hydrogenolysis of phenol over supported nickel catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 883-92.

- [17] C. Meephoka, C. Chaisuk, P. Samparnpiboon, P. Praserttham, Effect of phase composition between nano  $\gamma$ - and  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst in CO oxidation, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 546-50.
- [18] A.C.S.F. Santos, S. Damyanova, G.N.R. Teixeira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, F.B. Passos, J.M.C. Bueno, The effect of ceria content on the performance of Pt/ $\text{CeO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in the partial oxidation of methane, *Appl. Catal. A*, 290 (2005) 123-32.
- [19] M.J. Tiernan, O.E. Finlayson, Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts, *Appl. Catal. B*, 19 (1998) 23-35.
- [20] M. Hatanaka, N. Takahashi, N. Takahashi, T. Tanabe, Y. Nagai, A. Suda, H. Shinjoh, Reversible changes in the Pt oxidation state and nanostructure on a ceria-based supported Pt, *J. Catal.*, 266 (2009) 182-90.
- [21] O. Pozdnyakova, D. Teschner, A. Wootsch, J. Kröhnert, B. Steinhauer, H. Sauer, L. Toth, F. Jentoft, A. Knop-Gericke, Z. Paál, Preferential CO oxidation in hydrogen (PROX) on ceria-supported catalysts, part I: Oxidation state and surface species on Pt/ $\text{CeO}_2$  under reaction conditions, *J. Catal.*, 237 (2006) 1-16.
- [22] J.C. Serrano-Ruiz, G.W. Huber, M.A. Sánchez-Castillo, J.A. Dumesic, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Effect of Sn addition to Pt/ $\text{CeO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts: An XPS,  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer and microcalorimetry study, *J. Catal.*, 241 (2006) 378-88.
- [23] A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, V.I. Zaikovskii, O.A. Stonkus, I.G. Danilova, L.M. Plyasova, I.A. Polukhina, A.I. Boronin, Metal-support interactions in Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts for CO oxidation, *Appl. Catal. B*, 97 (2010) 57-71.
- [24] J. Barbier, Coking of Reforming Catalysts, in: B. Delmon, G.F. Froment (eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1987, 1-19.
- [25] J. Barbier, E. Churin, P. Marecot, Coking of Pt-Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Pt-Re/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in different pressures of cyclopentane, *J. Catal.*, 126 (1990) 228-34.
- [26] A.J. Foster, P.T. Do, R.F. Lobo, The synergy of the support acid function and the metal function in the catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol, *Top. Catal.*, 55 (2012) 118-28.





# CAPÍTULO VII

Desoxigenación de m-cresol. Platino sobre diversos soportes



## 7.1 INTRODUCCIÓN

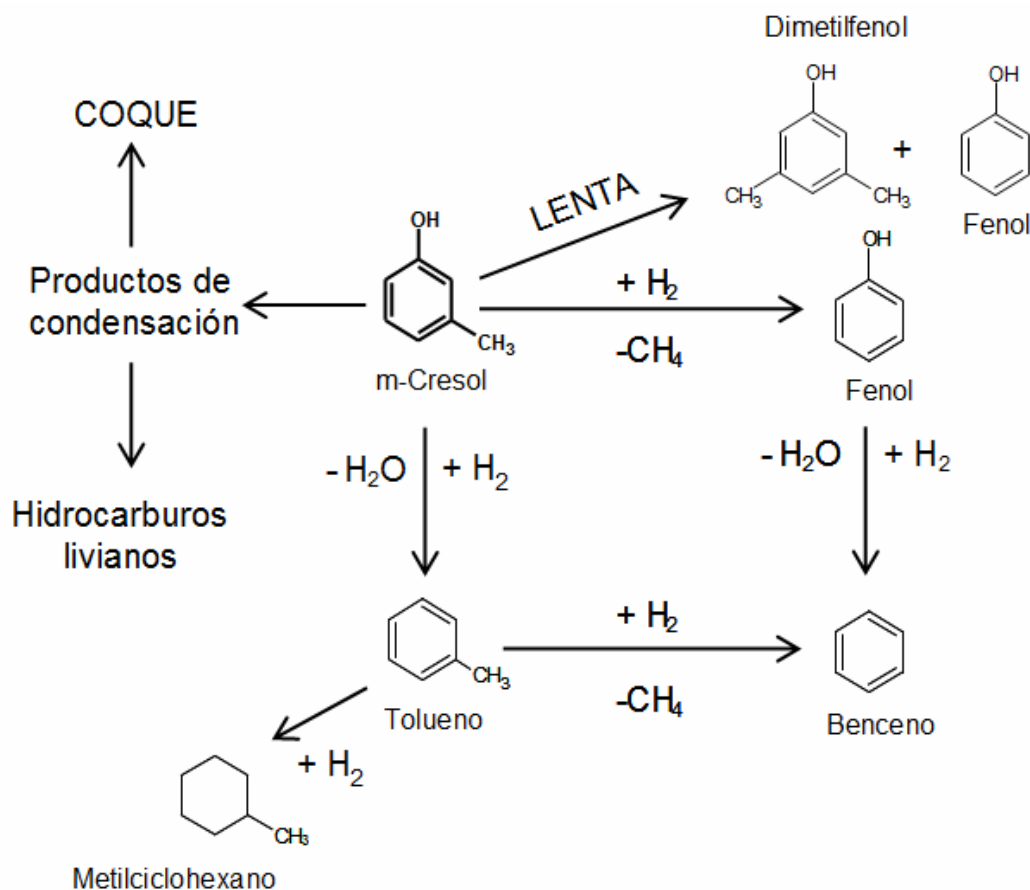
En este capítulo se presentan los estudios de la desoxigenación a presión atmosférica de m-cresol, utilizando catalizadores de platino soportado en materiales levemente ácidos y de acidez moderada.

El uso de catalizadores ácidos sólidos es particularmente atractivo debido a que muchas de las reacciones de desoxigenación de biomasa tienen lugar a través de reacciones catalizadas por ácidos, tales como la descarbonilación, descarboxilación y deshidratación seguida de oligomerización de olefinas, así como muchas otras reacciones tales como ciclización, transferencia de hidrógeno, alquilación y craqueo. Por lo general, se obtiene una mezcla compleja de hidrocarburos en el rango de aquellos que se encuentran en naftas (además de algunos compuestos más livianos, tales como el metano, etileno, etc.), incluyendo cantidades sustanciales de compuestos aromáticos, sin el consumo de hidrógeno que ocurre en presencia de catalizadores metálicos.

Una fracción importante del bio-oil contiene compuestos fenólicos. Se han reportado sólo unos pocos casos de desoxigenación de este tipo de compuestos en presencia de hidrógeno a presión atmosférica, obteniendo altas selectividades a productos aromáticos desoxigenados de alto número de octano. En la mayor parte de estos estudios se usaron catalizadores metálicos soportados en presencia de hidrógeno. Por ejemplo, el fenol fue desoxigenado con alta selectividad a benceno a presión atmosférica sobre Ni/SiO<sub>2</sub> [1], y el cresol fue desoxigenado a tolueno, benceno y xilenos sobre Ga/HBeta [2]. El catalizador Fe/SiO<sub>2</sub>, fue usado en la desoxigenación de guaiacol [3] y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la desoxigenación de cresol [4]. Resasco y col. [5] trabajaron en la desoxigenación de anisol, comparando el desempeño de la zeolita HBeta con Pt/HBeta. Indicaron que la función ácida de la HBeta cataliza la reacción de transferencia de metilo (transalquilación), con altos rendimientos a fenol, cresoles y xilenos, como principales productos. La función metálica cataliza la desmetilación, hidrodeseoxigenación, y la hidrogenación, obteniéndose fenol, benceno, y ciclohexano. En el catalizador bifuncio-

nal, tanto la transferencia de metilo y la hidredesoxigenación se logran a velocidades significativamente mayores que en los catalizadores monofuncionales, lo que conduce a la formación de benceno, tolueno, y xilenos con menor consumo de hidrógeno y una reducción significativa en las pérdidas de carbono, en comparación con el catalizador monofuncional metálico. Por otro lado, en el catalizador Pt/HBeta, la velocidad de desactivación y deposición de coque se reduce en comparación con la zeolita [5].

En los capítulos III y IV se estudió la desoxigenación de m-cresol utilizando platino soportado sobre gamma-alúmina. Los principales productos obtenidos en la reacción fueron tolueno, benceno y metilciclohexano. El esquema de reacción propuesto se muestra en la figura 7.1.



**Figura 7.1:** Rutas de reacción propuestas para la desoxigenación de m-cresol.

Se demostró que el rendimiento del producto deseado puede ser regulado modificando la carga de metal, la relación de  $\text{H}_2/\text{cresol}$  y la temperatura de reacción. La

hidrogenación de tolueno hacia metilciclohexano está favorecida a bajas temperaturas, mientras que el rendimiento a tolueno tiene un máximo a un nivel de temperatura intermedia (alrededor de 300 °C), ya que a altas temperaturas el tolueno se transforma en benceno por desmetilación. La carga de metal tiene una fuerte influencia en la distribución del producto, debido a que el aumento en la relación sitios metálicos/sitios ácidos, favorece la formación de tolueno. Algunos investigadores proponen que no es de esperarse una hidrogenólisis directa del enlace  $C_{\text{Aromatico}}\text{-OH}$  [5]. La hidroxigenación directa aparente puede implicar una hidrogenación parcial del anillo bencénico cerca del enlace  $C_{\text{Aromatico}}\text{-OH}$ , lo que resulta en la eliminación temporal del efecto de deslocalización, seguido por una rápida deshidratación y la consiguiente deshidrogenación.

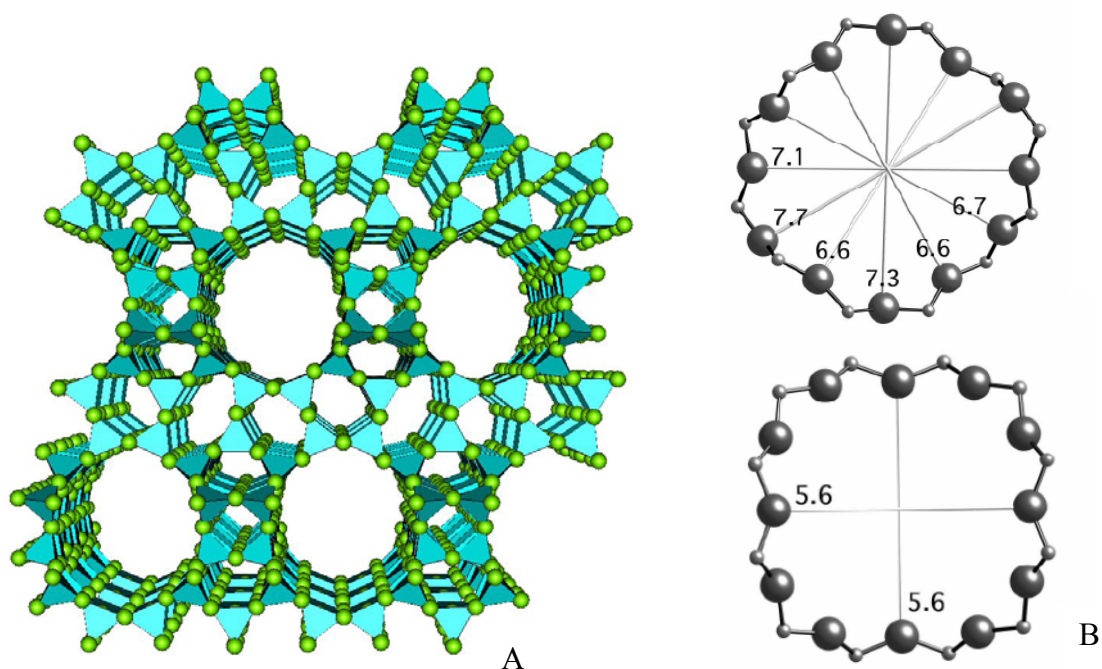
Con el fin de estudiar el efecto de la acidez sobre la actividad y la estabilidad de catalizadores usados en la desoxigenación m-cresol, se estudiaron diferentes soportes. Entre ellos, se escogieron algunos con acidez muy baja como la gamma-alúmina y sílice y otros de acidez moderada como zeolitas beta en su forma protónica (HBEA), y HBEA modificada por intercambio iónico parcial con lantano o sodio con el fin de cambiar la naturaleza ácida del soporte.

En este capítulo, tanto la función metal/ácido, así como las condiciones de reacción fueron ajustadas con el fin de tener una alta selectividad a tolueno. Se estudió el efecto de la densidad y fuerza de los sitios ácidos, y el tipo de sitio, así como el efecto de la estructura porosa en la actividad, selectividad y estabilidad en la reacción de desoxigenación. Además, se evaluó la regenerabilidad de los distintos catalizadores en diversas condiciones.

La estructura de las zeolitas Beta consiste en una red tridimensional de cationes  $\text{Si}^{+4}$  y  $\text{Al}^{+3}$ , los cuales se encuentran ligados a 4 átomos de oxígeno vecinos. El tetraedro  $\text{SiO}_4$  es neutro, mientras que el  $\text{AlO}_4$  tiene asociada una carga (-1). La electroneutralidad de este último es alcanzada por la presencia de cationes compensadores de carga como  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ , los cuales son intercambiables iónicamente. Cuando el catión es un  $\text{H}^+$ , se genera un sitio Brønsted y la zeolita se encuentra en su forma ácida. Está formada por

canales tridimensionales con anillos de 12 átomos de oxígeno como se indica en la Figura 7.2 A y B.

Un parámetro fisicoquímico importante en las zeolitas es el tamaño de celda unitaria, el cual es función de la relación Si/Al en la estructura y es una medida del número total de átomos de aluminio con coordinación tetraédrica. Debido a que estos átomos de aluminio son responsables de la acidez en la zeolita, es un indicador directo del número de sitios ácidos potencialmente disponibles. La zeolita Beta de partida que se seleccionó en esta tesis posee con una relación Si/Al = 13.



**Figura 7.2:** (A) Estructura tridimensional zeolita Beta, B: anillos de átomos de oxígeno que determinan la apertura de canales en zeolita Beta

Las zeolitas en las que los cationes compensadores de carga son exclusivamente  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ , no poseen acidez. Sin embargo, estos iones pueden ser reemplazados fácilmente por intercambio iónico con otros cationes di o trivalentes, o por  $\text{NH}_4^+$ , entre otros. Una calcinación posterior al intercambio iónico permite la formación de grupos hidroxílicos ácidos. La coordinación tipo “onium” del átomo de oxígeno es la causa de la elevada acidez del protón enlazado al mismo.

## 7.2 EXPERIMENTAL

### 7.2.1 Preparación de catalizadores

En este apartado se estudian comparativamente catalizadores bifuncionales conteniendo 1,7 % de platino soportado sobre:

- ✓  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- ✓ SiO<sub>2</sub>
- ✓ Zeolita HBeta (HB)
- ✓ Zeolita Beta intercambiada una vez con lantano (LCHB)
- ✓ Zeolita Beta intercambiada dos veces con lantano (LCLB)
- ✓ Zeolita Beta intercambiada con sodio (NaB).
- ✓ Zeolita Beta intercambiada con sodio, y luego con amonio, (NaHB)

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda con una solución de Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> suministrado por *Alfa Aesar*. El procedimiento de preparación fue el mismo para todos los catalizadores. Una suspensión del soporte en la solución de precursor de metal se agitó en un plato calefaccionado a 110 °C hasta evaporación completa. El catalizador impregnado se secó en un horno a 110 °C durante 12 h. La muestra seca se calcinó en un horno eléctrico a 350 °C, durante 2 h en flujo de aire.

Los soporte utilizados fueron  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*CK- 300, Ketjen*), SiO<sub>2</sub> (*Applied Science Laboratories, Inc*) y zeolitas HBEA de *UOP*, relación Si/Al=13. Este soporte se etiquetó HB. Esta zeolita se intercambió con una solución acuosa de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 0,5 M, durante 3 h en reflujo. A continuación, se filtró y se secó a 100 °C, y finalmente se calcinó a 550 °C. Este material se usó para un segundo intercambio iónico con NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,5 M durante 3 h en reflujo, secado y calcinación a 550 °C. El contenido final de La en este caso fue de 0,03 %. Este soporte fue rotulado LCHB. Un procedimiento similar se siguió para preparar otro catalizador, LCLB, usando La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en el segundo intercambio iónico, alcanzando un contenido de lantano de 4,2 % para este material. Finalmente, la zeolita HB se intercambió con una solución de NaOH 0,25 M durante 3 h en reflujo. Después se filtró y se secó a 100 °C, y luego se calcinó a 550 °C. El contenido de sodio de esta

zeolita fue de 1 %. Este soporte fue etiquetado NaB. Los productos químicos utilizados para el intercambio iónico fueron  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (*Merck*),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (*Anedra*) y  $\text{NaOH}$  (*Ciccarelli*).

Los intercambios con lantano o con sodio se realizaron con el objetivo de modificar los sitios ácidos de la zeolita original, sin modificar sus propiedades estructurales. Cabe aclarar que los tratamientos con  $\text{NaOH}$  generalmente se emplean para agrandar los tamaños de los poros [6]. Sin embargo, si el tratamiento se realiza con hidróxido de sodio diluido es posible intercambiar los protones de la zeolita con el objeto de disminuir la acidez, sin producir cambios estructurales. El catalizador NaB se intercambió con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  con el fin de obtener la forma protónica y compararla con la forma protónica original, para evaluar si se produjeron cambios texturales al realizar el intercambio con la solución de  $\text{NaOH}$ . Este soporte fue denominado NaHB.

Adicionalmente, se utilizó un soporte de  $\text{SiO}_2$  neutro (*Alfa Aesar*) para ser comparado con el soporte de  $\text{SiO}_2$ , que presenta baja acidez. El primero fue etiquetado como  $\text{SiO}_2\text{N}$ .

La información detallada sobre la preparación de los soportes y los catalizadores se encuentra en el Capítulo II, sección 2.2.

### 7.2.2 Caracterización

El área superficial BET, volumen de poros y distribuciones de tamaño de poro se obtuvieron mediante la técnica de adsorción de nitrógeno. Los volúmenes de microporos se estimaron por medio de t-plot y el método Saito-Foley se utilizó para estimar el tamaño promedio de los mismos. El volumen total de mesoporos se determinó por diferencia entre el volumen de poros total y el volumen de microporos.

Las estructuras cristalinas de los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD). Los difractogramas se obtuvieron utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha$  a una velocidad de barrido de  $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  para  $\text{Pt}(1,7)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Pt}(1,7)\text{SiO}_2$ , y a  $0,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  para  $\text{Pt}(1,7)/\text{zeolitas}$ , en un rango de  $2\theta = 5^\circ$  a  $100^\circ$ . El tamaño de los cristalitos de platino,



espesor de cristal en la dirección perpendicular al plano (1 1 1) se determinó por la ecuación de Scherrer [7] presentada en el Capítulo II.

El tamaño de partículas metálicas se determinó por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La reducibilidad de los catalizadores metálicos se estudió mediante análisis de reducción a temperatura programada (TPR), utilizando un detector TCD. La mezcla de gas fue de 5 % de H<sub>2</sub> en Ar. La temperatura se aumentó de 20 °C a 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10° C.min<sup>-1</sup>.

Las dispersiones metálicas se determinaron tanto por quimisorción estanca de H<sub>2</sub> como por dinámica de CO.

La acidez de las muestras se estudió mediante dos técnicas. En la técnica de desorción a temperatura programada de piridina (TPD) los catalizadores se trataron previamente in situ en flujo de H<sub>2</sub> a 500 °C durante 1 h. La piridina se detectó utilizando un detector FID después de un proceso de metanización.

La cantidad de sitios ácidos de Brønsted y Lewis se determinó por análisis de los espectros FTIR de piridina adsorbida en las muestras (Py-IR). Se preparó una pastilla autoportante, la cual fue colocada en una celda termostatazada con ventanas de CaF<sub>2</sub> conectados a una línea de vacío, y se evacuó durante 8 h a 400 °C. Luego, se expuso a vapores de piridina (*Sintorgan*) hasta que el sistema se saturó a 46 Torr a temperatura ambiente, el tiempo de contacto a esta presión fue de 12 h. El espectro de IR para cada muestra se obtuvo después de la desorción de piridina por evacuación durante 1 h a 250, 350 y 400 °C.

La cantidad de material carbonoso depositado sobre los catalizadores usados en reacción se determinaron mediante oxidación a temperatura programada (TPO), usando una corriente de 5 %v/v de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> y una velocidad de calentamiento de 12 °C.min<sup>-1</sup>. Los productos de oxidación se detectaron con un detector FID después de la metanización correspondiente.

### 7.2.3 Ensayos catalíticos

La actividad catalítica se midió a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo de flujo continuo. El lecho de catalizador fue soportado sobre lana de cuarzo. Por encima del lecho catalítico, se cargaron perlas de cuarzo con el fin de mejorar la transferencia de calor.

Antes de cada ensayo el catalizador se trató previamente bajo flujo de H<sub>2</sub> (30 ml.min<sup>-1</sup>) por calentamiento a 10 °C.min<sup>-1</sup> desde la temperatura ambiente a 500 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 1 h. Luego, se dejó enfriar hasta la temperatura de reacción: 300 °C. El otro reactivo, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, se burbujó en m-cresol líquido mantenido a una temperatura preseleccionada en el rango de 55-90 °C. El sistema se diseñó de manera de lograr alimentar el gas saturado en m-cresol a la temperatura deseada. El caudal de gas utilizado fue 5-16 ml.min<sup>-1</sup>. En estas condiciones, la presión parcial de cresol en la corriente de gas alimentado al reactor fue de entre 1,5 y 11,7 Torr, y el tiempo de contacto (W/F) se fijó entre 0,08 y 11 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>. Después de cada test, el lecho de catalizador se purgó con H<sub>2</sub> a la temperatura de reacción durante 30 min.

La corriente de salida del reactor se analizó en un GC (SRI 8610) conectado en línea y equipado con una columna capilar ZB-5 (15 m) y un detector FID.

La regeneración de los catalizadores se llevó a cabo después de 180 min de reacción a un W/F = 0,08 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> para Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0,1 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> para Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt /NaB. Las condiciones se eligieron con el fin de observar desactivación. Después de la primera etapa de test catalítico, los catalizadores se purgaron durante 30 min en H<sub>2</sub> y 30 min en atmósfera de N<sub>2</sub>. Después, los catalizadores fueron tratados 1 h en aire a 350 °C, activado 1 h en H<sub>2</sub> y se llevó a cabo un nuevo ciclo de reacción.

Alternativamente, se utilizó un tratamiento en H<sub>2</sub> a 500 °C, en lugar de aire para la regeneración de los catalizadores.

## 7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.3.1 Caracterización

#### 7.3.1.1 Superficie específica y volumen de poro

La Tabla 7.1 muestra los valores de superficie específica y volumen de poro de los distintos catalizadores.

**Tabla 7.1.** Caracterización de los catalizadores mediante adsorción de N<sub>2</sub>.

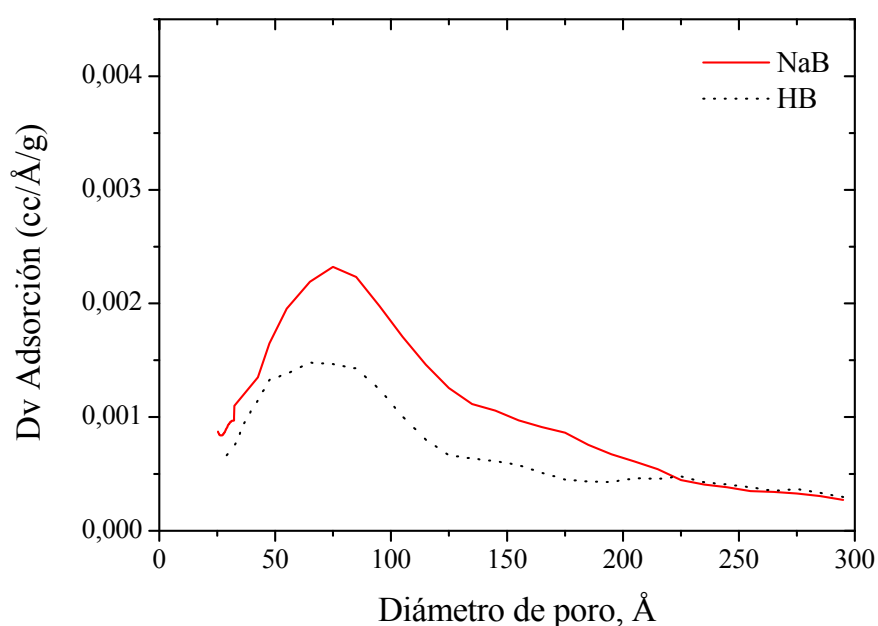
Catalizador	Área superficial total (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Área microporo (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Área externa (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volumen microporo (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volumen mesoporo (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Vol. Total poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
Pt/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	214	5	209	0,004	0,486	0,49
Pt/SiO <sub>2</sub>	504	185	315	0,081	0,189	0,27
HB	699	372	327	0,19	0,36	0,55
LCHB	605	320	285	0,16	0,34	0,50
LCLB	626	350	276	0,18	0,33	0,51
NaB	593	333	260	0,17	0,35	0,52
Pt/HB	487	294	193	0,15	0,21	0,36
Pt/NaB	506	303	203	0,15	0,28	0,43
Pt/NaB usada*	85	38	47	0,02	0,07	0,09

\*Condiciones de reacción: 6,5 hs. W/F=0,15 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>, Relación H<sub>2</sub>/cresol=65, conversión final: 33%

Con fines comparativos se presentan nuevamente estos parámetros para los catalizadores de platino soportado en gamma-alúmina y sílice, los que fueron mostrados en capítulos anteriores. La γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un típico material mesoporoso. En el capítulo III, se mostró que la impregnación con platino modifica ligeramente el área de superficie BET, siendo 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y 214 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para el soporte y el catalizador, respectivamente. El diámetro medio de poro de Pt/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es 110,7 Å. En el Capítulo VI se mostró que el catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, en cambio, presenta un diámetro de poro medio de 30 Å y que el área se modificó levemente luego de la impregnación.

Los catalizadores de platino soportado sobre las zeolitas Beta con diferentes intercambios, así como estos soportes antes de la impregnación con el metal, contienen tanto micro como mesoporos.

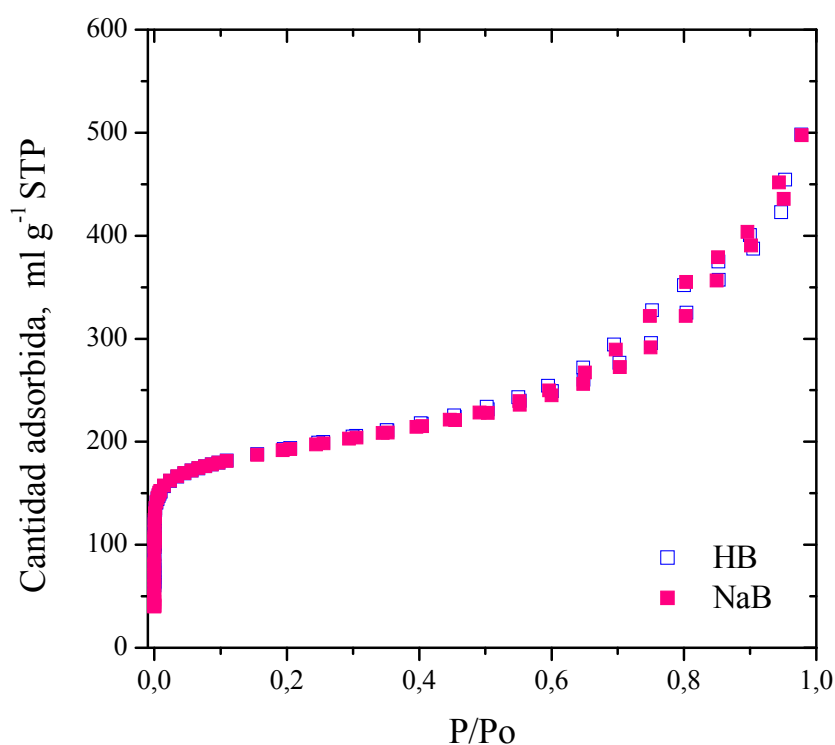
La Figura 7.3 muestra la distribución de tamaño de mesoporos obtenida por fisisorción de  $N_2$  para las zeolitas HB y NaB. El pico, ancho, indica que la distribución de mesoporos es amplia, con poros de tamaños entre 20 y 300 Å. Los perfiles de distribución son similares para todas las zeolitas estudiadas.



**Figura 7.3:** Distribución de tamaño de mesoporos obtenida por fisisorción de  $N_2$  para las zeolitas HB y NaB, obtenido por el método BJH [8].

Las isothermas de adsorción-desorción para la zeolita HB y NaB se muestran en la Figura 7.4. La primera presenta un ciclo de histéresis que no es tan pronunciado, lo que indica que el alto valor de área de mesoporos debe ser asignado a contribuciones de superficie externa más que debido a mesoporosidad. Su volumen de microporo es  $0,19 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , muy cercano al valor de la estructura BEA [9]. La zeolita HB luego del tratamiento alcalino presenta una isoterma de adsorción-desorción muy similar, disminuyendo ligeramente el volumen de microporos, y sin observarse modificación del volumen de mesoporos. Tampoco existe un cambio significativo en el grado de cristalinidad

como se será más adelante. Por lo tanto, la principal diferencia entre la zeolita HB y la NaB es la acidez. Es importante enfatizar en este resultado, ya que los tratamientos con NaOH generalmente se emplean para agrandar los tamaños de los poros. Groen y col. [6] estudiaron la desilicación de zeolitas Beta ( $\text{Si}/\text{Al} = 35$ ). Realizaron un tratamiento con una solución de 0,2 M de NaOH a 65 °C durante 30 min, empleando 30 ml de solución por gramo de soporte. De esta manera, lograron obtener mesoporosidad. En ese caso, el volumen de microporo y la cristalinidad disminuyeron notablemente luego del tratamiento alcalino. La concentración de la solución alcalina utilizada en esta tesis fue similar a la utilizada por estos autores, 0,25 M de NaOH, pero la cantidad de solución fue significativamente menor, 10 ml por gramo, con el objetivo de intercambiar los protones de la zeolita para modificar la acidez sin producir cambios estructurales.



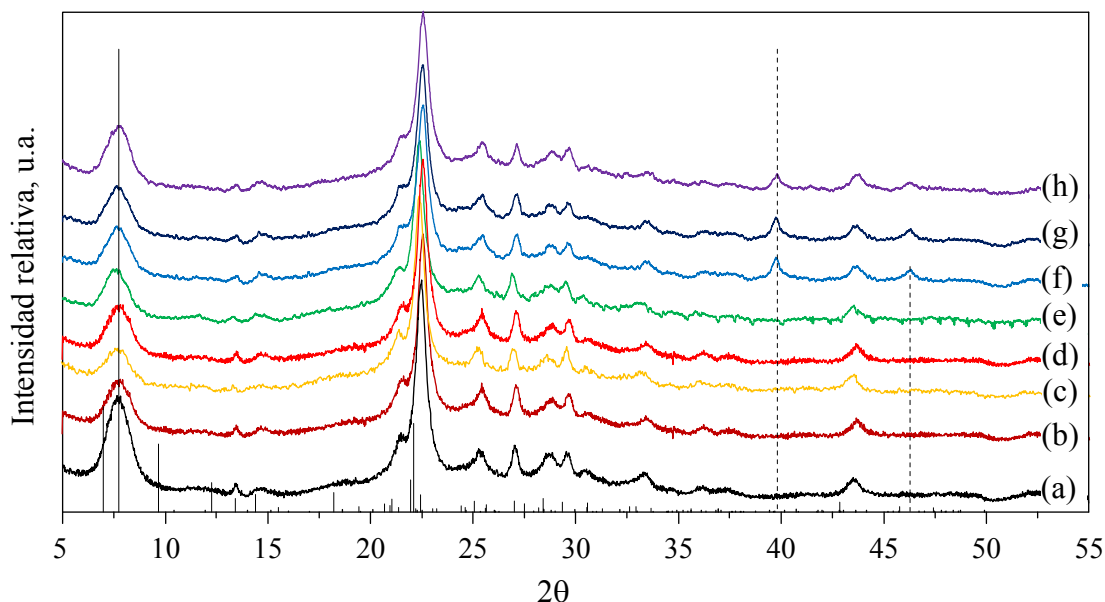
**Figura 7.4:** Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> en zeolitas HB y NaB

El catalizador de Pt/NaB presenta el mismo volumen de microporos que el catalizador Pt/HB, pero el volumen de macroporos es ligeramente mayor. La impregnación de HB y NaB con platino produce tanto una disminución de la superficie externa como de la interna. La disminución de la superficie externa (41 y 21 %, respectivamente) es el

doble de la disminución de la superficie interna (21 y 9,3 %) para ambos materiales. Finalmente, el área BET del catalizador Pt/NaB disminuye de forma sustancial después de ser utilizado en reacción durante 6,5 h, ( $W/F=0,15 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot (\text{g}_{\text{cresol}})^{-1}$ , relación molar  $\text{H}_2/\text{cresol}=65$ ), donde la disminución de la superficie interna (84 %) es levemente mayor que la del área externa (76 %), lo que indica que existe bloqueo de poros.

### 7.3.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

Como se mostró en el Capítulo III, el difractograma de rayos X del catalizador Pt (1,7)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presenta las señales típicas de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , no observándose señales de platino ya que las partículas son lo suficientemente pequeñas debido al buen grado de dispersión alcanzado. En el Capítulo VI, se presentó el difractograma de la  $\text{SiO}_2$  sin impregnar y del Pt(1,7)/ $\text{SiO}_2$ . Se observó sólo el halo amorfo, presentando un pico característico en  $2\theta = 23,8^\circ$ . En este caso, tampoco se observaron señales correspondientes al metal.



**Figura 7.5:** Perfiles XRD de HB (a), LCHB (b), LCLB (c), NaB (d), Pt(1,7)/HB (e), Pt(1,7)/LCHB (f), Pt(1,7)/LCLB (g), Pt(1,7)/NaB (h). Señales características HBEA (líneas continuas), de platino (JCPDS-ICDD 4-802) (líneas de trazos)

La Figura 7.5 muestra los espectros de difracción de rayos X de los catalizadores basados en zeolitas beta. En el espectro correspondiente a la muestra HB (curva a) se observan los picos típicos de difracción de esta zeolita.

El intercambio de protones con lantano en diferentes grados (muestras b y c) no modifica la estructura cristalina, observándose sólo una pequeña disminución en la intensidad del pico de difracción a  $8^\circ$ . El grado de cristalinidad de las muestras fue de alrededor de 93 % para estos casos, tomando como 100 % la zeolita HB original.

Se observó el mismo resultado después del intercambio iónico con sodio (muestra d).

El grado de cristalinidad de las zeolitas después de la impregnación fue de 90 %, observándose además señales relacionadas al platino. En estos casos, el tamaño de los cristalitas de platino detectados por DRX se calculó usando la ecuación de Scherrer [7]. Estos valores estuvieron en el rango 19-20 nm. Estas partículas, por el tamaño que tienen, están ubicadas en el exterior de los cristales del soporte.

### ***7.3.1.3 Reducción a temperatura programada***

En el Capítulo III (Figura 3.5), se mostró el perfil de TPR de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el cual mostró dos picos, uno a 240 °C y el segundo a 414 °C. En el caso del catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> estos dos picos aparecen a 127 °C y 300 °C. En la Figura 7.6 se muestran los perfiles de TPR para Pt/HB y Pt/NaB. También se observan dos picos en cada caso, a 114 °C y 506 °C para el primer catalizador, y a 100 °C y 485 °C para el segundo. En base a esta información, se puede inferir que a 500 °C el metal se reduce completamente, por lo que en todos los casos los catalizadores se activaron a 500 °C en H<sub>2</sub> durante 1 h.

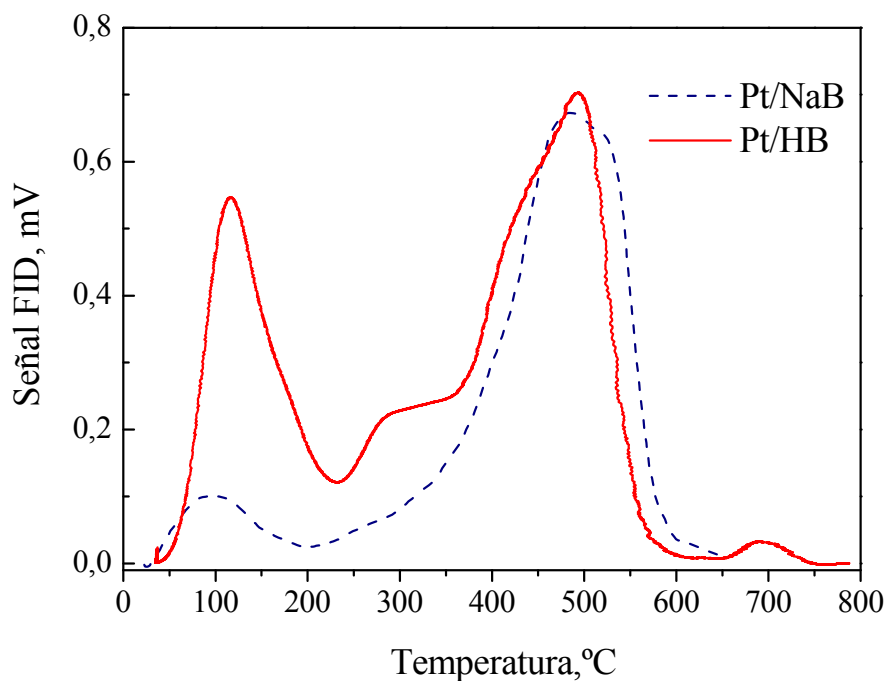


Figura 7.6: Perfiles TPR de Pt(1,7)/HB, Pt(1,7)/NaB.

#### 7.3.1.4 Quimisorción

Las dispersiones metálicas, calculadas por quimisorción de H<sub>2</sub> y de CO, y a partir de los tamaños de partícula obtenidos por TEM se muestran en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2: Dispersión metálica de los catalizadores.

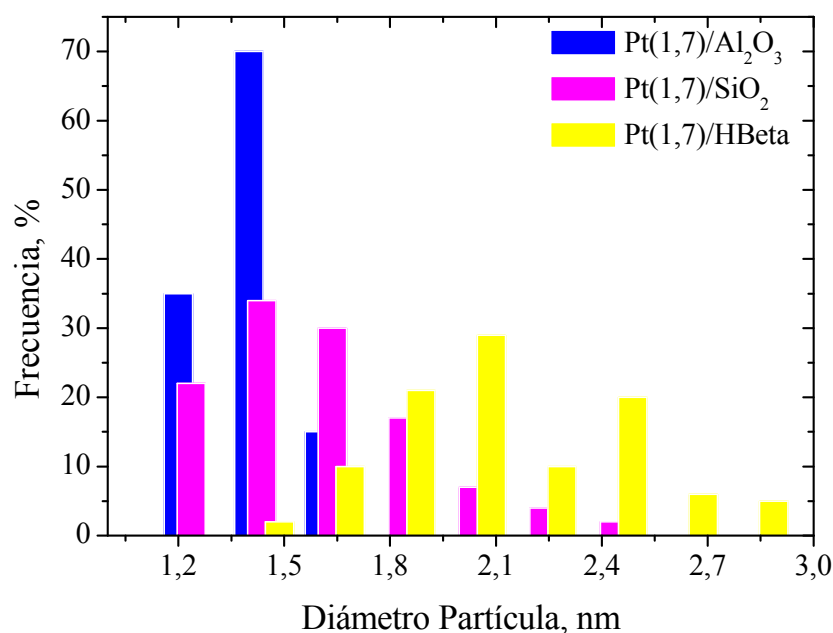
Catalizador	Tamaño partícula metálica (nm)	Dispersión teórica TEM (%)	Quimisorción de CO (%)	Quimisorción de hidrógeno (%)
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	54,7	-	21,7
Pt/SiO <sub>2</sub>	1,8	29,3	28,4	25,1
Pt/HB	2,12	38,7	12,3	-
Pt/LCHB	-	-	21,4	-
Pt/LCLB	-	-	28,2	-
Pt/NaB	-	-	18,5	19,6



### 7.3.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Tabla 7.2 contiene los valores de tamaño de partícula metálica obtenidos por TEM de los catalizadores frescos de 1,7 % de platino sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y HBeta.

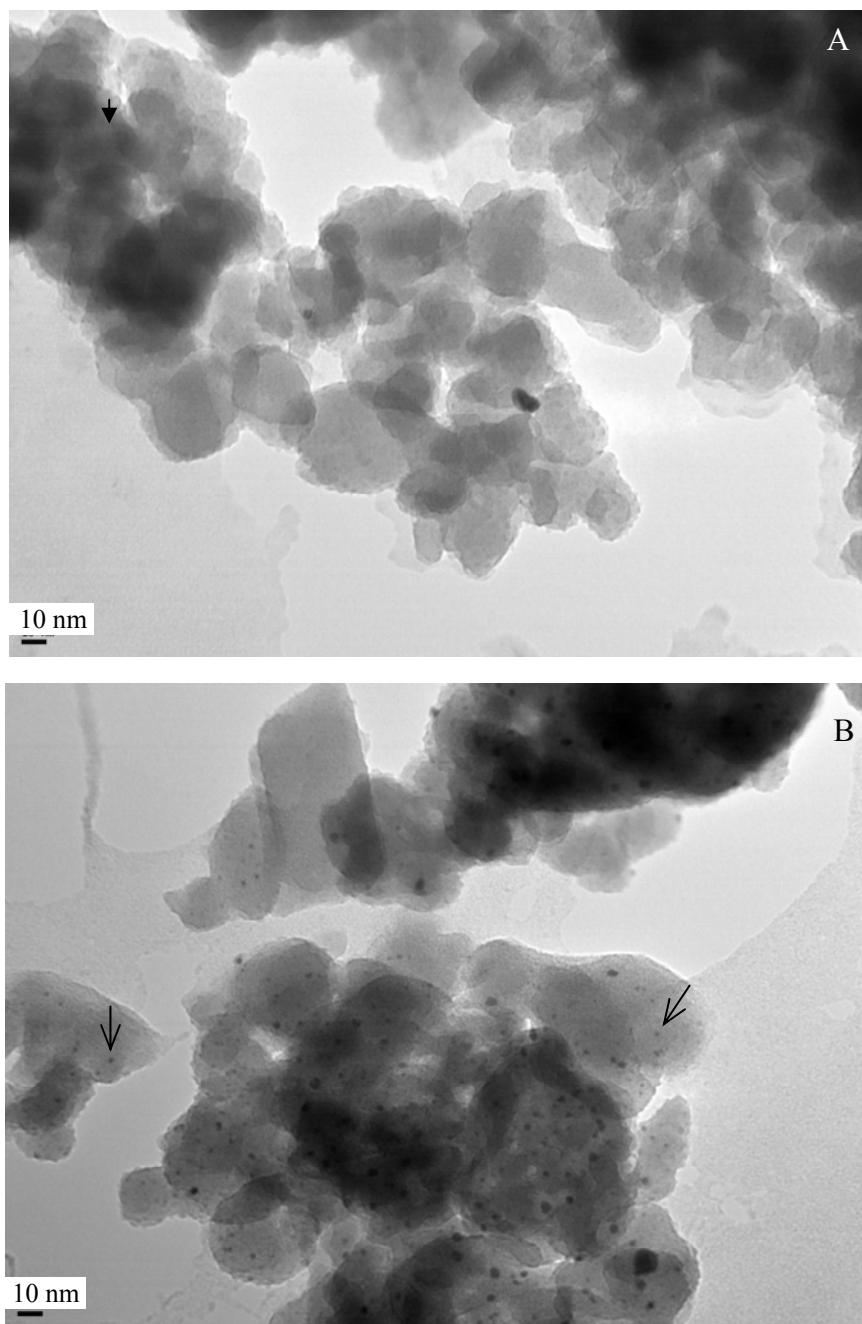
La Figura 7.7 muestra los histogramas correspondientes a estos 3 catalizadores.



**Figura 7.7:** Resultados TEM: histogramas de Pt(1,7)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y Pt(1,7)/ $\text{SiO}_2$ , Pt(1,7)/HB.

Se puede observar que en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  el platino está muy disperso con un diámetro de partículas del orden de 15 Å. El catalizador Pt/ $\text{SiO}_2$  también muestra una buena dispersión del metal, incluso con gran proporción de partículas pequeñas de 12 Å, al igual que Pt(1,7)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El platino depositado sobre la zeolita HB, se encuentra formando partículas más grandes, con una distribución en un rango mayor de tamaños.

La Figura 7.8 muestra las fotografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de la zeolita HB usada como soporte (A) y la impregnada con 1,7 de platino (B).

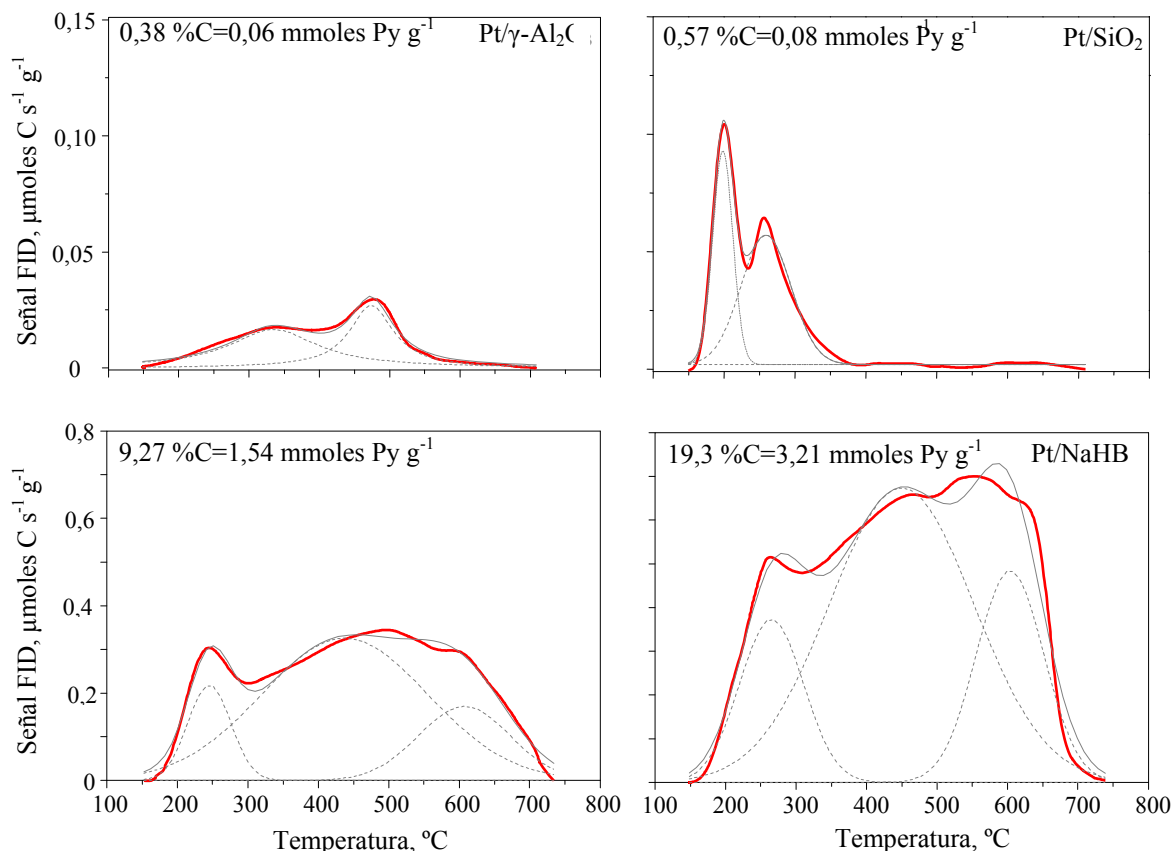


**Figura 7.8:** Micrografía TEM de zeolita HB (A) y Pt(1,7)/HB (B)

### ***7.3.1.6 Desorción a temperatura programada de piridina (TPD) y Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)***

La acidez de los soportes y catalizadores fue estudiada por desorción a temperatura programada de piridina y por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

La cantidad total de sitios ácidos y la distribución de los mismos según su fuerza, se pueden cuantificar integrando las señales de los perfiles de desorción de piridina y realizando la deconvolución de los mismos. Las Figuras 7.9 y 7.10 muestran los resultados obtenidos en estos análisis.

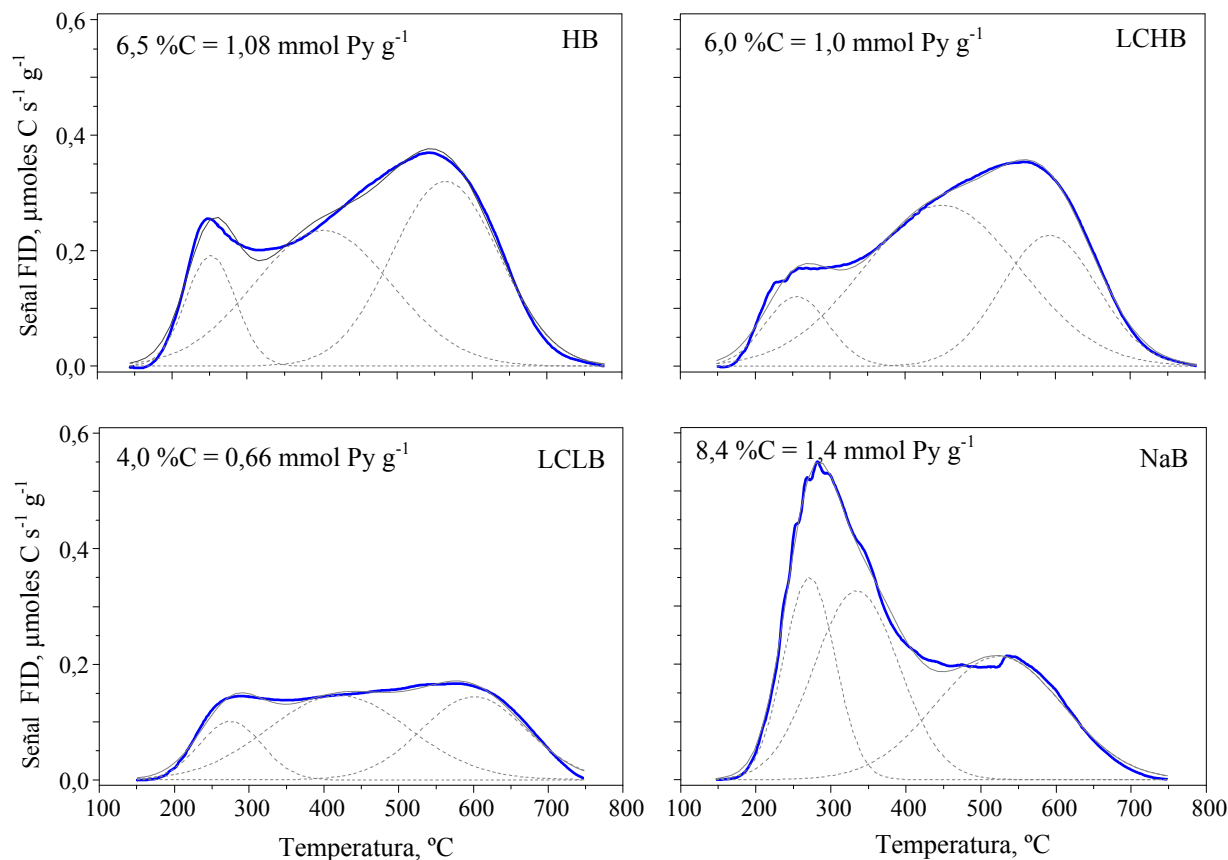


**Figura 7.9:** Perfiles TPD de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, NaHB, Pt(1,7)/NaHB.

Los perfiles de TPD de piridina mostrados en la Figura 7.9 corresponden a Pt(1,7) sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, y NaHB, y al soporte NaHB sin platino. Los catalizadores de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> tienen una densidad total muy baja de sitios ácidos en comparación con los catalizadores zeolíticos. La impregnación con 1,7 %p/p de platino de la zeolita NaHB no modifica el perfil de TPD de piridina del soporte, pero aumenta la acidez total, probablemente porque la solución del precursor es levemente ácida.

Los perfiles de desorción de la Figura 7.10 corresponden a las zeolitas HB, LCHB, LCLB y NaB sin platino. Los valores de densidades totales, así como la canti-

dad de sitios de fuerza ácida débil, intermedia y fuerte obtenidos por deconvolución de los perfiles de TPD de piridina, se muestran en la Tabla 7.3.



**Figura 7.10:** Perfiles TPD de las zeolitas estudiadas.

La cantidad total de sitios ácidos disminuye en el siguiente orden: NaB > HB ~ LCHB > LCLB >>>  $\text{SiO}_2 \sim \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La deconvolución de los perfiles indica que existen tres picos en diferentes regiones de desorción de piridina: uno a alta temperatura (HT), otro a temperatura media (MT) y un tercero a baja temperatura (LT), lo que sugiere la presencia de sitios de acidez fuerte, media y débil, respectivamente. El catalizador Pt(1,7)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene sobre todo sitios intermedios y fuertes, aunque en baja cantidad comparado con las zeolitas y el Pt(1,7)/ $\text{SiO}_2$  presenta principalmente sitios ácidos intermedios y débiles. Los materiales zeolíticos, en cambio, tienen una distribución de sitios más amplia. Esquivel y col. [10] observaron perfiles similares para zeolitas HBEA.

En la Figura 7.10 se puede notar que la incorporación de lantano en la estructura de la zeolita produce un cambio en la distribución de los sitios ácidos respecto a su fuerza, con un aumento de la proporción de aquellos con picos de desorción de fuerza moderada alrededor de 410 °C. La forma protónica de zeolita Beta cuenta con cantidades similares de sitios ácidos de fuerza intermedia (MT) y alta (HT), mientras que el catalizador parcialmente intercambiado con lantano (LCHB) tiene una alta proporción de sitios de fuerza intermedia (MT).

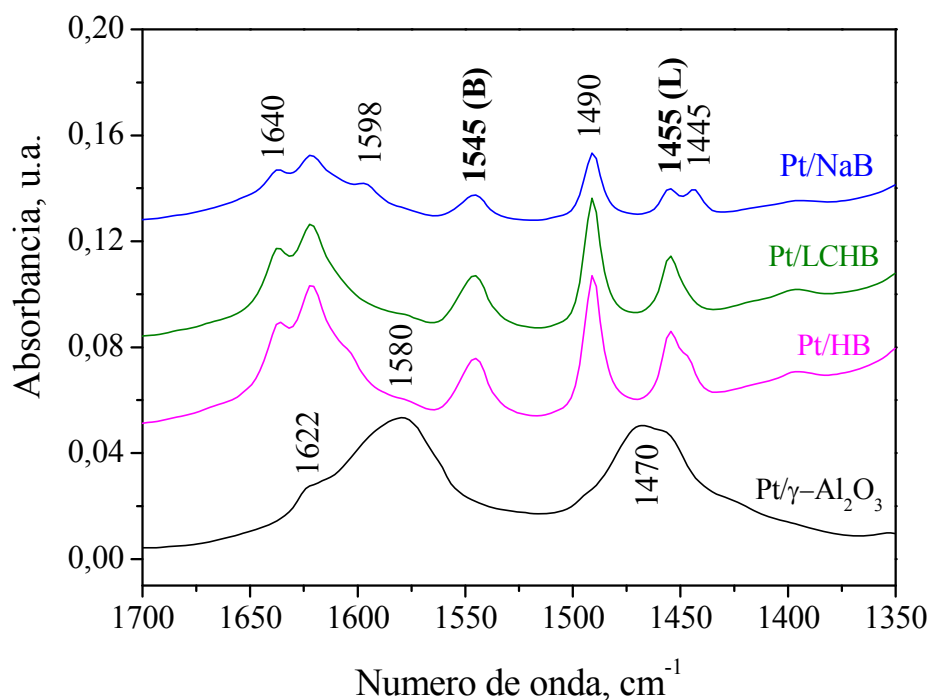
**Tabla 7.3:** Densidades de sitios obtenidos de los perfiles de TPD de piridina

<b>Catalizador</b>	<b>Densidad total de sitios</b> ( $\mu\text{moles Py} \cdot \text{m}^{-2}$ )	<b>Densidad de sitios a baja temp</b> ( $\mu\text{moles Py} \cdot \text{m}^{-2}$ )	<b>Densidad de sitios a temp. intermedia</b> ( $\mu\text{moles Py} \cdot \text{m}^{-2}$ )	<b>Densidad de sitios a alta temp.</b> ( $\mu\text{moles Py} \cdot \text{m}^{-2}$ )
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,279	0,001 (0)	0,140 (48)	0,155 (52)
Pt/SiO <sub>2</sub>	0,191	0,078 (41)	0,112 (59)	0,001 (0)
Pt/SiO <sub>2</sub> N	0,061	0,043 (71)	0,014 (23)	0,004 (6)
NaB	2,360	0,590 (25)	0,897 (38)	0,873 (37)
HB	1,545	0,186 (12)	0,658 (43)	0,701 (45)
LCHB	1,652	0,165 (10)	0,991 (60)	0,495 (30)
LCLB	1,054	0,159 (15)	0,511 (49)	0,383 (36)
HNaB	2,155	0,269 (13)	0,914 (42)	0,970 (45)
Pt/HNaB	5,150	0,609 (12)	3,526 (68)	1,014 (20)

Los valores entre paréntesis son los porcentajes respecto a la cantidad total de sitios

El catalizador NaB también mostró un aumento en la cantidad total de sitios ácidos, pero con una importante proporción de sitios débiles. Esquivel y col. [10] observaron una pequeña disminución en el número de sitios de acidez intermedia y fuerte luego del intercambio iónico con sodio, mientras que la población de sitios ácidos débiles aumentó notablemente. En nuestro caso no hubo disminución de la cantidad de sitios medio y fuertes pero sí un aumento importante en la proporción de sitios débiles.

La naturaleza de los sitios ácidos presentes en cada catalizador fue estudiado por análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de piridina adsorbida a 250 °C. Los resultados se muestran en la Figura 7.11. La Tabla 7.4 muestra la cuantificación obtenida a partir de esos espectros. Como se presentó en el Capítulo II: “Experimental”, según los modos vibracionales, las bandas más importantes asociadas a sitios Lewis son aquellas a 1630-1600, 1580, 1490 y 1455  $\text{cm}^{-1}$  y las asociadas a sitios Brønsted se encuentran a 1640, 1610, 1545 y 1490  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas que permiten cuantificar los sitios Brønsted y Lewis, son a 1545  $\text{cm}^{-1}$  (correspondiente al ion piridonio) y a 1455  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Estas señales se encuentran indicadas en la Figura 7.11.



**Figura 7.11:** Espectros IR luego de adsorción de piridina a 250 °C para Pt 1,7 % soportado en;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , HB, LCHB y NaB. Se indican los picos que se utilizan para cuantificar los sitios Brønsted y Lewis.

El catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> no muestra ninguna señal de IR (Capítulo VI), aunque el análisis de TPD de piridina mostró que este catalizador presenta cierta acidez (Figura 7.9). Esto significa que probablemente, la baja densidad de sitios presente en este catalizador es debido a sitios ácidos de Brønsted que no son lo suficientemente

fuertes para protonar la molécula de piridina formando el ion pyridonium, o bien son demasiado débiles para mantener la molécula adsorbida luego de la evacuación a 250 °C.

En cambio, el catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sólo presenta señales que corresponden a la acidez de Lewis, a 1622, 1580, 1470 y 1455 cm<sup>-1</sup>. Por razones estructurales, la acidez superficial de la alúmina es del tipo de Lewis y sus propiedades están bien documentadas [11, 12]. No hay sitios Brønsted en alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pura, cualquiera que sea su origen.

Los catalizadores de platino soportados en zeolitas presentan tanto acidez Lewis como Brønsted, con señales a 1455 y 1545 cm<sup>-1</sup> respectivamente. Los catalizadores Pt/HB, Pt/LCHB y Pt/NaB presentan espectros IR similares, a excepción de las señales en 1598 y 1445 cm<sup>-1</sup> que sólo aparecen en el espectro de Pt/NaB. Estas señales son características de piridina coordinada con sitios Lewis de acuerdo con lo establecido por Parry [13]. Por otro lado, la intensidad de las señales observadas en el espectro correspondiente al catalizador Pt/NaB, es menor que para las otras dos zeolitas, indicando que una menor cantidad de piridina permaneció adsorbida a 250 °C.

Estas observaciones, revelaron que los sitios de acidez Brønsted mediana-fuerte fueron aquellos intercambiados preferentemente por los cationes alcalinos, disminuyendo así su cantidad. Esquivel y col. [10] sugirieron que los cationes alcalinos intercambiados actúan como sitios ácidos de naturaleza Lewis, capaces de coordinar varias moléculas de piridina que se desorben a temperaturas más bajas y por lo que la población de los sitios ácidos débiles aumenta. Acorde con esto, las señales a 1598 y 1445 cm<sup>-1</sup> en el espectro IR-Py de nuestro catalizador NaB están asociadas a estos nuevos tipos de sitios Lewis, observándose en el perfil de TPD de piridina un incremento en la relación sitios débiles/medianos-fuerte respecto al catalizador HB. Observaciones similares se obtuvieron sobre catalizadores H-ZSM-5 modificados con Na [14].

*Efecto del Lantano*

La piridina adsorbida en zeolitas Beta genera bandas características correspondientes a sitios ácidos de Brønsted aproximadamente a 1544 y 1636  $\text{cm}^{-1}$ , en sitios ácidos de Lewis a 1622 y 1455  $\text{cm}^{-1}$ , y las bandas atribuidas a la piridina adsorbida tanto en sitios Brønsted como Lewis a 1490  $\text{cm}^{-1}$  [15, 16]. El intercambio con lantano disminuye la concentración de protones en posiciones de intercambio de la zeolita Beta. Jia y col. [17] confirmaron esta suposición por espectroscopia FTIR de piridina quimisorbida en zeolitas beta. La incorporación de La en la zeolita implica el intercambio de protones de carga de compensación. Sin embargo, el intercambio es sólo parcial y algunos átomos de La interactúan con diversas especies AlOH y SiOH presentes en la zeolita antes del intercambio.

Martins y col. [18] analizaron los espectros de infrarrojo de piridina, después de la desorción de piridina a 150 °C en zeolita HBeta e intercambiada con lantano. Estos autores mostraron que en zeolitas LaHBeta se detectan dos bandas adicionales en 1608 y 1446  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas se han atribuido a la piridina unida a cationes  $\text{La}^{3+}$  y están relacionados con enlaces La-O-Al generando nuevos sitios ácidos de Lewis [19]. Como resultado del intercambio iónico, los cationes  $\text{La}^{3+}$  reemplazan algunos de los protones de la estructura, reduciendo la acidez original en ambas estructuras, lo que resulta en la pequeña disminución observada en la intensidad de las bandas atribuidas a la piridina unida a sitios ácidos de Brønsted. De hecho, aunque la hidrólisis del agua de solvatación de los cationes  $\text{La}^{3+}$  crea nuevos sitios ácidos de Brønsted que podrían compensar la acidez original, el efecto no es completo, como ya se ha discutido por Li y col. [20].

Los defectos del aluminio son responsables de la acidez Lewis en la zeolita Beta. La introducción de diferentes cationes da lugar a nuevos sitios ácidos de Lewis con fuerza débil-media. La Tabla 7.3 muestra un aumento en la cantidad de sitios ácidos de fuerza débil e intermedia, como también ha sido visto por otros autores, pero por otro lado se observó un aumento en la cantidad de los sitios ácidos fuertes, a diferencia de otros estudios publicados [10]. Se debe tener en cuenta, que en nuestro caso, luego del



intercambio con lantano, se realizó un intercambio con protones. Además, los sitios de Lewis que se observaron por IR-Py no son débiles, ya que no hay desorción de piridina incluso hasta después de 400 °C. Entonces, se puede concluir que al menos una fracción significativa de los sitios ácidos fuertes que fueron observados por TPD de piridina, son sitios ácidos de Lewis. Esto está de acuerdo con la relación de señales 1545 cm<sup>-1</sup>/1455 cm<sup>-1</sup> de IR-Py que generalmente se usa como indicador de la relación sitios ácidos de Brønsted/Lewis. La Tabla 7.4 resume los valores de concentración de cada tipo de sitio obtenido por espectroscopía FTIR de piridina adsorbida.

**Tabla 7.4:** Relación sitios Brønsted (1545 cm<sup>-1</sup>) / Lewis (1455 cm<sup>-1</sup>) obtenidos por IR-Py.

Catalizador	Sitios Br (mmol.g <sup>-1</sup> )	Sitios Le (mmol.g <sup>-1</sup> )	Br + Le (mmol.g <sup>-1</sup> )	Relación Br/Le
Pt(1,7)/HB	0,62	0,33	0,95	1,86
Pt(1,7)/LCHB	0,59	0,35	0,94	1,67
Pt(1,7)/NaB	0,24	0,13	0,37	1,88
Pt(1,7)/HNaB	0,52	0,30	0,82	1,72

En resumen, en cuanto a las propiedades ácidas de los catalizadores estudiados en este trabajo, se puede decir que Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub> tienen valores de acidez mucho más bajos que los catalizadores soportados en zeolitas. El Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene sitios ácidos de Lewis en su mayoría fuertes, el Pt/SiO<sub>2</sub> presenta principalmente sitios ácidos de Brønsted débiles, y los catalizadores de Pt/zeolitas beta tiene sitios ácidos tanto Brønsted como Lewis con distinta fuerza. El intercambio de HB con lantano o sodio disminuye la densidad de los sitios y cambia la fuerza de los mismos, aumenta la relación sitios ácidos medios/fuertes con lantano y la de sitios ácidos débiles/medio-fuertes con sodio.

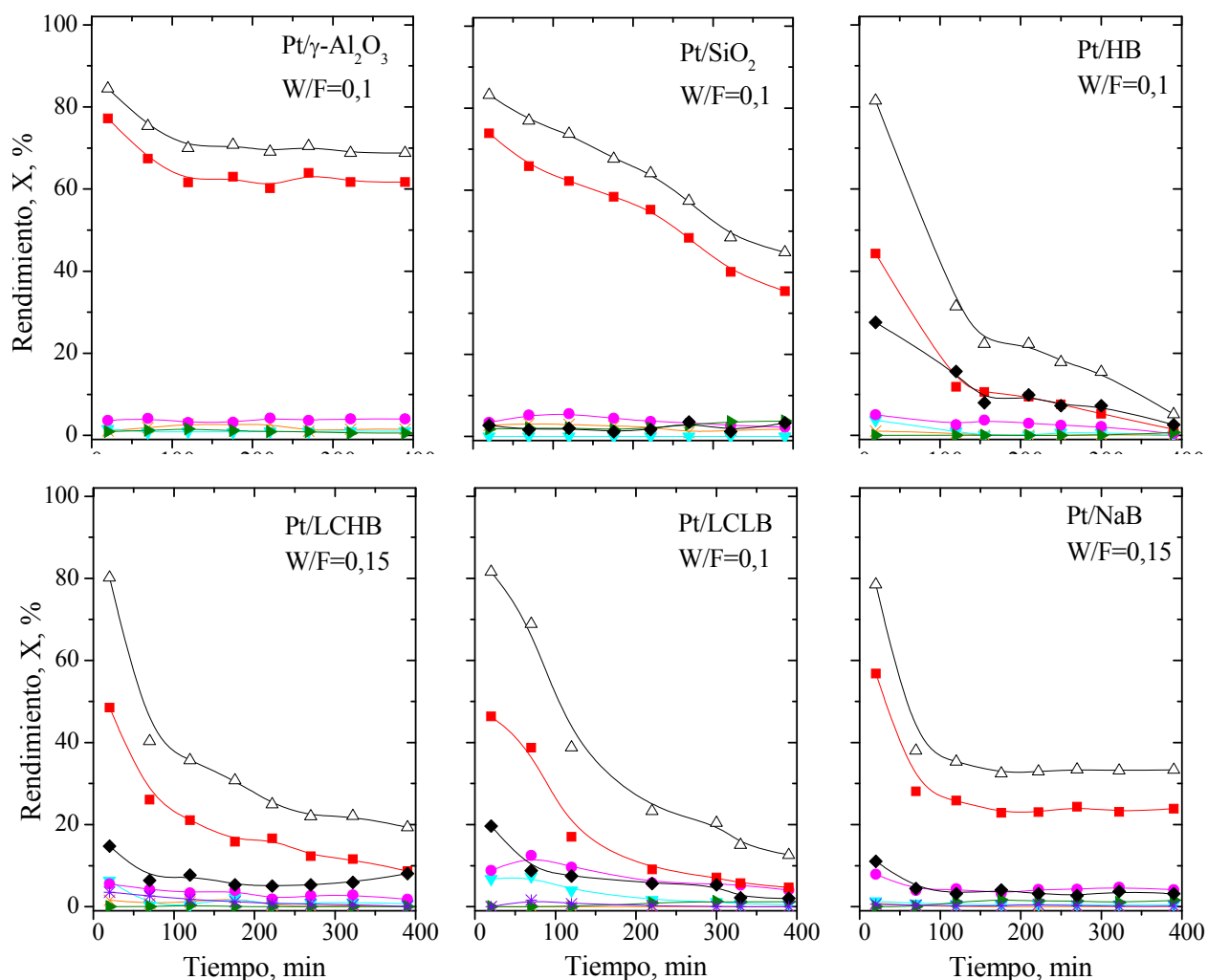
### 7.3.2 Actividad Catalítica

#### 7.3.2.1 *Influencia del tipo de ácido, la densidad y la fuerza sobre la distribución de productos*

En esta sección se compara la conversión y rendimiento a productos de los catalizadores de platino soportado sobre zeolitas (HB, LCHB, LCLB y NaB),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>. Los productos de reacción fueron prácticamente los mismos para todos los catalizadores, siendo el tolueno el producto principal. Los pesados observados fueron identificados por GC-MS a través de la inyección de una muestra condensada a la salida del reactor. Se detectó dimetilfenil, dimetildifenil y dimetil benzofenona, entre otros.

En los Capítulos III y IV se demostró que una relación de las funciones metálica y ácida relativamente alta como la del catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, favorece la reacción de desoxigenación de cresol a tolueno, mientras que valores más bajos de esta relación favorecen la formación de productos más livianos que resultan del craqueo de productos pesados, formados por condensación en los sitios ácidos del soporte. Es decir, se desea una relación alta de manera de evitar la formación de compuestos livianos. El rendimiento a benceno es insignificante para los valores de tiempo de contacto estudiados, como se mostró en el Capítulo III con catalizadores Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto se debe a que el benceno se forma principalmente por deshidroxilación de fenol y la velocidad de formación de fenol es mucho más lenta que la velocidad de desoxigenación de cresol para formar tolueno.

La Figura 7.12 muestra que las selectividades a tolueno iniciales son bajas para los catalizadores de platino soportados en zeolitas, y más altas para los catalizadores Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub>. Lo que ocurre es que se producen compuestos más pesados sobre los catalizadores de Pt/zeolitas beta. Los soportes usados en esta serie de experiencias presentan importantes diferencias en acidez y porosidad, por lo que se discutirá a continuación la relación entre estas propiedades y los resultados de actividad mostrados en la Figura 7.12.



**Figura 7.12:** Conversión de m-cresol y rendimiento a productos. Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, Pt/HB, Pt/LCHB, Pt/LCLB y Pt/NaB. Temp. reacción=300 °C, H<sub>2</sub>/cresol=65. Referencias: Conversión de m-cresol ( $\Delta$ ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno ( $\nabla$ ), metilciclohexano ( $\bullet$ ), tolueno ( $\blacksquare$ ), fenol ( $\blacktriangleright$ ), pesados ( $\blacklozenge$ ).

La relación entre la cantidad de sitios de la función metálica y la función ácida desempeña un importante rol en la distribución productos. La correspondiente para cada catalizador se muestra en la Tabla 7.5. El número de sitios metálicos está dado por el número de átomos de platino expuestos, que se calculan teniendo en cuenta la carga de metal por gramo y la dispersión metálica determinada por quimisorción. Los sitios ácidos se calculan como los moles de piridina adsorbida por gramo obtenidos por TPD. Cada molécula de piridina desorbida se supone se encontraba sobre un sitio ácido.

Para Pt/HB, Pt/LCHB, Pt/LCLB y Pt/NaB es 69, 43, 20 y 62 veces más chica, respectivamente, que en el caso del Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 7.5:** Relación sitios metálicos-sitios ácidos totales (SM/SA).

<b>Catalizador</b>	<b>Relación SM/SA moles Pt/moles Py 10<sup>2</sup></b>
Pt(1,7)/SiO <sub>2</sub>	65,1
Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	189,2
Pt(1,7)/HB	2,7
Pt(1,7)/LCHB	4,3
Pt(1,7)/LCLB	9,2
Pt(1,7)/NaB	3,1
Pt(1,7)/HNaB	2,7
Pt(1,7)/SiO <sub>2</sub> N	183,0

Un parámetro muy importante en las reacciones de condensación con formación de compuestos pesados, es la densidad de sitios ácidos, que determina la distancia entre los mismos, y la posibilidad de que reaccionen moléculas adsorbidas en sitios adyacentes formando compuestos pesados. Los catalizadores Pt/zeolitas beta, tienen una densidad de sitios ácidos alta comparada con la alúmina y la sílice, y por este motivo se observa mayor selectividad a compuestos pesados.

También existe diferencia en la naturaleza de los sitios ácidos. En el caso del catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> se detectó la formación de compuestos pesados (Figura 7.12), por lo que el rendimiento a estos productos no es exclusivo de la estructura y la densidad de sitios de la zeolita. Es más, se utilizó un catalizador diferente, no ácido Pt/SiO<sub>2</sub>N (acidez igual a 0,06 mmoles Py.m<sup>-2</sup>, 3 veces menor que para Pt/SiO<sub>2</sub> y 25 veces menor que en Pt/HB) en las mismas condiciones de reacción (mostrado en el Capítulo VI, Figura 6.10) y no se produjeron productos pesados, confirmando el efecto de la acidez en la formación de productos pesados.

Los cuatro catalizadores Pt/zeolitas tienen el mismo diámetro de poro medio, y presentan diferentes valores de acidez, como se mostró en las Tabla 7.3. En la Figura

7.12 se puede observar que los rendimientos a tolueno son de aproximadamente 50 % para los catalizadores Pt/HB, Pt/HCLB y Pt/LCLB, y de 60 % para Pt/NaB. Este último catalizador presenta la menor densidad de sitios Brønsted, debido al intercambio de los protones con cationes Na, generando así sitios ácidos de Lewis.

Es muy interesante la diferencia de comportamiento catalítico observado entre este catalizador y el Pt/HB. En este último, que tiene una alta densidad de sitios ácidos de Brønsted (Tabla 7.4), se produce una desactivación muy marcada durante toda la experiencia, mientras que en el catalizador Pt/NaB se nota una clara estabilización a los 100 min de reacción. La producción de compuestos pesados fue más pequeña desde el principio en el catalizador de menor densidad de sitios ácidos. La variación de la fuerza ácida alcanzada por el intercambio iónico con lantano, como se ve en la Figura 7.9 no condujo a cambios en la distribución del producto, como ocurrió cuando se estudiaron otras reacciones [21]. Evidentemente la alta densidad de sitios ácidos presentes en estos catalizadores no es adecuada para favorecer la producción selectiva de tolueno.

Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados mostrados en el Capítulo III y los mostrados en este capítulo, se puede concluir que la relación metal/ácido, a densidad de sitios ácidos constante, permite modificar la distribución de productos hacia tolueno con alta selectividad, y que la modificación de la densidad de sitios ácidos y su naturaleza, tiene un impacto muy grande en la formación de compuestos pesados y la estabilidad del catalizador. Esto significa, que la optimización de ambas variables puede requerir un ajuste muy fino de la carga metálica y la densidad y tipo de los sitios ácidos.

### ***7.3.2.2 Influencia de la acidez y la estructura de la superficie en la estabilidad del catalizador***

Todos los catalizadores muestran desactivación, aunque los catalizadores Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub> alcanzan los valores más altos de conversión de cresol y de rendimiento a tolueno a 400 min de reacción, como se muestra en la Figura 7.12. El catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se estabiliza después de 120 min de reacción con valores de conversión por en-

cima del 70 % y un rendimiento de tolueno en torno al 60 %, lo que representa una selectividad aproximada del 90 %.

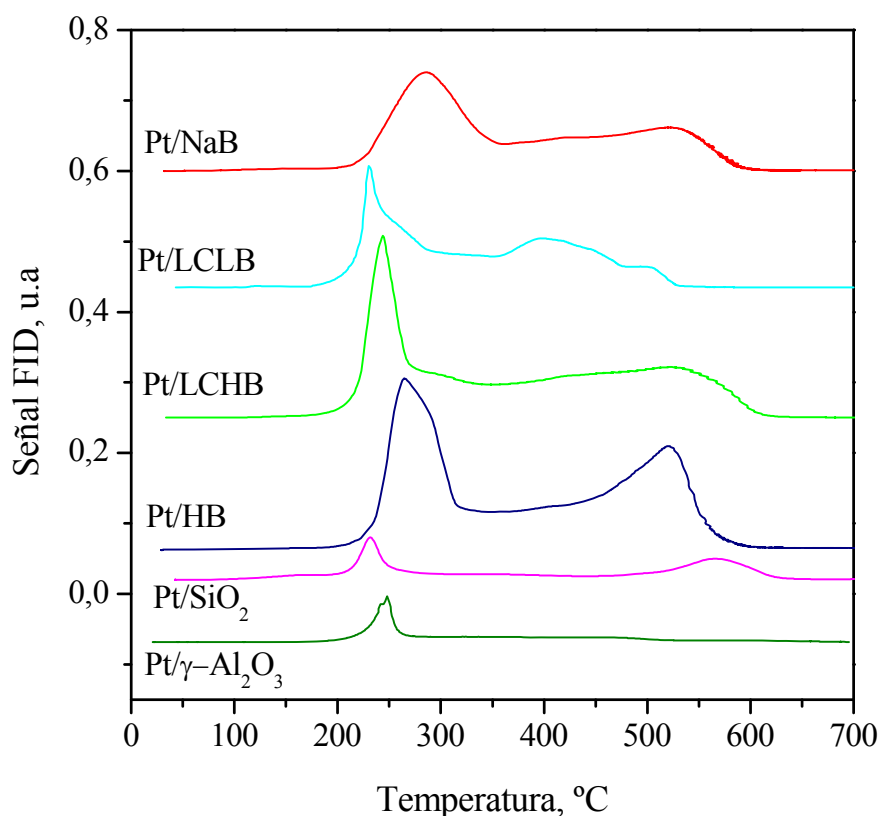
El catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> presenta una caída continua en la conversión durante los 400 min de reacción. Los últimos puntos tomados en esta experiencia parecen indicar que el sistema tiende a acercarse a una meseta con valores de conversión por encima de 40 % y el rendimiento de tolueno por encima de 35 %. Los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan muy baja densidad de sitios ácidos, siendo la naturaleza de los sitios diferentes, principalmente con sitios de tipo Brønsted en el primero. En la distribución de productos se puede ver que en este catalizador (Pt/SiO<sub>2</sub>) se forman compuestos pesados y se produce desactivación. En el caso del catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los sitios ácidos son predominantemente de tipo Lewis, y a pesar de tener una mayor densidad de sitios, no se observa formación de compuestos pesados y el catalizador se estabiliza luego de unos minutos en reacción.

Como se discutió en el Capítulo VI, la mayor fuerza ácida de la alúmina favorece el craqueo de los productos condensados, generando, por un lado, mayor cantidad de livianos, pero por otro, evitando la acumulación de compuestos carbonosos en el soporte. La Tabla 7.5 presenta los contenidos de coque formado durante estas experiencias de actividad. Puede verse que el contenido de coque del catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es 1,84 %, mientras que en el caso del Pt/SiO<sub>2</sub> fue de 3,35 %.

En el Capítulo VI se mostró que el catalizador mesoporoso Pt/SiO<sub>2</sub>N es significativamente más estable que el Pt/SiO<sub>2</sub>, y esta diferencia se asigna a su menor densidad de sitios ácidos. Sin embargo, fue menos estable y con mayor formación de coque que el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, consecuencia de una insuficiente actividad para craquear los precursores de depósitos carbonosos, por poseer sólo sitios de baja fuerza ácida.

En la Tabla 7.1 se mostraron los valores de superficie específica y volumen de poro del catalizador Pt/NaB determinados luego de ser usado en reacción. Se observó que ambos parámetros disminuyeron en forma muy marcada, lo que indica que se produce bloqueo de boca de poros, lo que además del bloqueo de sitio por deposición de coque, produce una caída continua de la actividad. El área de microporos decreció 8

veces y la externa aproximadamente 4 veces. La disminución del área superficial interna es mayor, ya que las bocas de los poros resultaron bloqueadas. Evidentemente, el menor tamaño de poro en los catalizadores de Pt/zeolitas conduce a una desactivación más rápida, por lo que estos catalizadores microporosos no son adecuados para catalizar esta reacción en la cual existe una importante tendencia a formar depósitos carbonosos. Adicionalmente, la cantidad de carbón depositado sobre los catalizadores usados Pt/zeolitas después de 400 min de reacción es de 3 a 6 veces mayor que la depositada sobre Pt/SiO<sub>2</sub>, y más de 10 veces mayor que la depositada en Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabla 7.6). Eso está de acuerdo con las estabilidades observadas y el mayor nivel de conversión y rendimiento hacia tolueno obtenido sobre Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la Figura 7.13 se presentan los perfiles de TPO correspondientes a los valores de la tabla 7.6.



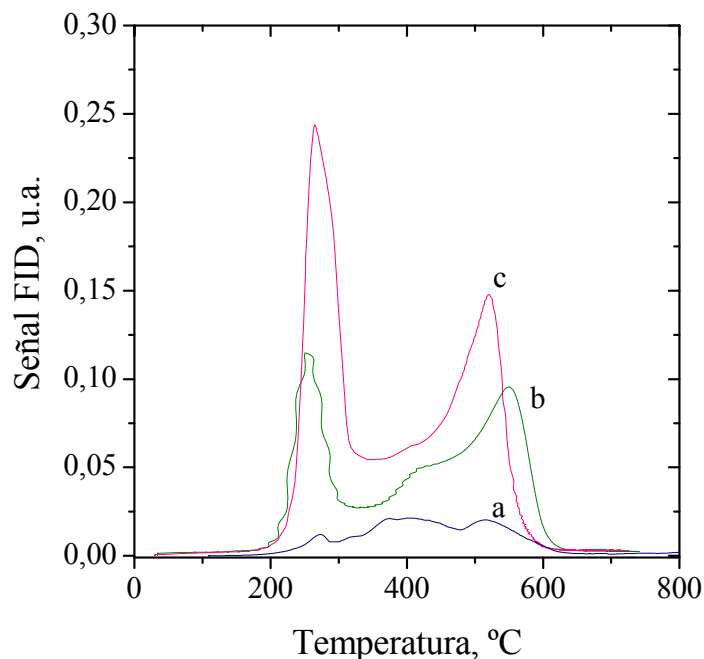
**Figura 7.13:** Perfiles TPO de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, Pt(1,7)/HB, Pt(1,7)/LCHB, Pt(1,7)/LCLB, Pt(1,7)/NaB.

**Tabla 7.6:** Porcentajes de carbón obtenidos por TPO luego de 390 min de reacción.

Catalizador	%C
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,84
Pt/SiO <sub>2</sub>	3,35
Pt/HB	17,43
Pt/LCHB	13,95
Pt/LCLB	10,75
Pt/NaB	11,81

En todos los casos, existe un primer pico agudo que corresponde al carbón depositado sobre el metal o cerca de las partículas de metal, y una segunda señal menos marcada, que corresponde al carbón depositado sobre el soporte [22, 23].

En los Capítulos III y IV se determinó que en el caso del catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los sitios ácidos se desactivan más rápido que los metálicos. Para determinar si este comportamiento también se da con otros catalizadores se realizaron experimentos a diferentes tiempos de contacto (W/F) con Pt/HB. En la Figura 7.14 se muestran los perfiles de TPO obtenidos en este caso.

**Figura 7.14:** Perfiles de TPO luego de 390 min de reacción para Pt/HB a distintos W/F: 11 h (a), 0,15 h (b) y 0,1 h (c).



Se encontró la misma tendencia que en el caso de los catalizadores de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para altos tiempos de contacto, se forma menor cantidad de coque, y principalmente sobre los sitios ácidos (que queman a altas temperaturas), y a bajos tiempos de contacto se forma mayor cantidad de coque que se deposita tanto sobre los sitios metálicos como sobre los ácidos.

El intercambio iónico de Pt/HB con lantano produce un efecto diferente en la acidez que el intercambio con sodio (ver Tabla 7.3). El intercambio con lantano produjo una disminución de la densidad de sitios ácidos, con una menor proporción de sitios fuertes y mayor proporción de sitios de fuerza intermedia. Sin embargo, la conversión y estabilidad es prácticamente igual para los catalizares Pt/HB, Pt/LCHB y Pt/LCLB, con una mayor proporción de compuestos pesados obtenidos en el primero, que es el de mayor densidad de sitios. La cantidad de coque aumenta al aumentar la fuerza ácida y la densidad total de sitios, y como consecuencia, el %C disminuye en el orden: Pt/HB > Pt/HCLB > Pt/LCLB. No obstante, este cambio no se refleja significativamente en la estabilidad de los catalizadores.

La alta densidad de sitios ácidos, no sólo es indeseables para la distribución de productos, sino también para la estabilidad del catalizador. Por otro lado, las estructuras mesoporosas son más convenientes para tener un catalizador más estable, al evitar la desactivación por bloqueo de poros.

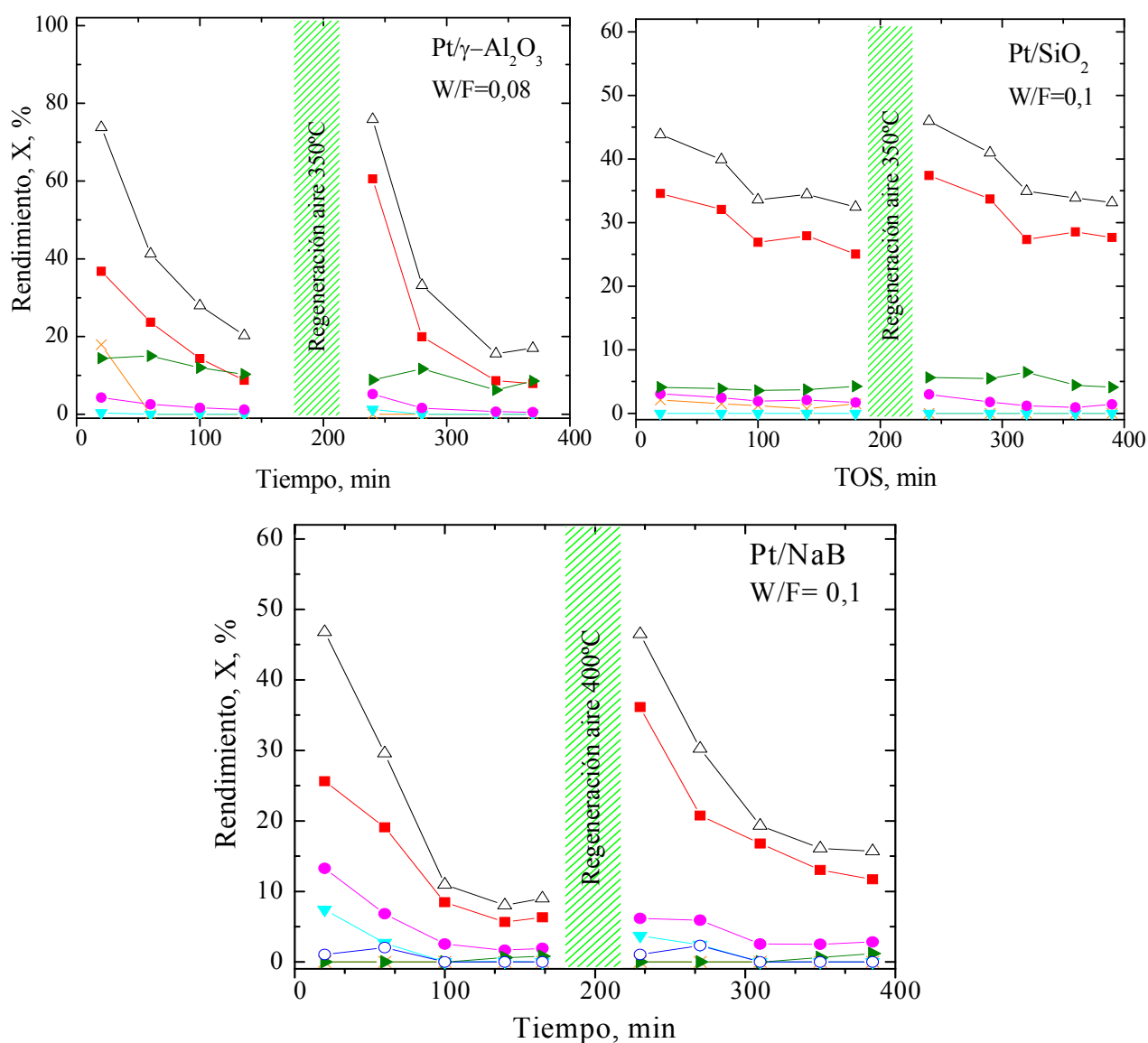
### ***7.3.2.3 Depósitos de coque y regeneración de los catalizadores***

La Figura 7.13 muestra los perfiles de TPO para todos los catalizadores usados comparados en este capítulo. Estos perfiles fueron obtenidos luego de ensayos catalíticos realizados con valores de W/F que permitieron obtener conversiones de alrededor de 80 %, y con una relación H<sub>2</sub>/cresol de 65 en todos los casos. En todos los catalizadores se observaron dos máximos, a 250 °C y 530 °C aproximadamente.

La temperatura del segundo pico tiene relación con la presencia de sitios ácidos fuertes, que conducen a una polimerización de los depósitos, que ocurre no sólo durante

la reacción, sino también durante el mismo análisis de TPO, tal como se ha demostrado en catalizadores basados en zeolitas Y, e intercambiados con lantano (LCH-Y, LCL-Y, H-Y) en reacciones de alquilación de isobutano [24]. Notar que el catalizador Pt/LCLB que presenta una baja densidad de sitios de alta fuerza, tiene un perfil de TPO en el cual el segundo pico aparece a menor temperatura que en los otros catalizadores.

La Figura 7.15 muestra los ciclos de reacción antes y después de un tratamiento de regeneración con aire a 350 °C para Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub>, y a 400 °C para Pt/NaB.



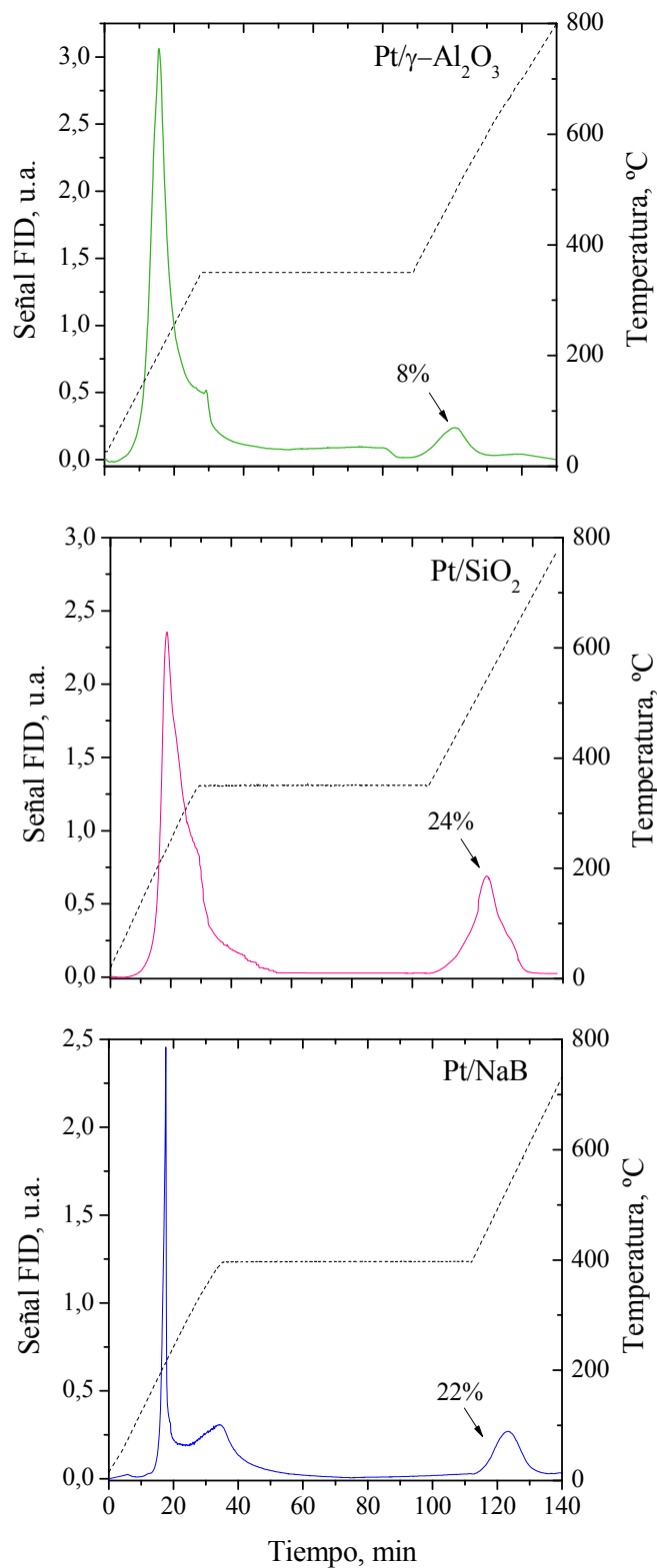
**Figura 7.15:** Conversión y rendimiento a productos. Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>(B) y Pt(1,7)/NaB (C) antes y después de regeneración con aire. Reacción a 300 °C, H<sub>2</sub>/cresol=65. Referencias: Conversión de m-cresol ( $\Delta$ ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno ( $\nabla$ ), metilciclohexano ( $\circ$ ), tolueno ( $\blacksquare$ ), fenol ( $\blacktriangleright$ ), pesados ( $\blacklozenge$ )

Las condiciones de W/F fueron elegidas de manera poder observar el fenómeno de desactivación-regeneración:  $W/F=0,08 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h (g}_{\text{cresol}})^{-1}$  para Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y  $W/F=0,1 \text{ g}_{\text{cat}} \text{ h (g}_{\text{cresol}})^{-1}$  para Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/ NaB.

Se puede observar en la Figura 7.15 que la temperatura de regeneración utilizada es suficiente para recuperar la actividad de los catalizadores. Como se mostró en los Capítulos III y VI para Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y para Pt/SiO<sub>2</sub>, sólo una pequeña proporción de coque permanece en los sitios ácidos luego de este tratamiento.

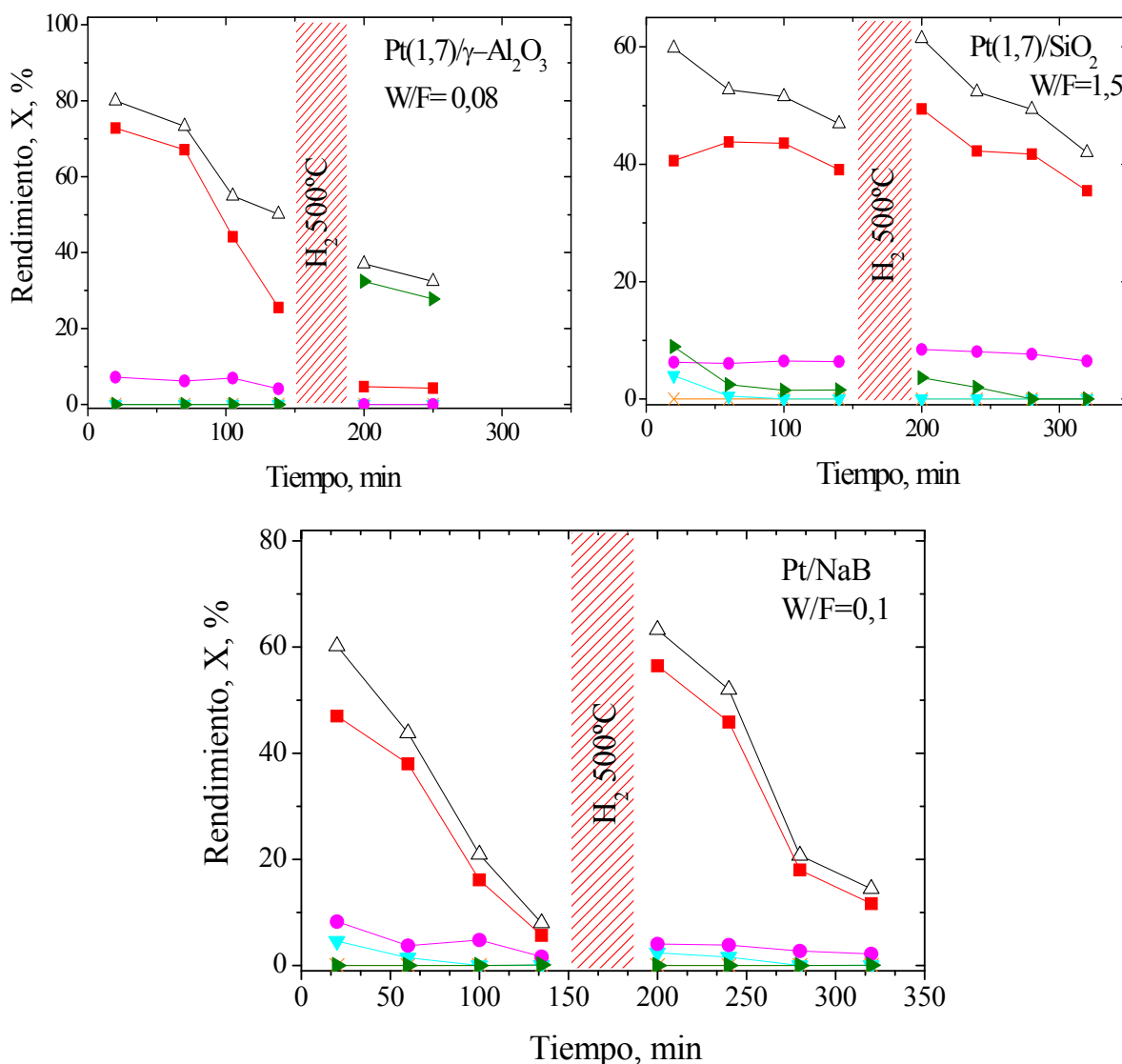
Para determinar la fracción de coque removida en estos tratamientos de regeneración, se estudiaron los tres catalizadores por TPO, siguiendo un programa de temperatura igual al usado en la regeneración, y aumentando luego la temperatura para determinar la fracción no quemada. Los resultados se muestran en la Figura 7.16.

El pico que aparece al aumentarse la temperatura corresponde al coque no quemado a la temperatura de regeneración. La proporción de coque, mostrada como porcentaje del total de carbón quemado en la gráfica en cada caso, que se mantuvo en los sitios ácidos después del tratamiento de regeneración es la responsable del ligero aumento de selectividad hacia tolueno, y la menor selectividad hacia productos pesados, ya que la relación función metálica/función ácida aumenta levemente.



**Figura 7.16:** Perfiles de TPO para la regeneración de Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/NaB.

Además del tratamiento de regeneración en corriente de aire, se estudió la regeneración en H<sub>2</sub> a 500 °C. La Figura 7.17 muestra los resultados de actividad antes y después de la regeneración para los tres catalizadores: Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/NaB.



**Figura 7.17:** Conversión y rendimiento a productos. Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, Pt(1,7)/NaB antes y después de regeneración con H<sub>2</sub> a 500 °C. Reacción a 300 °C, H<sub>2</sub>/Cr=65. Referencias: Conversión de m-cresol ( $\Delta$ ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno ( $\blacktriangledown$ ), metilciclohexano ( $\bullet$ ), tolueno ( $\blacksquare$ ), fenol ( $\blacktriangleright$ ), pesados ( $\blacklozenge$ )

La regeneración permitió recuperar la actividad en el caso de Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/NaB, pero no para Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En el caso de este último catalizador, el tratamiento a alta temperatura en hidrógeno de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduce a la formación de coque con alta toxicidad, lo que produce la disminución de la actividad de la función ácida en una forma tal que el catalizador pierde la actividad para la etapa de deshidratación que se necesita con el fin de obtener tolueno, tal como se explicó en el Capítulo III. La alúmina es la que presenta sitios de mayor fuerza ácida de estos tres catalizadores. Por lo tanto, durante el

tratamiento en hidrógeno, la fracción no quemada aromatiza y oligomeriza sobre estos sitios, dejando residuos de alta toxicidad.

## 7.4 CONCLUSIONES

En este capítulo, se analizó la influencia de la densidad, tipo y fuerza de sitios ácidos así como de las propiedades texturales, para la reacción de desoxigenación m-cresol a presión atmosférica de catalizadores de platino soportado sobre materiales de baja y media acidez, micro y mesoporosos. La molécula de tolueno, valiosa por su alto número de octano, fue el principal producto obtenido a partir de m-cresol con todos los catalizadores estudiados.

A fin de tener un alto rendimiento hacia tolueno, es deseable tener: a) un catalizador con alta relación sitios metálicos-sitios ácidos, b) baja densidad de sitios ácidos pero suficiente para permitir la deshidratación, c) sitios con fuerza relativamente alta para permitir que no se acumulen productos condensados en la superficie. Una alta densidad de sitios ácidos de Brønsted cataliza la formación de productos pesados, y por tanto, son perjudiciales para la estabilidad del catalizador. La cantidad de depósitos carbonosos formados sobre sitios ácidos de Lewis es más baja, y aparentemente de menor toxicidad.

Las estructuras mesoporosas permitieron tener catalizadores más estables, ya que las zeolitas microporosas conducen a una rápida desactivación por bloqueo de los poros.

Por todas estas razones, los catalizadores de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt/SiO<sub>2</sub> mostraron un mejor comportamiento catalítico que los Pt/HB y Pt/HB modificada. De hecho, el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró el mejor resultado, teniendo una adecuada densidad y fuerza de sitios ácidos, en este caso particular del tipo de Lewis.

El intercambio iónico de la zeolita HB con lantano produjo una modificación en la fuerza de los sitios ácidos, disminuyendo la relación de sitios de acidez fuerte/media. Sin embargo, no hubo efecto apreciable de este cambio sobre la distribución de produc-

tos. Solo la cantidad de coque formada aumentó con el incremento de la fuerza ácida, pero esto no se vió reflejado en la estabilidad de catalizadores en las condiciones de reacción estudiadas.

El coque se forma tanto sobre los sitios metálicos como sobre los ácidos, observándose un envenenamiento más rápido de estos últimos. Un tratamiento en aire a 350-400 °C es suficiente para regenerar todos los catalizadores estudiados en este capítulo, por recuperación de los sitios metálicos y una fracción importante de los sitios ácidos. Los catalizadores de platino soportados sobre zeolitas también pueden ser regenerados en hidrógeno a 500 °C.

## 7.5 REFERENCIAS

- [1] E.-J. Shin, M.A. Keane, Gas-phase hydrogenation/hydrogenolysis of phenol over supported nickel catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000) 883-92.
- [2] A. Ausavasukhi, Y. Huang, A.T. To, T. Sooknoi, D.E. Resasco, Hydrodeoxygenation of m-cresol over gallium-modified beta zeolite catalysts, *J. Catal.*, 290 (2012) 90-100.
- [3] R. Olcese, M. Bettahar, D. Petitjean, B. Malaman, F. Giovanella, A. Dufour, Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. B*, 115 (2012) 63-73.
- [4] P.T.M. Do, A.J. Foster, J. Chen, R.F. Lobo, Bimetallic effects in the hydrodeoxygenation of meta-cresol on gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Pt-Ni and Pt-Co catalysts, *Green Chemistry*, 14 (2012) 1388-97.
- [5] X. Zhu, L.L. Lobban, R.G. Mallinson, D.E. Resasco, Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst, *J. Catal.*, 281 (2011) 21-29.
- [6] J.C. Groen, S. Abelló, L.A. Villaescusa, J. Pérez-Ramírez, Mesoporous beta zeolite obtained by desilication, *Microporous Mesoporous Mater.*, 114 (2008) 93-102.
- [7] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Phys. Review*, 56 (1939) 978-82.
- [8] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373-80.
- [9] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier, 2007.
- [10] D. Esquivel, A.J. Cruz-Cabeza, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, Local environment and acidity in alkaline and alkaline-earth exchanged  $\beta$  zeolite: Structural analysis and catalytic properties, *Microporous Mesoporous Mater.*, 142 (2011) 672-79.
- [11] M. Guzman-Castillo, F. Hernández-Beltrán, J. Fripiat, A. Rodríguez-Hernández, R. León, J. Navarrete-Bolaños, A. Tobón-Cervantes, X. Bokhimi, Physicochemical properties of aluminas obtained from different aluminum salts, *Catal. Today*, 107 (2005) 874-78.
- [12] M. Zaki, M. Hasan, L. Pasupulety, Surface reactions of acetone on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and CeO<sub>2</sub>: IR spectroscopic assessment of impacts of the surface acid-base properties, *Langmuir*, 17 (2001) 768-74.
- [13] E. Parry, An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity, *J. Catal.*, 2 (1963) 371-79.
- [14] V. Vishwanathan, K.-W. Jun, J.-W. Kim, H.-S. Roh, Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts, *Appl. Catal. A*, 276 (2004) 251-55.
- [15] J.P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J.C. Bordado, J.M. Lopes, F. Ramôa Ribeiro, M. Guisnet, Infrared spectroscopic study of the acid properties of dealuminated BEA zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.*, 60 (2003) 251-62.



- [16] M. Guisnet, P. Ayrault, C. Coutanceau, M. Fernanda Alvarez, J. Datka, Acid properties of dealuminated beta zeolites studied by IR spectroscopy, *J. Chem. Soc.*, 93 (1997) 1661-65.
- [17] C. Jia, P. Beaunier, P. Massiani, Comparison of conventional and solid-state ion exchange procedures for the incorporation of lanthanum in H-beta zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 24 (1998) 69-82.
- [18] A. Martins, J.M. Silva, C. Henriques, F.R. Ribeiro, M.F. Ribeiro, Influence of rare earth elements La, Nd and Yb on the acidity of H-MCM-22 and H-Beta zeolites, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 663-70.
- [19] G.A.H. Mekhemer, Surface structure and acid-base properties of lanthanum oxide dispersed on silica and alumina catalysts, *Phys. Chem.* 4 (2002) 5400-05.
- [20] D. Li, F. Li, J. Ren, Y. Sun, Rare earth-modified bifunctional Ni/HY catalysts, *Appl. Catal. A*, 241 (2003) 15-24.
- [21] B. Dalla Costa., M.A. Peralta, C. A. Querini, Gas phase dehydration of glycerol over Lanthanum-modified Beta-zeolite, *Submitted to Appl. Catal. A.*, (2013).
- [22] J. Barbier, E. Churin, P. Marecot, Coking of Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in different pressures of cyclopentane, *J. Catal.*, 126 (1990) 228-34.
- [23] J. Barbier, E. Churin, J.M. Parera, J. Riviere, Characterization of coke by hydrogen and carbon analysis, in: *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1985, 323-30.
- [24] C. Querini, E. Roa, Deactivation of solid acid catalysts during isobutane alkylation with C4 olefins, *Appl. Catal., A*, 163 (1997) 199-215.



# CAPÍTULO VIII

Desoxigenación de m-cresol. Catalizadores de paladio, níquel y hierro



## 8.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan resultados preliminares del estudio de las reacciones de desoxigenación del m-cresol a presión atmosférica, obtenidos con catalizadores metálicos soportados. Los catalizadores de platino soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron estudiados en los Capítulos III y VI; sobre SiO<sub>2</sub> en el Capítulo VI, y sobre zeolitas beta en el Capítulo VII. Los resultados obtenidos con el catalizador de Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron analizados en el Capítulo V.

En estos últimos años, durante la realización de esta tesis, se reportaron trabajos utilizando compuestos fenólicos como cresol, anisol y guaiacol, utilizando similares condiciones de reacción, donde se utilizan catalizadores con metales no preciosos (Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, MoP/SiO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> y WP/SiO<sub>2</sub>) [1]. Se utilizó el catalizador Ni/SiO<sub>2</sub> para desoxigenar benzaldehído y o-tolualdehído con alta selectividad a benceno y tolueno a presión atmosférica [2]. Catalizadores de Ni<sub>2</sub>P, MoP y NiMoP sobre sílice fueron estudiados en la hidrodeshidrogenación de anisol [3]. Ambos sitios metálicos (Ni<sup>δ+</sup> y Mo<sup>δ+</sup>) y los grupos PO-H fueron activos en la desmetilación, hidrogenólisis e hidrogenación. Los sitios metálicos, en especial los de níquel, fueron mucho más activos que los grupos PO-H. Por otro lado, un catalizador Fe(15)/SiO<sub>2</sub> se utilizó para desoxigenar guaiacol obteniendo una selectividad de la fracción de benceno-tolueno-xilenos relativamente alta [4].

Zhao y col. [1] indicaron que la actividad y selectividad de los catalizadores dependen fuertemente de la naturaleza de la fase activa y la del soporte. Estos factores influyen en especial sobre dos reacciones principales competitivas, a saber, la desoxigenación y la hidrogenación completa del anillo aromático. Los metales de transición (Fe, Co, Ni) y los metales nobles (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir) son conocidos por catalizar la reacción de hidrogenación, necesaria para la desoxigenación de compuestos aromáticos, aunque la mayoría de ellos son capaces de catalizar la hidrogenación completa del anillo aromático en el rango de temperaturas de 200 a 400 °C [5, 6], lo cual no es conveniente. Emmett y Skau [5] no detectaron ninguna actividad para la hidrogenación de benceno entre

200 y 400 °C al trabajar con hierro. Yoon y Vannice [6] midieron una actividad relativamente baja para la misma reacción con catalizadores de hierro sobre  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> o carbón activado, en comparación con otros metales de transición (Ni, Co) o metales preciosos. Esta es la razón por la que varios autores han escogido hierro como fase activa para la desoxigenación de compuestos oxigenados, esperando mínima hidrogenación del anillo aromático [4].

Las interacciones metal-soporte y la acidez del soporte juegan un papel crucial en la compleja química de catalizadores soportados de metales de transición. Esto fue estudiado en la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos [7, 8], así como para los alcoholes aromáticos [9-12]. El benceno se hidrogena más fácilmente en catalizadores de níquel cuando se usa sílice como soporte en lugar de alúmina [12]. Para la reacción HDO en catalizadores de Mo soportado, la alúmina presentó mayor actividad, pero rápida desactivación debido a depósitos de coque. En contraste, el uso del carbón activado menos ácido dio lugar a una menor actividad, pero una mejor selectividad a productos desoxigenados [9, 12].

La hidrogenación debe ser suave con el fin de favorecer la producción de compuestos aromáticos desoxigenados sin llegar a la hidrogenación completa del anillo. El catalizador debe actuar selectivamente hacia la hidrogenólisis del enlace O-C que une el grupo hidroxilo o metoxilo al anillo, es decir, debe ser capaz de activar el hidrógeno molecular y el enlace O-C<sub>aromático</sub>. Por otra parte, debe ser resistente a los productos de la pirólisis como el agua y tener los aspectos deseados de cualquier catalizador: bajo costo, mínima desactivación, fácil regeneración y disposición final no agresiva con el medio ambiente [4].

En cuanto a los catalizadores de paladio, en reacciones de hidrogenación, la actividad está limitada a la habilidad de este metal para disolver átomos de hidrógeno, manteniendo así, una baja concentración de hidrógeno en la superficie [13].

Talukdar y col. estudiaron la hidrogenación de fenol sobre catalizadores de paladio y platino sobre alúmina en un reactor de flujo continuo en fase gaseosa, a 10 bar y 200-275 °C [14]. Obtuvieron una selectividad cercana al 100 % hacia productos hidro-

genados, ciclohexanona y ciclohexanol. Los catalizadores de platino favorecieron la producción de ciclohexanol, mientras que los de paladio favorecieron la producción de ciclohexanona, siendo el primer catalizador dos veces más activo que el segundo. Esta actividad depende de una serie de factores como temperatura y presión, velocidades de adsorción y desorción de reactivos y productos en la superficie del catalizador [14].

La sinterización puede ser otro factor que haga que el comportamiento de los metales sea diferente. Las partículas dispersas de paladio son más sensibles a la temperatura de reducción en hidrógeno que las de platino [15]. La sinterización reduce en mayor medida el área superficial del paladio y como consecuencia su actividad catalítica es diferente. La interacción metal-soporte (SMSI) juega un rol importante, siendo esta magnitud la que determina el grado de activación de la molécula en la superficie [14].

Estudios en fase acuosa de desoxigenación de fenol usando catalizadores de paladio sobre carbón en reactor “*batch*”, mostraron que se favorecen las reacciones de hidrogenación hacia ciclohexanol entre 67 y 150 °C. En este caso también se comprobó que la molécula de fenol no sufre hidrogenólisis directa hacia benceno a 50 bar de presión de H<sub>2</sub>, y que el producto de hidrogenación, el ciclohexanol, experimentó remoción de su oxígeno por deshidratación en presencia de un catalizador ácido como H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a temperaturas superiores a los 200 °C [16].

Por otro lado, Liu y col. [17] utilizaron catalizadores con los mismos metales sobre SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la hidrodeseoxigenación de benzofurano a 280 °C y 30 bar. Establecieron que la ruta de hidrogenación en la HDO de benzofurano era la única que podría llevar a formaciones de hidrocarburos. La ruta de hidrogenación requiere la saturación del anillo aromático antes de la eliminación de cualquier heteroátomo. Al estudiar catalizadores de platino y paladio sobre carbón activado en igual condiciones, vieron que el paladio posee mayor actividad hidrogenante y desoxigenante que el platino [18].

En este capítulo III se muestran resultados obtenidos en un “*screening*” de catalizadores con el objetivo de encontrar alternativas al platino. Se estudiaron catalizadores de paladio sobre distintos soportes ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y C activado). Por otro lado,

se tuvo como meta encontrar catalizadores que no posean metales nobles, reemplazándolos por metales de transición, de manera de reducir notablemente los costos de catalizador y consecuentemente los del proceso, y lograr independencia de metales de mayor costo de obtención y menos abundantes en la naturaleza. Con el objetivo de aumentar la efectividad del proceso, reducir al mínimo la desactivación del catalizador por formación de depósitos de coque y disminuir los inconvenientes que posee la gamma-alúmina en presencia de grandes cantidades de agua, se seleccionó  $\text{SiO}_2$  como soporte. Se estudiaron los catalizadores de  $\text{Ni}(1,7)/\text{SiO}_2$  y de  $\text{Fe}(15)/\text{SiO}_2$ .

Se comparan los resultados del estudio de las reacciones de desoxigenación de m-cresol a presión atmosférica, en un reactor de lecho fijo en fase gas en presencia de  $\text{H}_2$ , usando catalizadores de paladio sobre distintos soportes:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y C activado. Por otro lado, se muestran también resultados obtenidos con catalizadores de  $\text{Ni}(1,7)/\text{SiO}_2$  y  $\text{Fe}(15)/\text{SiO}_2$ .

## 8.2 EXPERIMENTAL

### 8.2.1 Preparación de los catalizadores

Se prepararon catalizadores de paladio depositados sobre diferentes soportes, para tener mayor información acerca de la interacción metal-soporte involucrada en las reacciones estudiadas. Estos son:

- $\text{Pd}(1,7)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- $\text{Pd}(1,7)/\text{SiO}_2$
- $\text{Pd}(1,0)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- $\text{Pd}(1,0)/\text{C}$

Además, se prepararon catalizadores con metales de transición:

- $\text{Fe}(15)/\text{SiO}_2$
- $\text{Ni}(1,7)/\text{SiO}_2$



### **8.2.1.1 Preparación de los catalizadores soportados de Paladio.**

Para los catalizadores de paladio el precursor usado fue  $\text{PdCl}_2$  (*Alfa Aesar*) disuelto en agua ácida (solución acuosa de  $\text{HCl}$  al 0,01 %). La concentración de paladio en la solución fue de  $10 \text{ g.l}^{-1}$ . Los soportes empleados fueron  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sílica gel y C activado. Estos catalizadores se calcinaron a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h.

El C activado empleado como soporte fue del tipo GA160 marca Carbonac, granular de origen vegetal. Fue previamente purificado mediante tratamientos con distintos ácidos y reducción con  $\text{H}_2$  de modo de eliminar todos los grupos funcionales y fundamentalmente el azufre [19].

### **8.2.1.2 Preparación del catalizador soportado de níquel.**

El precursor utilizado para generar el catalizador  $\text{Ni}(1,7)/\text{SiO}_2$  fue  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (*Alfa Aesar*). Se utilizó una solución de  $38 \text{ g.l}^{-1}$ . La calcinación se efectuó a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h.

### **8.2.1.3 Preparación de los catalizadores soportados de hierro**

El catalizador  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$  se preparó mediante el método de impregnación húmeda con una solución  $7,4 \text{ g.l}^{-1}$  de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (*Alfa Aesar*). Estos catalizadores se calcinaron a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h.

## **8.2.2 Caracterización**

Las diversas técnicas utilizadas para la caracterización de los catalizadores frescos y usados estudiados en este capítulo ya fueron descriptas en detalle en el Capítulo II. A continuación se resumen los principales datos de cada una de las técnicas empleadas.

La superficie específica, área BET, fue obtenida por la técnica de fisisorción de  $\text{N}_2$ . Los volúmenes de poro se estimaron mediante el método t-plot.

Las estructuras cristalinas se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD). Los difractogramas correspondientes se obtuvieron a una velocidad de barrido de  $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , entre  $2\theta = 5^\circ$  a  $100^\circ$  utilizando una fuente de radiación CuK $\alpha$ , en todos los casos.

Los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) se obtuvieron a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  en 5 % H<sub>2</sub>/Ar ( $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ). La temperatura se aumentó de 20 a 900 °C. Los cambios producidos se registraron a través de un detector de conductividad térmica (TCD).

Las distribuciones de tamaño de partícula se determinaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM). En el caso de los catalizadores de paladio, a partir del valor medio del diámetro de partícula calculado como el promedio volumen-área (Dva), se obtuvo una “dispersión metálica teórica” a través de la fórmula:  $\text{Dispersión} = 0,885/\text{Dva}$  [20] ya mostrada en el Capítulo II.

La dispersión metálica también se determinó por quimisorción dinámica de pulsos de CO.

La acidez del soporte y de los catalizadores fue medida a través de la técnica de desorción a temperatura programada (TPD) de piridina. Previo a la adsorción de la piridina, las muestras se pretrataron in situ con flujo de N<sub>2</sub> a 300 °C. La adsorción se hizo a temperatura ambiente, inyectando la misma líquida en exceso de manera de inundar el lecho. Cuando la señal de FID se estabiliza a 150 °C se inicia la experiencia de TPD calentando hasta 750 °C a  $12^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Se supone que se produce la adsorción de una molécula de piridina por cada sitio ácido del catalizador.

Los perfiles de oxidación a temperatura programada (TPO) y la cantidad de materiales carbonosos depositados sobre cada catalizador agotado se determinaron usando una corriente de 5 %v/v de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> y una velocidad de calentamiento de  $12^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Los productos de oxidación se detectaron con un detector de ionización de llama (FID).

### 8.2.3 Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo de flujo continuo, que consiste en un tubo de cuarzo de 6 mm de diámetro interno. El lecho de catalizador fue colocado sobre lana de cuarzo y por encima del mismo se cargaron perlas de cuarzo con el fin de mejorar la transferencia de calor.

Antes de cada reacción, el catalizador fue sometido a un pretratamiento *in situ* de reducción en flujo de H<sub>2</sub> (30 ml.min<sup>-1</sup>) con calentamiento a 10 °C.min<sup>-1</sup> a partir de temperatura ambiente hasta 300 o 500 °C, y se mantuvo a esta temperatura durante 1 h. Luego, el catalizador se enfrió a la temperatura de reacción (200 - 450 °C).

La alimentación de m-cresol se realizó a través de burbujeo del gas “carrier” (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) a través del líquido, con el fin de saturar el gas con el reactivo. La temperatura del burbujeador fue seleccionada en el rango de 55-90 °C. Su caudal se varió entre 5-30 ml.min<sup>-1</sup>. En estas condiciones, la presión parcial de cresol en la corriente de gas alimentado al reactor fue entre 1,4 y 11,5 Torr, y el tiempo de contacto (W/F) se fijó entre 0,1 y 38 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>. Luego de cada experimento, el lecho de catalizador se purgó con H<sub>2</sub> a la temperatura de reacción durante 30 min.

La corriente de salida del reactor se analizó en un cromatógrafo gaseoso conectado en línea con el sistema y equipado con una columna capilar ZB-5 (15 m) y un detector FID.

Con el fin de evaluar las actividades catalíticas de los catalizadores de paladio a diferentes tiempos de contacto, el W/F se varió entre 11,3 y 0,4 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup> cambiando la masa de catalizador cargada en el reactor, manteniendo el caudal de hidrógeno y la temperatura del saturador constante. En el caso del Fe(15)/SiO<sub>2</sub> los tiempos de contacto utilizados fueron 37; 7; 1,5 y 0,4 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>. Para Ni(1,7)/SiO<sub>2</sub> dichos valores fueron 27; 7; 1,5 y 0,15 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>cresol</sub>)<sup>-1</sup>.

Para los catalizador Fe(15)/SiO<sub>2</sub> y Ni/(1,7)SiO<sub>2</sub> se analizó el nivel de conversión y los rendimientos de cada producto a diferentes temperaturas. Los experimentos se llevaron a cabo con la misma muestra de catalizador, aumentando la temperatura desde 200 a 450 °C, en saltos de 50 °C. Luego de la estabilización del sistema a cada tempera-

tura, se tomó muestra. Luego el reactor se enfrió progresivamente, utilizando el mismo procedimiento que en el camino ascendente de temperatura para determinar la actividad catalítica. Se adoptó este método secuencial para comprobar también la estabilidad del catalizador, por comparación de las actividades obtenidas en el camino ascendente y descendente de temperatura.

### 8.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN. CATALIZADORES DE PALADIO

#### 8.3.1 Caracterización

El catalizador de Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue caracterizado y evaluado en detalle en el Capítulo V. Aquí solo se mostrarán los resultados con fines comparativos.

#### 8.3.1.2 Superficie específica y volumen de poro

La Tabla 8.1 muestra los resultados de área BET y diámetro de poro obtenidos mediante experiencias de fisisorción de N<sub>2</sub> sobre los catalizadores de paladio.

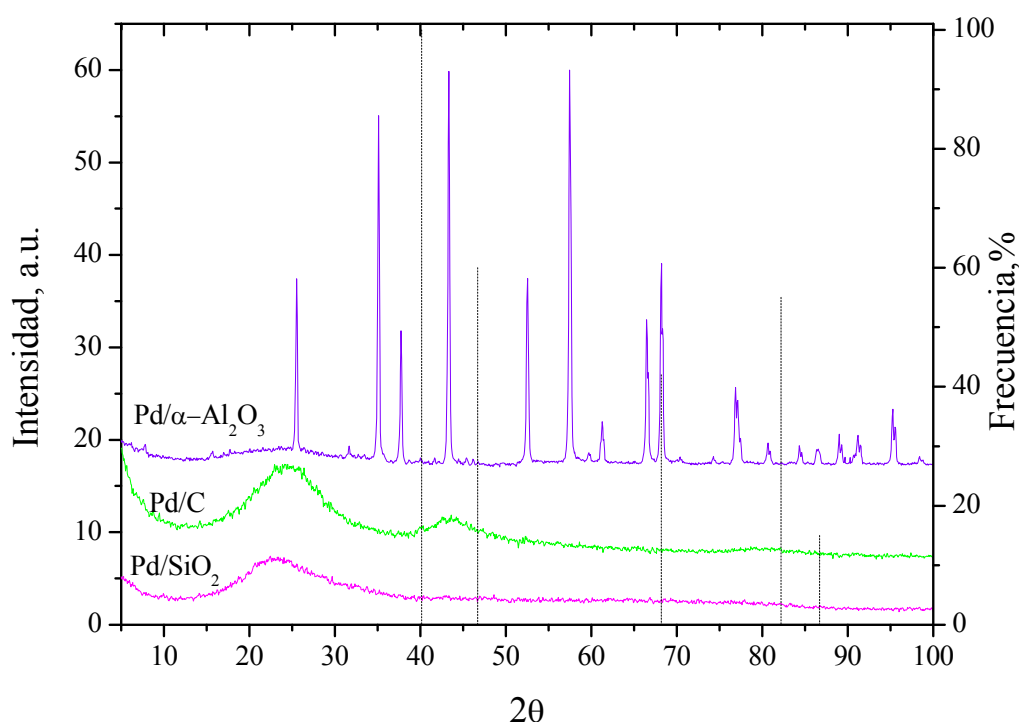
**Tabla 8.1:** Área superficial específica, el volumen y diámetro medio de poros de distintos catalizadores de paladio utilizados.

Catalizador	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Vg (ml g <sup>-1</sup> )	Diámetro de poro (Å)
Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	203	0,489	102,8
Pd(1,7)/SiO <sub>2</sub>	361	0,243	27,2
Pd(1,0)/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<1	0,005	68,0
Pd(1,0)/C	1063	0,357	90,9

Entre estos 4 catalizadores existe una gran diferencia en área específica y diámetro de poro. El soporte alfa-alúmina es un material de muy baja superficie respecto a gamma-alúmina y sílice, mientras que el carbón activado posee un valor de área BET que es 3-4 veces mayor. Los diámetros medios de poro son similares para el catalizador de paladio sobre gamma-alúmina y carbón pero, alrededor de 30 Å menor para alfa-alúmina, y es alrededor de 3-4 veces menor para Pd/SiO<sub>2</sub>.

### 8.3.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas de gamma-alúmina sin impregnar e impregnada con 1,7 % de paladio fueron mostrados en el Capítulo V. No se observaron señales correspondientes a los cristales de paladio, lo que indica que las partículas de metal son pequeñas. En la Figura 8.1 se presentan los difractogramas obtenidos para Pd/SiO<sub>2</sub> con el halo amorfo correspondiente a la sílice, presentando un pico característico en  $2\theta = 23,8^\circ$ , y los obtenidos para Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/C, donde se ven los picos característicos de los soportes. En ninguno de los casos se observaron señales de paladio.

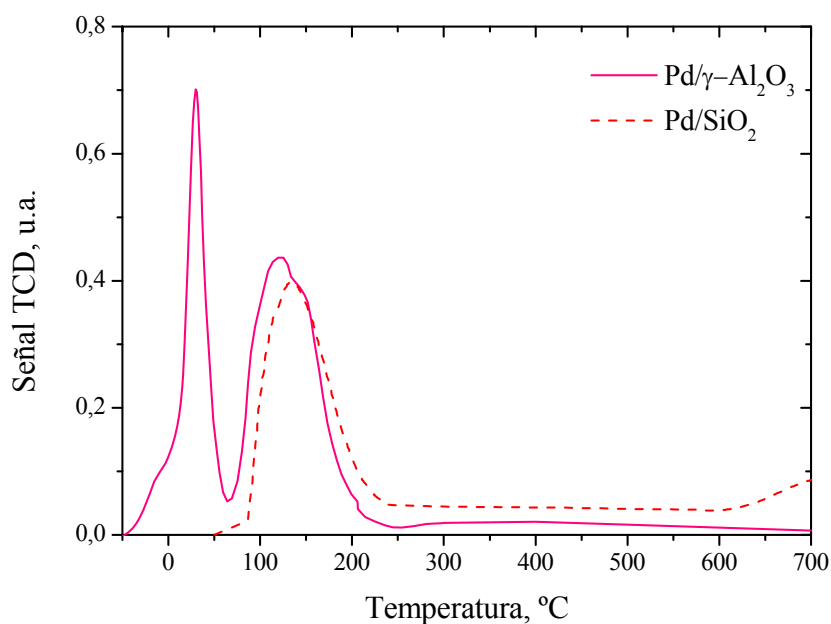


**Figura 8.1:** Patrones de XRD del catalizador frescos Pd(1,7)/SiO<sub>2</sub>, Pd(1,0)/C y Pd(1,0)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Señales características JCPDS-ICDD de paladio (línea de trazos).

### 8.3.1.4 Reducción a temperatura programada

El análisis de Reducción a Temperatura Programada de Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se realizó partiendo de -50 °C. El perfil mostró un pico de reducción de paladio a 30 °C y un segundo pico a 139 °C. La Figura 8.2 muestra lo obtenido con el catalizador Pd(1,7)/SiO<sub>2</sub>. Se observa un pico a 150 °C. El perfil en este caso no fue adquirido desde temperaturas subambiente, por esa razón el pico a baja temperatura no fue observado.

En base a estos resultados, la reducción del catalizador previa a la reacción fue hecha a 300 °C.



**Figura 8.2:** TPR de Pd/SiO<sub>2</sub> y Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los perfiles de TPR obtenidos con Pd/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/C mostraron picos por debajo de 300 °C, por lo que se activaron a esa temperatura antes de cada reacción.

### 8.3.1.5 Quimisorción de CO

Las dispersiones metálicas, calculadas por quimisorción de CO y a partir de los tamaños de partícula obtenidos por TEM se muestran en la Tabla 8.2.

**Tabla 8.2:** Tamaño de partícula promedio obtenido por TEM y dispersión metálica obtenida por quimisorción de CO.

Catalizador	Tamaño partícula metálica (nm)	Dispersión teórica TEM (%)	Quimisorción de CO (%)
Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,2	27,66	16,7
Pd/SiO <sub>2</sub>	8,0	11,06	10,3
Pd/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nm	nm	4,0
Pd/C	nm	nm	30,7

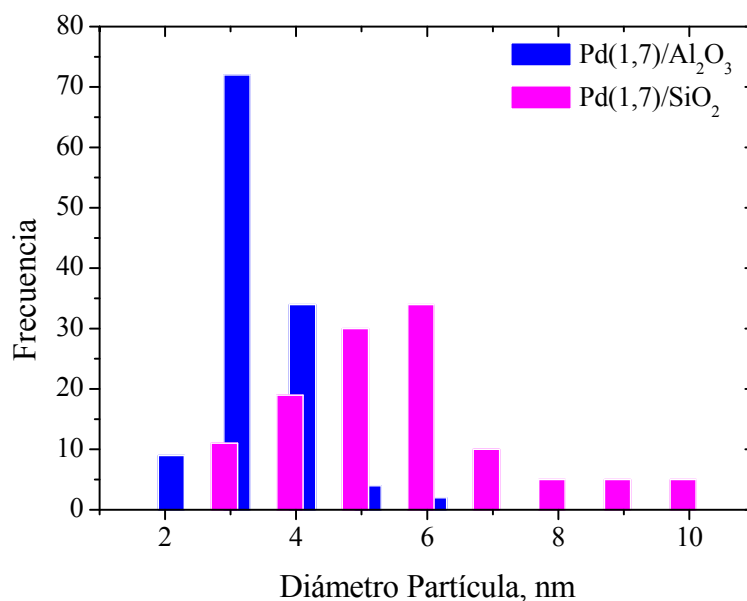
nm: no medido

El catalizador soportado en alfa alúmina presenta una baja dispersión debido a su baja superficie específica.

Como fue planteado en el Capítulo V, las partículas dispersas de paladio son más sensibles a la temperatura de reducción en hidrógeno que las de platino [15]. Es por esta razón que se obtienen dispersiones menores. Es probable que durante la activación del catalizador, la sinterización reduzca en mayor medida el área superficial del paladio y como consecuencia las partículas del mismo serán mayores que en el caso del platino. Por otro lado, la interacción metal-soporte de las partículas de paladio es menor, y por lo tanto se sinterizan más fácilmente [14]. Por este motivo, aún para soportes de gran superficie específica como  $\text{SiO}_2$  o C activado, se obtienen catalizadores con una pequeña proporción de metal expuesto.

### 8.3.1.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

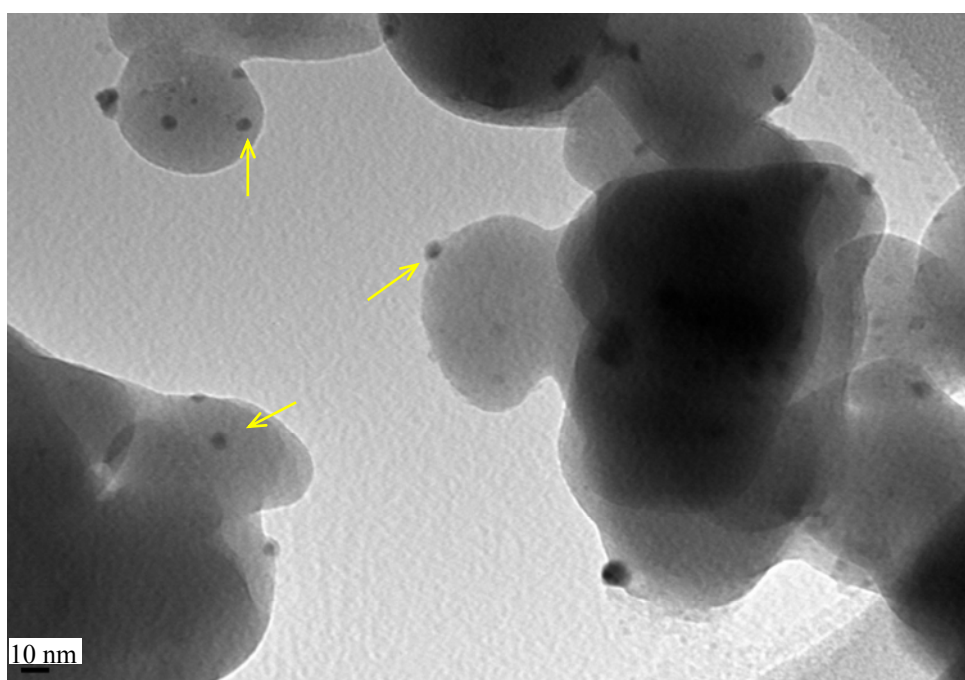
La Tabla 8.2 muestra los valores de tamaño de partícula metálica obtenidos por TEM de los catalizadores frescos de 1,7 % de paladio sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ . La Figura 8.3 muestra los histogramas obtenidos para cada caso, donde se representan las frecuencias en que aparecen diferentes valores de tamaños de partícula.



**Figura 8.3:** Histogramas obtenidos por TEM, para la distribución de tamaños de partícula en los catalizadores Pd(1,7)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y Pd(1,7)/ $\text{SiO}_2$ .

Se puede observar que el paladio tiene un rango más amplio de tamaños sobre  $\text{SiO}_2$  que sobre gamma-alúmina. Sobre este último soporte, se formaron partículas más pequeñas por mayor interacción metal-soporte y es por eso que la dispersión es mayor, como se comprobó por quimisorción de CO.

La Figura 8.4 muestra una fotografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión para  $\text{Pd}(1,7)/\text{SiO}_2$ . La correspondiente a  $\text{Pd}(1,7)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ya fue mostrada en el Capítulo V (Figura 5.2). Se puede observar que las partículas de paladio soportado en sílica son de mayor tamaño.



**Figura 8.4:** Micrografía TEM de  $\text{Pd}(1,7)/\text{SiO}_2$ .

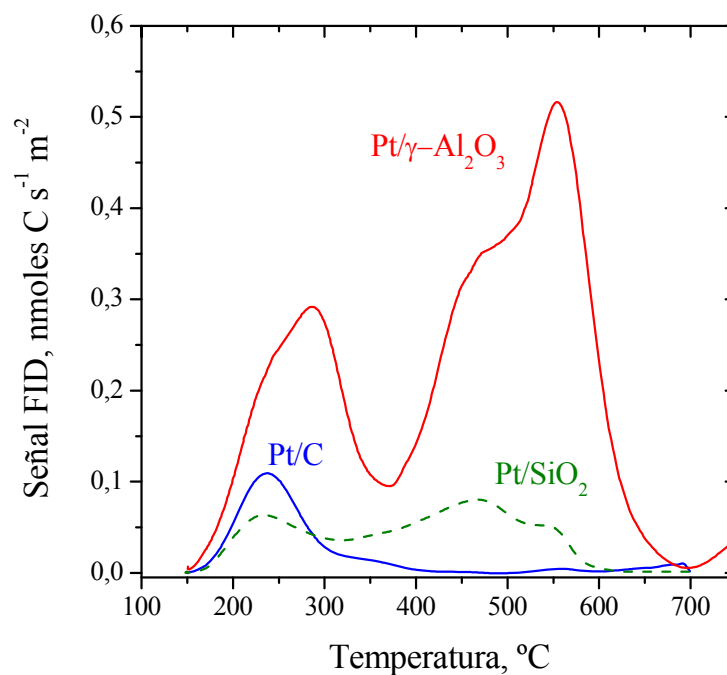
### **8.3.1.7 Desorción a temperatura programada (TPD)**

En el Capítulo V se mostró que el valor de acidez del catalizador  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenido por TPD de Piridina fue  $0,25 \text{ mmoles Py g}^{-1}$  y el de la gamma-alúmina fue  $0,08 \text{ mmoles Py g}^{-1}$ . Es decir, la impregnación de alúmina con paladio cambió el perfil de TPD de piridina considerablemente. Esto es debido a que el precursor usado en este caso fue cloruro de paladio, y este anión es un promotor de la acidez de la alúmina.



En el caso de Pd(1,0)/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el perfil de acidez es casi plano, con un valor de densidad total de sitios por debajo del valor de detección.

Los perfiles de TPD de piridina para los catalizadores de paladio comparados en este apartado se muestran en la Figura 8.5.



**Figura 8.5:** Perfil de TPD de piridina para Pd/SiO<sub>2</sub>, Pd/C y Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Tabla 8.3 resume los valores de densidad total de sitios obtenidos para los catalizadores.

**Tabla 8.3:** Acidez obtenida por TPD de piridina.

Catalizador	Acidez (mmoles Py g <sup>-1</sup> )	Acidez ( $\mu$ moles Py m <sup>-2</sup> )
Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25	1,23
Pd(1,7)/SiO <sub>2</sub>	0,07	0,18
Pd(1,0)/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,002	-
Pd(1,0)/C	0,06	0,05

### 8.3.2 Actividad Catalítica de los soportes

En el Capítulo III se mostró que no existe conversión por descomposición térmica del reactivo por debajo de 500 °C.

Se realizaron experiencias a 300 y a 500 °C utilizando alúmina pura como catalizador a los tiempos de contacto (W/F) 38 y 0,03 h.g<sub>cat</sub>.g<sub>cresol</sub><sup>-1</sup>. Estos son los valores extremos utilizados para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre este material. En todos los casos, sólo se detectó reactivo a la salida del reactor. Es decir, la conversión de m-cresol sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue cero. Sin embargo, luego de 160 min de reacción a 300 °C la cantidad de depósitos carbonosos detectada por análisis de TPO fue 5,14 % de C, con un máximo en el perfil a 490 °C.

El mismo tipo de experimento se realizó con  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y C activado, sin impregnar utilizando tiempos de contacto de 0,37 y 11 h.g<sub>cat</sub>.g<sub>cresol</sub><sup>-1</sup>. En estos casos, también se observó solo cresol a la salida del reactor.

También se realizaron experiencias a 300 y a 500 °C utilizando sílice como catalizador, a dos tiempos de contacto (W/F): 170 y 0,1 h.g<sub>cat</sub>.g<sub>cresol</sub><sup>-1</sup>. La conversión de m-cresol fue cero. Sin embargo, la cantidad de depósitos carbonosos detectada por análisis de TPO fue 2,5 a 3 veces superior al depositado sobre Pd(1,7)/SiO<sub>2</sub> bajo las mismas condiciones de reacción, con un máximo en el perfil a 550 °C. Como se discutió en los Capítulos III y IV, esto demuestra la importancia de la función metálica tanto en el cambio en las velocidades relativas de las reacciones involucradas en este sistema, como en el mecanismo de formación de coque. Evidentemente, la presencia de la función metálica y el *spillover* del hidrógeno, mejoran considerablemente la estabilidad del catalizador.

Ninguno de los soportes utilizados en este capítulo mostró actividad en las condiciones ensayadas.

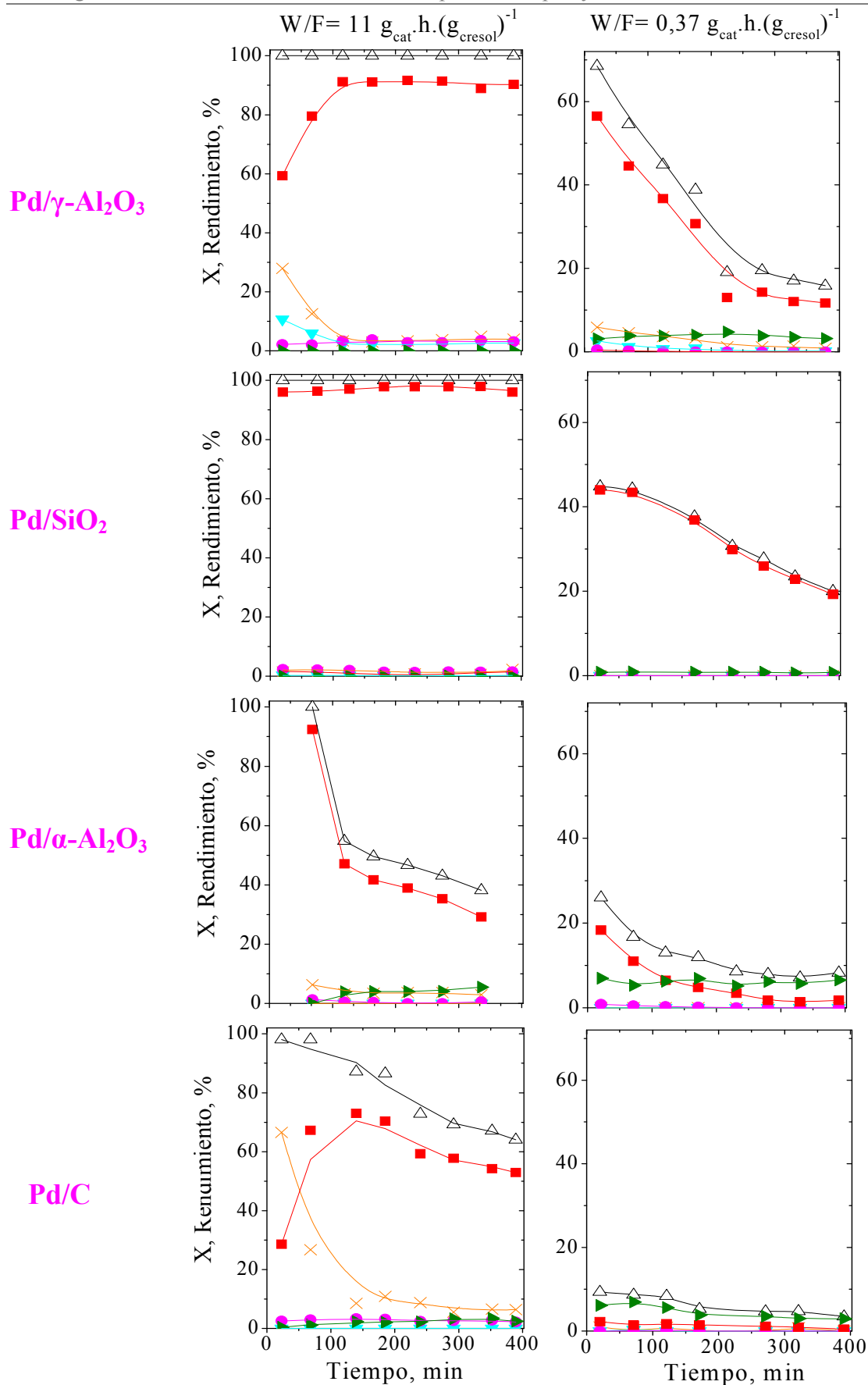
### 8.3.3 Actividad Catalítica de los catalizadores de paladio

La Figura 8.6 muestra los resultados de conversión y rendimientos de productos en función del tiempo en flujo, para dos valores distintos de tiempo de contacto (W/F) para los cuatro catalizadores de paladio.

Estos valores fueron 11 y 0,4  $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{cresol}}^{-1}$ . Los productos de reacción observados en todos los casos fueron tolueno, benceno, metilciclohexano e hidrocarburos livianos. Sólo en condiciones de alta desactivación se observó fenol. El tolueno se forma por desoxigenación de m-cresol, y el benceno por hidrocraqueo del tolueno o bien por desoxigenación de fenol. Esto último fue comprobado al alimentar el sistema con fenol utilizando Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador. Estos resultados fueron mostrados en el Capítulo V. La producción de metilciclohexano en todos los casos es menor que la observada con catalizadores de platino.

A W/F=11  $\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{cresol}}^{-1}$  para Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observan productos livianos y benceno en los primeros 70 min de reacción, que se forman cuando la cantidad de sitios tanto metálicos como ácidos es alta. Como se ha visto en capítulos anteriores, la desoxigenación de m-cresol a tolueno es mucho más rápida que la demetilación a fenol. Sin embargo, cuando existe gran cantidad de sitios esta última reacción ocurre, seguida de una rápida desoxigenación a benceno. Por otro lado, en presencia de alta densidad de sitios ácidos, se favorecen las reacciones de craqueo. Ambos productos, el benceno y los livianos, son secundarios, generados a través de una secuencia de reacciones. Es por eso que en condiciones de alta cantidad de catalizador, se observan cantidades apreciables de estos productos secundarios.

Al producirse la desactivación del catalizador, disminuye la cantidad de sitios activos disponibles para la reacción, y por tanto los rendimientos a benceno y livianos disminuyen, y la selectividad hacia el producto primario tolueno, aumenta. Cuando la desactivación es muy alta, o las condiciones de reacción son muy severas, aparece otro producto primario, que es el fenol.



**Figura 8.6:** Resultados de conversión de m-cresol y rendimientos de productos en función del tiempo de reacción para los distintos soportes utilizados.  $T_{\text{reacción}}: 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2/\text{cresol}=510$ . Los símbolos representan la conversión de cresol (▲), rendimiento de tolueno (■), metano (◆), benceno (▼), fenol (►), metilciclohexano (●).

Se puede observar que el catalizador Pd/SiO<sub>2</sub> es más selectivo hacia tolueno, aunque menos activo que el soportado sobre gamma-alúmina. No se forman ni benceno ni fenol en las condiciones ensayadas. La dispersión metálica de este catalizador es menor que para el catalizador Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a pesar de tener un alto valor de superficie específica. Por otro lado, presenta menor acidez total. Las relaciones de sitios metálicos-sitios ácidos para los catalizadores estudiados se muestran en la Tabla 8.4.

**Tabla 8.4:** Relación sitios metálicos sitios ácidos como (moles Pd/moles de Py adsorbida)

Catalizador	Relación sitios metálicos-sitios ácidos
Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22
Pd(1,7)/SiO <sub>2</sub>	0,31
Pd(1,0)/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,54
Pd(1,0)/C	0,65

La relación sitios metálicos-sitios ácidos de Pd(1,7)/SiO<sub>2</sub> es similar a la de Pd(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, el primero presenta menor cantidad de sitios activos, lo que conduce a una menor actividad. De todas formas, es importante resaltar que el Pd/SiO<sub>2</sub> muestra una selectividad muy alta a tolueno. Esto significa que la acidez de la sílice es la adecuada para generar la deshidratación, y no producir compuestos livianos por craqueo de productos condensados.

Por otro lado, el tamaño de las partículas metálicas sobre sílice es mucho mayor que el obtenido con gamma-alúmina. Recordemos que la etapa de hidrogenación parcial del anillo aromático es el primer paso necesario, y controlante, en la desoxigenación de cresol a tolueno y de fenol a benceno. Churin y col. [21] estudiaron la hidrogenación de tolueno en fase líquida a 110 °C en flujo continuo con catalizadores bifuncionales de paladio y platino sobre alúmina y zeolitas. Explicaron que para un dado metal y soporte, existe una correlación directa entre la actividad hidrogenante y el número de átomos metálicos accesibles. Es decir, cuanto mayor es el tamaño de partícula o menor la dispersión metálica, menor es la capacidad hidrogenante del metal.

En el Capítulo VI, se mostró que la selectividad a tolueno es levemente inferior en el catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> en comparación con los catalizadores soportados sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este caso la relación sitios metálicos-sitios ácidos era menor que para el platino soportado sobre gamma-alúmina.

En el caso del paladio esta relación es mayor para Pd/SiO<sub>2</sub> que para Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como se explicó en el Capítulo III, cuando se analizó la influencia de las distintas cargas de metal, cuando la relación metal-soporte es alta se ven favorecidas las reacciones de desoxigenación, que dan mayor selectividad hacia tolueno. Es por eso, que Pd/SiO<sub>2</sub> es más selectivo a tolueno que Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sin embargo, el catalizador Pd/SiO<sub>2</sub> es menos estable que el catalizador Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La desactivación catalítica se debe, principalmente a la deposición de compuestos carbonosos.

En el Capítulo VI, por TPD e IR de piridina se determinó que la sílice utilizada presenta mayoritariamente sitios Brønsted débiles, a diferencia de la alúmina que presenta principalmente sitios Lewis, y de mayor fuerza. Por este motivo, el catalizador soportado en la alúmina era más estable, por tener actividad suficiente para craquear los compuestos condensados, precursores de coque. Es importante también tener en cuenta, que se ha considerado que los sitios ácidos de tipo Brønsted son más activos para generar depósitos carbonosos.

La Tabla 8.5 muestra los porcentajes de depósito carbonoso formados en los catalizadores usados en reacción. Los porcentajes de depósitos carbonosos determinados para Pd/SiO<sub>2</sub> y Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron de 6,28 y 5,00 %, respectivamente (Tabla 8.4). Por lo tanto, el catalizador que mostró menor actividad fue el que formó mayor porcentaje de depósito carbonoso. Para bajas cantidades de catalizador cargadas en el reactor, es decir bajos valores de W/F, se dispone de menor cantidad de paladio expuesto así como de sitios ácidos, lo que se manifiesta como una menor conversión. Este efecto es más notable para el Pd/SiO<sub>2</sub>, debido a la menor dispersión y acidez del mismo.

Evidentemente, en el caso de Pd/SiO<sub>2</sub> existe una relación metal-ácido que maximiza la selectividad a tolueno.

Para un mismo nivel de conversión, los catalizadores Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con W/F=0,37 h, 120 min de reacción y Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con W/F=11,7 h y 170 min de reacción) muestran una distribución de productos similar.

La menor conversión del Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para un mismo valor de W/F se debe a los menores valores de superficie específica y dispersión metálica, como se indicó en la Tabla 8.1. La relación sitios metálicos/sitios ácidos en este caso es 6 veces mayor que en el caso de Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El porcentaje de depósitos carbonosos en este catalizador es mayor que para Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en igual condiciones (Tabla 8.5). De acuerdo a los análisis y discusiones realizadas en capítulos anteriores, al no existir la función ácida no se produce la deshidratación del fenol, y por tanto, al existir mayor concentración de oxigenados en la fase gas, se produce mayor deposición de coque.

**Tabla 8.5:** Porcentajes de residuos carbonosos depositados luego de los ensayos de actividad.

Catalizador	%C	%C
	(W/F = 11,0)	(W/F = 0,37)
Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,77	5,00
Pd/SiO <sub>2</sub>	1,35	6,28
Pd/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,01	7,72
Pd/C	-	-

Por último, el catalizador Pd/C resultó tener un nivel de actividad intermedio entre Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con similar distribución de productos. Los valores de superficie específica y dispersión para el catalizador Pd/C son mayores que para el catalizador Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y menores que para el catalizador Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tabla 8.1). Es por eso que el nivel de conversión del catalizador Pd/C es mayor que el del catalizador Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y menor que el del catalizador Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En todos los casos se observa que, al avanzar la reacción, los rendimientos a hidrocarburos livianos disminuyen. En principio, esto podría estar indicando la más rápida desactivación de la función ácida que controla el hidrocrqueo. Es interesante

notar también que se produjo menor cantidad de metilciclohexano que en el caso del platino. Esto es debido a la menor capacidad hidrogenante del paladio.

#### **8.4 CONCLUSIONES. CATALIZADORES DE PALADIO**

Los catalizadores de paladio soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> resultaron más activos que al usarse C o  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soportes. Los productos desoxigenados más importantes fueron tolueno y benceno.

Para este tipo de reacciones de desoxigenación, es conveniente que el catalizador posea ambos tipos de sitios, metálicos y ácidos. Se observó que la cupla metal-soporte juega un rol fundamental, ya sea porque determina la dispersión y el tamaño de la partícula metálica, o por la relación de sitios metálicos a sitios ácidos que se genera en cada caso. Los resultados apoyan las discusiones realizadas en detalle en el Capítulo III, en el cual se concluyó que evidentemente existe una dependencia fuerte entre dicha relación y el rendimiento hacia el producto deseado.

Como se explicitó más arriba, este conjunto de experiencias tuvo carácter exploratorio, con el fin de evaluar diferentes soportes para el paladio. Este conjunto de resultados, de características preliminares permitió obtener conclusiones que apoyan los mecanismos ya propuestos en capítulos anteriores, y su relación con las características fisicoquímicas de los catalizadores. No obstante, en esta línea quedan pendientes cuestiones como la caracterización más completa de la acidez.



## 8.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN. CATALIZADORES DE HIERRO Y NÍQUEL

### 8.5.1 Caracterización

#### 8.5.1.2 Superficie específica y volumen de poro

La Tabla 8.6 muestra los resultados de área BET y diámetro de poro obtenidos mediante experiencias de fisisorción de N<sub>2</sub> sobre los catalizadores de níquel y hierro estudiados.

**Tabla 8.6:** Área superficial específica y diámetro de poro de distintos catalizadores de níquel y hierro.

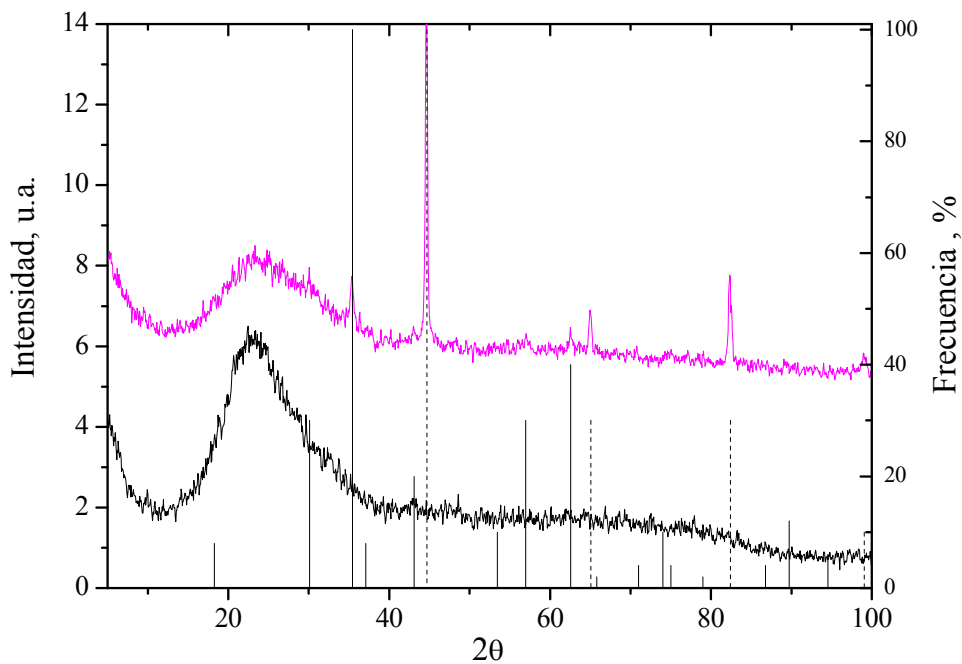
Catalizador	Área BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Diámetro medio de poro (Å)
Ni(1,7)/SiO <sub>2</sub>	450	26,5
Fe(15)/ SiO <sub>2</sub>	425	25,8

Los valores de diámetros medio de poro obtenidos para 1,7 % de níquel son similares a los obtenidos con paladio. En el caso del catalizador de 15 % de hierro, tanto la superficie como el diámetro del poro disminuyen debido a la gran carga de metal.

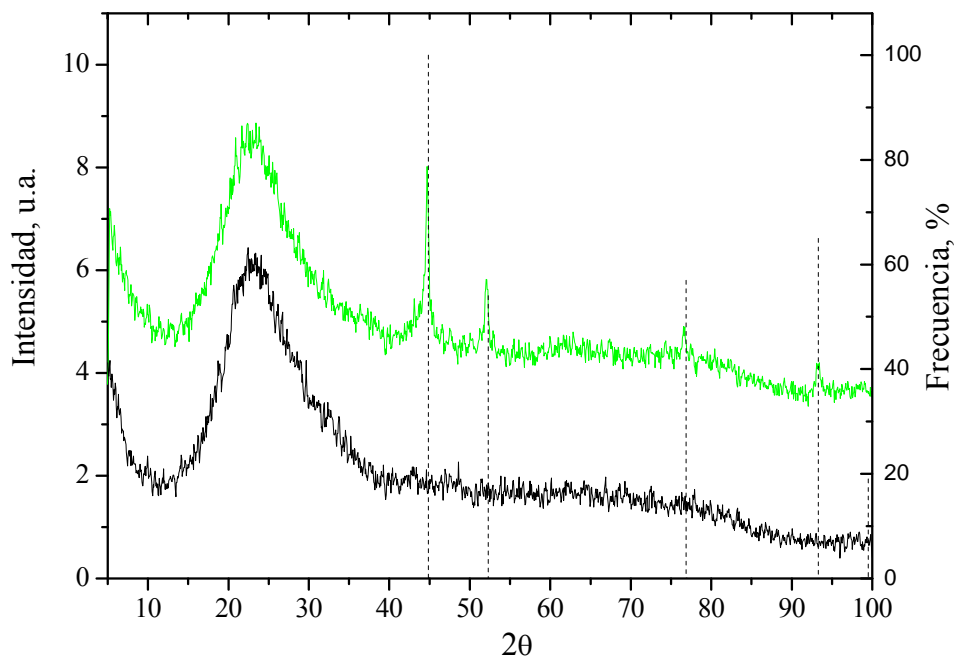
#### 8.5.1.3 Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 8.7 muestra los difractogramas de rayos X correspondientes a la SiO<sub>2</sub> pura, y al Fe(15)/SiO<sub>2</sub>. Se muestran las señales características de Fe (JCPDS ICDD 6-696), y de óxido de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetita (JCPDS ICDD 19-629). No se observan señales de otro tipo de óxidos como FeO o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Figura 8.8 muestra los difractogramas de rayos X que corresponden a la SiO<sub>2</sub> pura y Ni(1,7)/SiO<sub>2</sub>, con las señales típicas de níquel (JCPDS-ICDD 3-1051).



**Figura 8.7:** XRD de  $\text{SiO}_2$  (negro),  $\text{Fe(15)/SiO}_2$  (color) con las señales características de hierro (líneas de trazos).  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetita (líneas continuas).



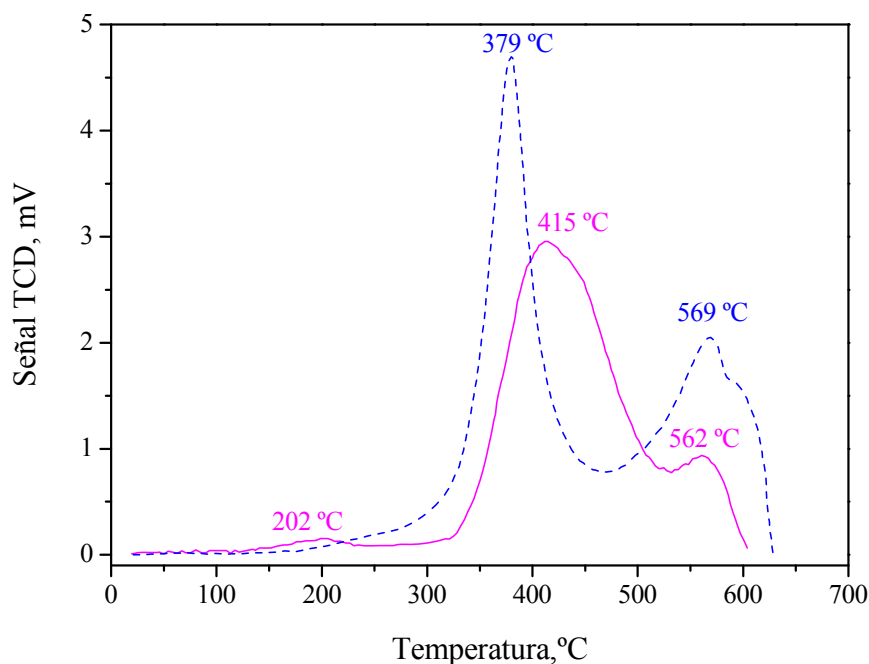
**Figura 8.8:** XRD de  $\text{SiO}_2$  (negro),  $\text{Ni(1,7)/SiO}_2$  (color) con las señales características de níquel (líneas de trazos).

En ambos casos, se observaron señales correspondientes a los cristales de metal, hierro y níquel respectivamente. A través de la ecuación de Scherrer, se obtuvieron los tamaños de cristal en cada caso.

Se calculó un tamaño medio de cristal de 17 nm con el pico máximo a 44,87° para Ni(1,7)/SiO<sub>2</sub>, y de 26 nm con el pico máximo de 44,71° para Fe(15)/SiO<sub>2</sub>.

#### 8.5.1.4 Reducción a temperatura programada

El perfil de TPR de Ni(1,7)/SiO<sub>2</sub> se presenta en la Figura 8.9. La reducción se produce en tres etapas, relacionadas respectivamente con tres picos que se observan en el perfil. El primero a 202 °C, el segundo a 415 °C y un tercero como hombro del segundo, a 562 °C. En base a estos resultados y a los reportados en la literatura [12, 22], este catalizador se redujo a 500 °C antes de ser usado en reacción. El perfil de Fe(15)/SiO<sub>2</sub> presenta dos picos, uno a 379 °C y el segundo a 573 °C, por lo que este catalizador también se redujo a 500 °C, en forma similar a usado en otros trabajos [4].



**Figura 8.9:** TPR de Ni(1,7)/SiO<sub>2</sub> (línea continua) y Fe(15)/SiO<sub>2</sub> (línea de trazos)

## 8.5.2 Actividad catalítica

### 8.5.2.2 Efecto del tiempo de contacto

La Figura 8.10 muestra el rendimiento a diferentes productos de la reacción de desoxigenación de cresol con 1,7 % de níquel sobre sílice en función del tiempo de contacto (W/F), obtenidos a los 20 min de reacción (primera muestra). Estos datos fueron obtenidos en experimentos independientes a 250 °C y relación molar H<sub>2</sub>/cresol igual a 510.

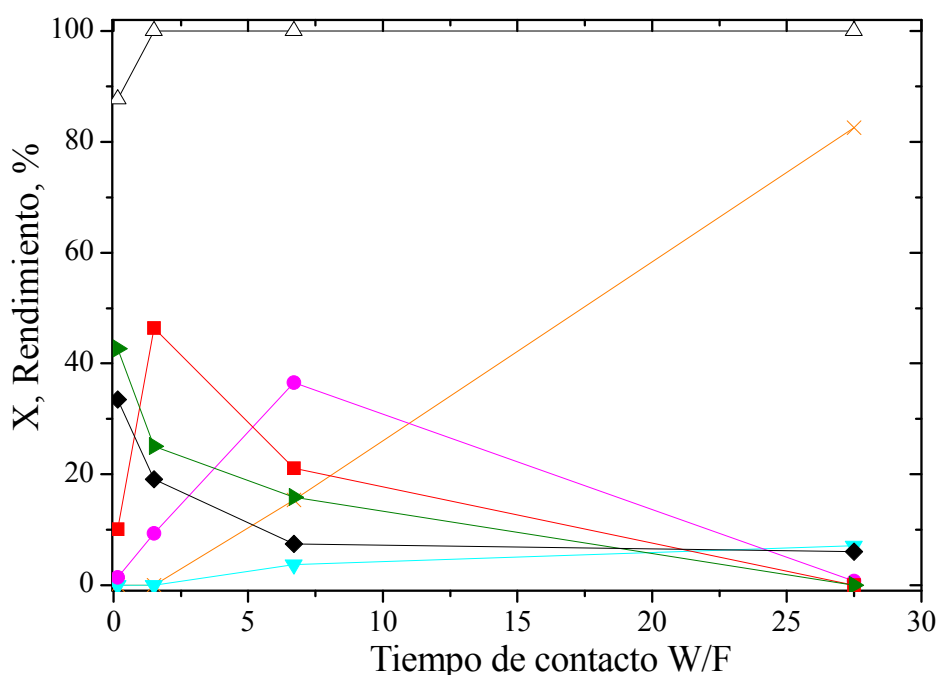
Existen dos caminos principales de reacción. Por un lado, la hidrogenólisis del enlace C-C del grupo metilo del m-cresol para formar fenol (reacción catalizada principalmente por sitios metálicos), con eventual transformación a benceno por desoxigenación. Este camino requiere tanto de la función metálica como la ácida. Por otro lado, la desoxigenación de m-cresol a tolueno, con eventual hidrogenación completa del anillo para dar metilciclohexano. Otros caminos de reacción involucran la ruptura del anillo, y el craqueo de productos condensados para dar hidrocarburos livianos.

En la Figura 8.10 puede verse que para todos los tiempos de contacto ensayados con Ni/SiO<sub>2</sub> se obtuvo tolueno, benceno y metilciclohexano como productos desoxigenados. El rendimiento a tolueno muestra un máximo en función del tiempo de contacto, indicando que se trata de un producto primario. A altos tiempos de contacto, el tolueno se transforma en metilciclohexano e hidrocarburos livianos. El metilciclohexano, producto secundario, también posee un máximo y luego disminuye a expensas de la producción de hidrocarburos livianos, formados por craqueo de las moléculas aromáticas. Para el mayor valor de tiempo de contacto usado, sólo aparece una gran proporción de livianos y benceno.

Es interesante el comportamiento a muy bajos tiempos de contacto. El producto principal en esta condición es el fenol, lo que indica que también es un producto primario. Es decir que la etapa de hidrogenólisis del grupo metilo ocurre a mayor velocidad que la hidrogenólisis del grupo OH. Esta es una diferencia importante respecto de lo observado con platino.

Para valores intermedios de W/F, se ven favorecidas las reacciones de desoxigenación e hidrogenación y por eso se observa tolueno, metilciclohexano y benceno. Cuando el W/F es muy alto se ven favorecidas las reacciones de craqueo y por ello se observa gran cantidad de hidrocarburos livianos.

Para todos los W/F usados se observa formación de compuestos pesados. Es evidente que la capacidad desoxigenante del níquel es menor y la de craqueo mayor que para los catalizadores de paladio y platino estudiados.

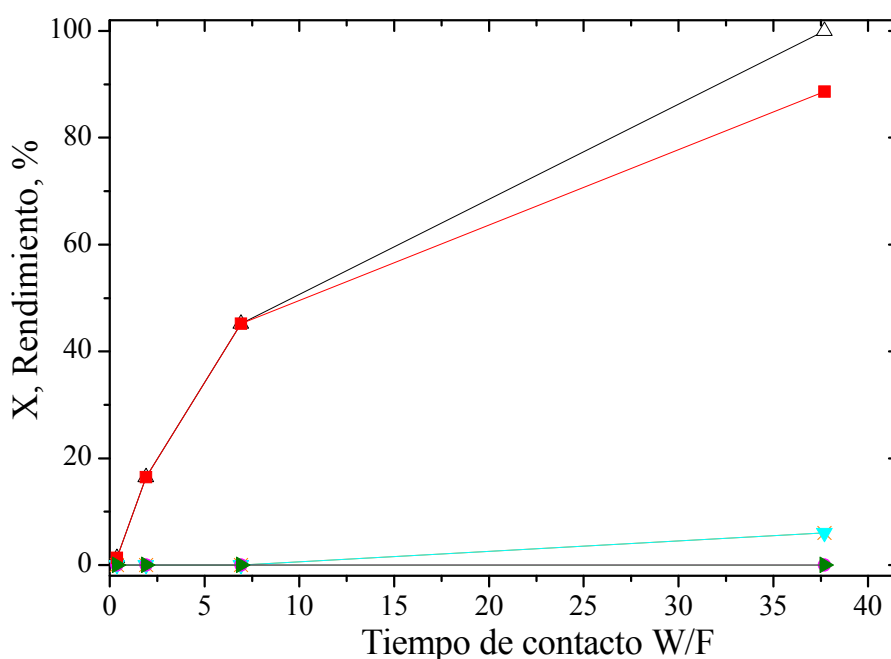


**Figura 8.10:** Resultados de conversión de m-cresol y rendimientos de productos en función del tiempo de contacto (W/F). Ni(1,7)/SiO<sub>2</sub>. T<sub>reacción</sub>=250 °C, H<sub>2</sub>/cresol=510. Referencia: Conversión de cresol (△), rendimiento de tolueno (■), livianos (x), benceno (▼), fenol (▴), metilciclohexano (●), pesados (◆).

Zhao y Lercher [23] trabajaron en la desoxigenación de un bio-oil real, donde los componentes mayoritarios fueron furanos, aldehídos, cetonas y compuestos aromáticos fenólicos de C7-C9. Obtuvieron un gran porcentaje de compuestos desoxigenados, utilizando un catalizador bifuncional Ni/HZSM-5 en fase acuosa a 50 bar de H<sub>2</sub> y 250 °C. Sin embargo, la mayoría de estos productos fueron cicloalcanos e incluso existió cierto porcentaje de parafinas (livianos) obtenidos por hidrogenación y craqueo.

Por otro lado, Keane [2] estudió la desoxigenación de benzalhedido y toluenalhedido a presión atmosférica en fase gas utilizando catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub>. Encontró que entre 150 y 300 °C y W/F bajos, entre 0,21 y 0,64 g<sub>cat</sub>·h·g<sub>cresol</sub><sup>-1</sup> se favorece la formación de alcohol bencílico, tolueno y benceno, y no existe hidrogenación del anillo aromático. En nuestro caso, para ese rango de W/F se encontró que la hidrogenación se minimiza, observándose un máximo para la producción de tolueno.

La Figura 8.11 muestra la conversión y rendimientos de los productos de la reacción de desoxigenación de m-cresol en función del tiempo de contacto (W/F), utilizando Fe(15)/SiO<sub>2</sub>. Estos datos fueron obtenidos a los 20 min de reacción (primera muestra) en experimentos independientes a 300 °C y relación molar H<sub>2</sub>/cresol igual a 510.



**Figura 8.11:** Resultados de conversión y rendimientos de productos en función del tiempo de contacto (W/F) para Fe(15)/SiO<sub>2</sub>. T<sub>reacción</sub> = 300 °C. H<sub>2</sub>/cresol: 510. Referencia: Conversión de cresol (△), rendimiento de tolueno (■), metano (x), benceno (▼), fenol (►), metilciclohexano (●).

Este catalizador presenta gran selectividad hacia tolueno en las condiciones usadas en este trabajo. A bajos tiempos de contacto se produce exclusivamente la desoxigenación de m-cresol a tolueno, aún para valores de conversión menores al 100 %. Es decir, aún en condiciones severas de reacción su selectividad se mantiene.

Solo para el mayor tiempo de contacto,  $W/F=37$  h se observó benceno, como producto secundario.

La estabilidad de  $Fe/SiO_2$  es menor que la de los catalizadores de platino, paladio y níquel sobre sílice, como se verá más adelante al analizar los depósitos carbonosos en el catalizador usado y la conversión en función del tiempo de reacción (Figura 8.16).

Recordemos que se ha propuesto que la desoxigenación de m-cresol a tolueno, implica varios pasos: hidrogenación parcial del anillo aromático sobre los sitios metálicos, deshidratación sobre los sitios del soporte para eliminar el oxígeno como agua, y por último deshidrogenación del anillo [24].

Como se ha mencionado en la introducción de este capítulo, los metales de transición (Fe, Co, Ni) y los metales nobles son conocidos por catalizar reacciones de hidrogenación, e incluso algunos de ellos son capaces de hidrogenar completamente el anillo aromático en el rango de temperaturas de 200 a 400 °C [5, 6]. Esto conlleva la formación de metilciclohexano y eventual producción de compuestos livianos por apertura y ruptura del anillo.

En cuanto a la capacidad hidrogenante del hierro, Emmett y Skau [5] detectaron muy baja actividad para la hidrogenación de benceno entre 200 y 400 °C. Estos autores encontraron que la velocidad de hidrogenación sobre sitios de hierro es hasta 10 veces menor que aquella que se da sobre otros metales del grupo VIII. Por otro lado, Yoon y Vannice [6] observaron el mismo comportamiento para hidrogenación de benceno en catalizadores de hierro sobre distintos soportes, entre ellos sílice, al comparar los valores con lo obtenido con otros metales de transición (Ni, Co) o metales preciosos.

Al utilizar  $Fe/SiO_2$  para estudiar la reacción de desoxigenación de guaiacol, Olcese y col. [4] observaron menor producción de compuestos hidrogenados y menor cantidad de metano en comparación con catalizadores de Co.

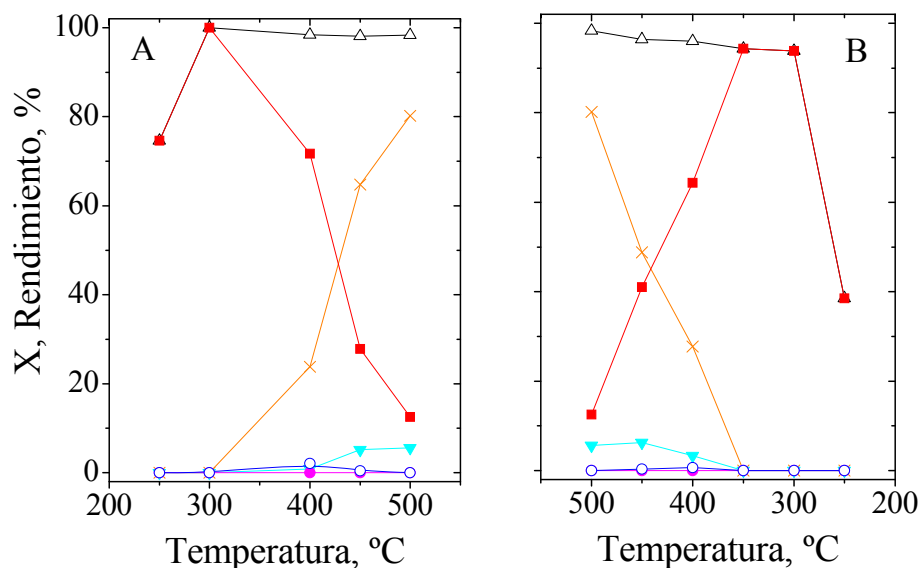
Es decir, la hidrogenación debe ser suave con el fin de favorecer la conversión de m-cresol a tolueno sin que éste último se hidrogene completamente. El catalizador debe actuar selectivamente hacia la hidrogenólisis del enlace C-O de la función metoxi

o hidroxilo, o sea, debe ser capaz de activar el hidrógeno molecular y el enlace O-C<sub>aromático</sub>.

En este sentido, el hierro por su baja capacidad de hidrogenación, representa una buena solución de compromiso entre la actividad y la selectividad. Permite, en el caso de la desoxigenación de cresol, obtener tolueno, sin que este se transforme en productos totalmente hidrogenados como metilciclohexano y consecuentemente productos livianos. La reacción de m-cresol a fenol y de este a benceno, sólo se ve favorecida en condiciones de alto W/F, donde existe exceso de catalizador.

### 8.5.2.3 Efecto de la temperatura de reacción

Se analizaron los niveles de conversión y rendimiento de productos a diferentes temperaturas utilizando Fe(15)/SiO<sub>2</sub>. En la Figura 8.12, se muestran los resultados obtenidos al aumentar la temperatura de reacción (A) y al disminuirla (B).



**Figura 8.12:** Efecto de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos en presencia de Fe(15)/SiO<sub>2</sub> W/F=37 h, H<sub>2</sub>/cresol=510. (A) Camino ascendente de temperatura, (B) Camino descendente. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (×), benceno (▼), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (▶), xilenos (○).

Los rendimientos obtenidos a cada temperatura no fueron iguales en los caminos ascendente y descendente, lo que indica que hubo desactivación. Claramente pueden



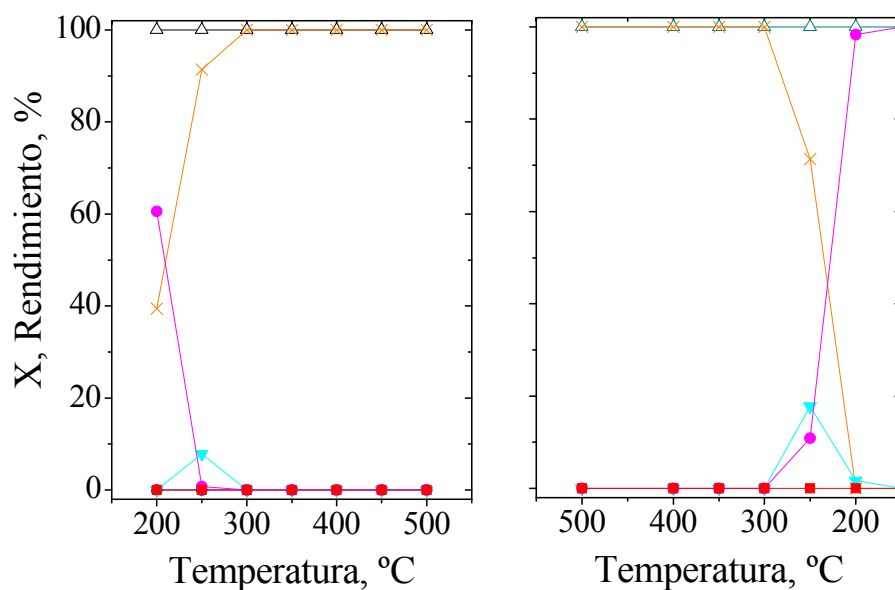
distinguirse tres rangos de temperatura. En el intervalo de temperatura inferior (por debajo de 300°C) el único producto es tolueno. No obstante, la conversión de m-cresol es menor al 100 %. En el rango de temperatura intermedia (alrededor de 300°C) la selectividad hacia tolueno se mantiene pero en este caso la conversión es del 100 %. En el rango de temperatura más alto (por encima de 350°C) se observan hidrocarburos livianos y benceno como principales productos de reacción.

Si los productos livianos fueran exclusivamente metano, proveniente de la desmetilación del tolueno o m-cresol, su rendimiento debería ser similar al rendimiento de benceno+fenol. Sin embargo, como los productos livianos observados también se forman por el hidrocraqueo de productos de condensación de cresol, por ruptura del anillo aromático, esto conduce a un rendimiento de livianos superior al rendimiento de benceno+fenol al aumentar la temperatura.

De igual manera, se determinaron los niveles de conversión y rendimiento de productos a diferentes temperaturas utilizando Ni(1,7)/SiO<sub>2</sub>. En la Figura 8.13, se muestran los resultados obtenidos en el camino ascendente (A) y descendente (B) de temperatura. Se observa claramente que el catalizador se desactiva durante esta secuencia. En el intervalo de temperatura inferior (por debajo de 250 °C), el producto principal es metilciclohexano, es decir que está favorecida principalmente la reacción de hidrogenación. En el rango intermedio de temperatura (alrededor de 250 °C) se favorecen las reacciones de desoxigenación y se maximiza la selectividad a benceno. En el rango de temperatura más alto (por encima de 300 °C) se observan hidrocarburos livianos como únicos productos de reacción.

Es importante destacar que la desactivación lleva a un aumento en la selectividad hacia benceno, y una disminución hacia hidrocarburos ligeros (comparar las Figuras 8.13 A y B) de manera similar a lo que ocurre sobre Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se mostró en el Capítulo III.

Por las condiciones utilizadas en este experimento, alto W/F, no se observa formación de tolueno.



**Figura 8.13:** Efecto de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos en presencia de Ni(1,7)/SiO<sub>2</sub> W/F=37 h, H<sub>2</sub>/cresol=510. (A) Camino ascendente de temperatura, (B) Camino descendente. Referencias: Conversión de m-cresol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (×), benceno (▽), metilciclohexano (●), tolueno (■), fenol (▶), xilenos (○).

Se puede concluir que la desoxigenación de cresol se logra con alta selectividad a presión atmosférica sobre Fe(15)/SiO<sub>2</sub>, mientras que el catalizador de Ni(1,7)/SiO<sub>2</sub> presenta muy baja producción de compuestos desoxigenados.

#### 8.5.2.4 Depósitos carbonosos

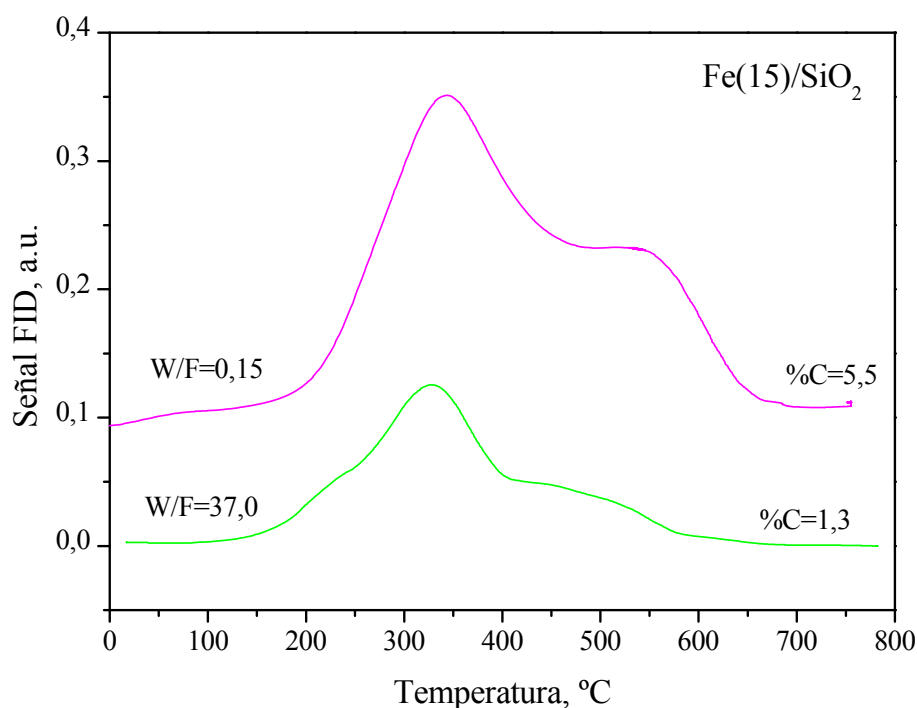
Los depósitos de coque se determinaron por análisis de TPO de los catalizadores Ni(1,7)/SiO<sub>2</sub> y Fe(15)/SiO<sub>2</sub> agotados.

En el caso del Fe(15)/SiO<sub>2</sub> se observaron dos máximos en todos los perfiles, alrededor de 332 y 505 °C (Figura 8.14).

El primer pico no es tan marcado como el observado en los catalizadores de platino soportado.

Olcese y col. [4] realizaron el mismo estudio sobre Fe/SiO<sub>2</sub> y observaron 3 picos en los perfiles de TPO: uno principal a 370 °C, otro a 468 °C y finalmente uno a 651 °C. Ellos asignaron estos picos a diferentes especies de coque depositado, incluyendo pre-

cursores de coque adsorbidos, coque amorfo y carburo de hierro. Este último máximo no fue observado en nuestro caso.

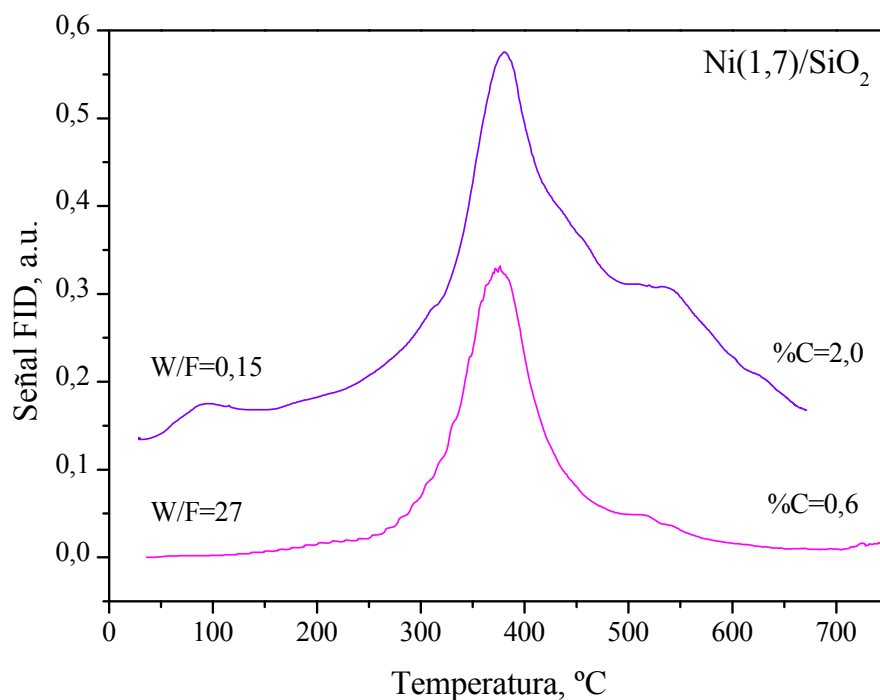


**Figura 8.14:** Perfiles de TPO para Fe(15)/SiO<sub>2</sub> obtenidos luego de 180 min de reacción a 300 °C, H<sub>2</sub>/cresol=510.

En el caso del Ni/SiO<sub>2</sub> en todos los perfiles se observó un máximo principal alrededor de 378 °C y un hombro a 520 °C (Figura 8.15). El primer pico es bien agudo, como se observó en los catalizadores de platino y paladio soportado.

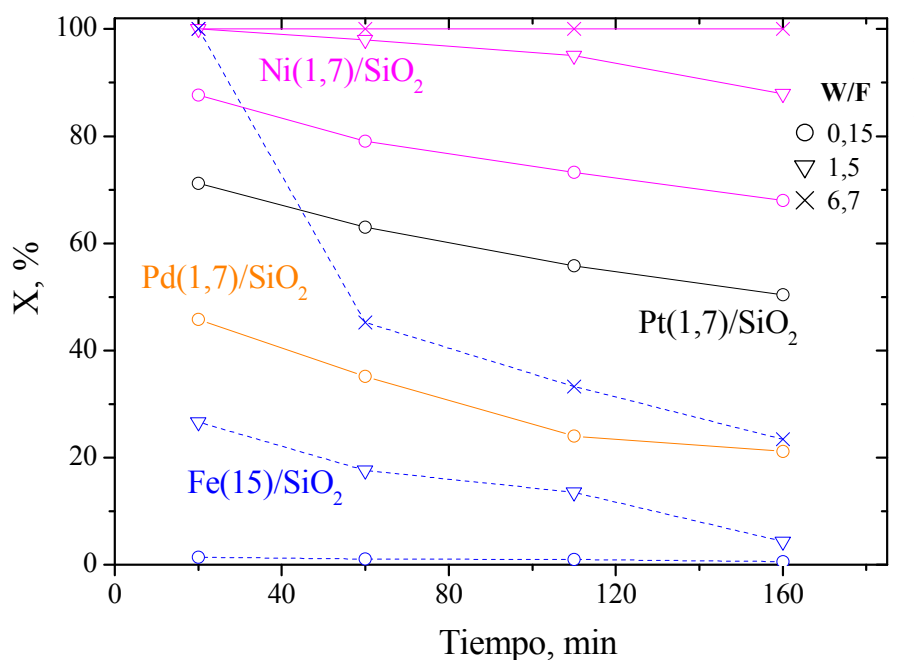
Wrammerfors y Andersson [25] hallaron similares resultados en el estudio de caracterización de depósitos carbonosos sobre Ni(24)/SiO<sub>2</sub> a través del análisis de TPO. Observaron un pico esbelto a 350 °C y un hombro a 505 °C. Estos autores coinciden con el significado de cada señal y demostraron que los compuestos que queman a menor temperatura, sobre el metal, son más hidrogenados que aquellos que lo hacen sobre el soporte a mayor temperatura. Por otro lado, Li y col. [26] encontraron el mismo tipo de perfiles, con máximos en 300 y 517 °C, cuando realizaron el estudio de desactivación de catalizadores Ni-P/SiO<sub>2</sub> [26].

Los depósitos carbonosos son menores en este caso que en el catalizador de hierro, como consecuencia de la mayor capacidad hidrogenante del catalizador de níquel.



**Figura 8.15:** Perfiles de TPO para Ni(1,7)/SiO<sub>2</sub> obtenidos luego de 180 min de reacción a 250 °C, H<sub>2</sub>/cresol=510.

Estos resultados se encuentran en concordancia con la estabilidad de los catalizadores. En la Figura 8.16 se muestra la conversión de m-cresol en función del tiempo de reacción para tres tiempos de contacto (0,15; 1,5 y 6,7) cuando se utilizan los catalizadores Ni/SiO<sub>2</sub> y Fe/SiO<sub>2</sub>.



**Figura 8.16:** Conversión en función del tiempo de reacción para níquel, hierro, paladio y platino sobre sílice.

Se ve que la estabilidad de Ni/SiO<sub>2</sub> es mejor que los catalizadores de paladio y platino aunque ya se vio que su selectividad a tolueno es menor. Por el contrario, el Fe/SiO<sub>2</sub> es mucho menos estable pero muy selectivo a tolueno.

## 8.6 CONCLUSIONES. CATALIZADORES DE HIERRO Y NÍQUEL

Los ensayos realizados con el catalizador Ni(1,7)/SiO<sub>2</sub> mostraron que es más activo en reacciones de hidrocraqueo y menos selectivo hacia tolueno, que los catalizadores de paladio y platino.

El catalizador Fe(15)/SiO<sub>2</sub> es menos activo que los catalizadores de paladio o platino sobre sílice estudiados en otros capítulos. Al poseer menor capacidad hidrogenante y craqueante, es muy selectivo hacia tolueno. Estas mismas propiedades hacen que sea menos efectivo en la eliminación de depósitos carbonosos, siendo esta la principal causa de desactivación de este catalizador. Representa una buena solución de compromiso entre la actividad y la selectividad. Permite, en el caso de la desoxigenación de cresol, obtener tolueno, sin que este se transforme en productos totalmente hidrogenados como metilciclohexano y consecuentemente productos livianos. La carga de metal de hierro es casi 9 veces mayor que la del platino o paladio, sin embargo su costo es significativamente menor.

Los catalizadores estudiados en este apartado, Ni(1,7)/SiO<sub>2</sub> y Fe(15)/SiO<sub>2</sub>, fueron activos en la desoxigenación de m-cresol a presión atmosférica. Estos resultados son muy importantes ya que permiten sustituir metales nobles que cuestan más de 100 o 1000 veces en comparación con otros metales como hierro, níquel, cobalto o cobre. El alto precio está, obviamente, conectado a la baja abundancia de estos metales, y los altos costos en los procesos industriales para su recuperación y reciclado. Es importante destacar que algunos usos a gran escala como el almacenamiento y conversión de energía siendo considerados actualmente, se requerirán grandes cantidades de metales preciosos. En el transporte automotor, por ejemplo, la conversión a una tecnología enteramente basada en pilas de combustible que requieren de platino, no será factible no sólo

debido a su alto costo, sino porque no hay suficiente platino para usar en gran escala en tales usos [27].

Si bien gran parte del conocimiento respecto a las variables del sistema obtenido con platino soportado es aplicable para este tipo de catalizadores, restan realizar experiencias adicionales y profundizar la caracterización para conocer tanto las propiedades y las condiciones que permitan maximizar la producción de compuestos desoxigenados de alto número de octano. Es también necesario un estudio de regeneración de los catalizadores aquí estudiados.

## 8.7 REFERENCIAS

- [1] H. Zhao, D. Li, P. Bui, S. Oyama, Hydrodeoxygenation of guaiacol as model compound for pyrolysis oil on transition metal phosphide hydroprocessing catalysts, *Appl. Catal., A*, 391 (2011) 305-10.
- [2] M.A. Keane, Gas phase hydrogenation/hydrogenolysis of benzaldehyde and o-tolualdehyde over Ni/SiO<sub>2</sub>, *J. Mol. Catal. A*, 118 (1997) 261-69.
- [3] K. Li, R. Wang, J. Chen, Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP Catalysts, *Energy Fuels*, 25 (2011) 854-63.
- [4] R. Olcese, M. Bettahar, D. Petitjean, B. Malaman, F. Giovanella, A. Dufour, Gas-phase hydrodeoxygenation of guaiacol over Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst, *Appl. Catal. B*, 115 (2012) 63-73.
- [5] P. Emmett, N. Skau, The Catalytic Hydrogenation of Benzene over Metal Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, 65 (1943) 1029-35.
- [6] K.J. Yoon, M.A. Vannice, Benzene hydrogenation over iron: II. Reaction model over unsupported and supported catalysts, *J. Catal.*, 82 (1983) 457-68.
- [7] S.D. Lin, M.A. Vannice, Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over supported Pt catalysts. I. Benzene hydrogenation, *J. Catal.*, 143 (1993) 539-53.
- [8] S.D. Lin, M.A. Vannice, Hydrogenation of aromatic hydrocarbons over supported Pt catalysts. II. Toluene hydrogenation, *J. Catal.*, 143 (1993) 554-62.
- [9] A. Centeno, E. Laurent, B. Delmon, Influence of the support of CoMo sulfide catalysts and of the addition of potassium and platinum on the catalytic performances for the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxyl, and guaiacol-type molecules, *J. Catal.*, 154 (1995) 288-98.
- [10] V.N. Bui, G. Toussaint, D. Laurenti, C. Mirodatos, C. Geantet, Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed, *Catal. Today*, 143 (2009) 172-78.
- [11] M. Ferrari, S. Bosmans, R. Maggi, B. Delmon, P. Grange, CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature, *Catal. Today*, 65 (2001) 257-64.
- [12] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Ziolk, M. Bettahar, Study of nickel catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> or Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxides, *J. Molec. Catal. A*, 242 (2005) 81-90.
- [13] G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis*, 1987.
- [14] A. Talukdar, K. Bhattacharyya, S. Sivasanker, Hydrogenation of phenol over supported platinum and palladium catalysts, *Appl. Catal. A*, 96 (1993) 229-39.
- [15] J.R. Anderson, *Structure of metallic catalysts*, Academic Press London, 1975.
- [16] C. Zhao, J. He, A.A. Lemonidou, X. Li, J.A. Lercher, Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes, *J. Catal.*, 280 (2011) 8-16.
- [17] C. Liu, Z. Shao, Z. Xiao, C.T. Williams, C. Liang, Hydrodeoxygenation of benzofuran over silica–alumina-supported Pt, Pd, and Pt–Pd catalysts, *Energy Fuels*, 26 (2012) 4205-11.

- [18] C. Liu, Z. Shao, Z. Xiao, C. Liang, Hydrodeoxygenation of benzofuran over activated carbon supported Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 107 (2012) 393-404.
- [19] S.R. de Miguel, M. Román, amp, x, M.C. nez, E.L. Jablonski, J.L.G. Fierro, D. Cazorla-Amorós, O.A. Scelza, Characterization of Bimetallic PtSn Catalysts Supported on Purified and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Functionalized Carbons Used for Hydrogenation Reactions, *J. Catal.*, 184 (1999) 514-25.
- [20] P. Aben, Palladium areas in supported catalysts: determination of palladium surface areas in supported catalysts by means of hydrogen chemisorption, *J. Catal.*, 10 (1968) 224-29.
- [21] J. Chupin, N.S. Gnep, S. Lacombe, M. Guisnet, Influence of the metal and of the support on the activity and stability of bifunctional catalysts for toluene hydrogenation, *Appl. Catal. A*, 206 (2001) 43-56.
- [22] A. Venugopal, S. Naveen Kumar, J. Ashok, D. Hari Prasad, V. Durga Kumari, K.B.S. Prasad, M. Subrahmanyam, Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1782-88.
- [23] C. Zhao, Y. Kou, A.A. Lemonidou, X. Li, J.A. Lercher, Hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to hydrocarbons using RANEY® Ni and Nafion/SiO<sub>2</sub> catalysts, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 412-14.
- [24] D.R. Taylor, K.H. Ludlum, Structure and orientation of phenols chemisorbed on gamma-alumina. *J. Phys. Chemistry*, American Chemical Society, (1972) 2882-86.
- [25] A. Wrammerfors, B. Andersson, Characterization of the Carbonaceous Residues on a Used Ni/SiO<sub>2</sub> Hydrogenation Catalyst by Temperature-Programmed Desorption Methods, *J. Catal.*, 147 (1994) 82-87.
- [26] H. Li, W. Wang, H. Li, J.-F. Deng, Crystallization Deactivation of Ni-P/SiO<sub>2</sub> Amorphous Catalyst and the Stabilizing Effect of Silica Support on the Ni-P Amorphous Structure, *J. Catal.*, 194 (2000) 211-21.
- [27] R.M. Bullock, *Catalysis without precious metals*, Wiley-VCH, 2010.



# CAPÍTULO IX

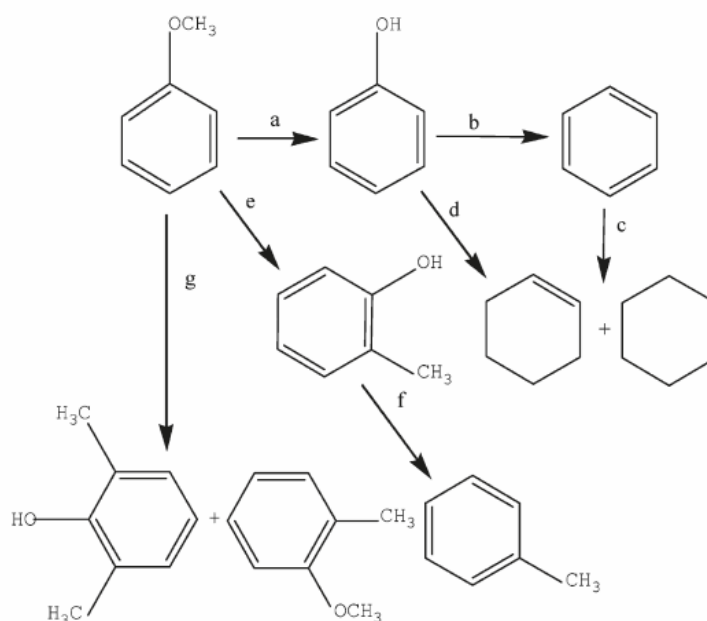
Desoxigenación de anisol. Catalizadores de platino



## 9.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se estudian las reacciones de desoxigenación catalítica de anisol con hidrógeno a presión atmosférica. El anisol (metoxibenceno) se eligió como otro compuesto modelo de bio-oil interesante para estudiar, ya que corresponde a la fracción fenólica, y contiene un solo O formando parte del enlace C-O-C, no presente en cresol. Por otro lado, es líquido a temperatura ambiente, y desde el punto de vista operativo es más fácil de procesar, dado que, al igual que el m-cresol no necesita estar disuelto o mezclado con otro componente para ser alimentado al reactor.

Se han utilizado catalizadores de Ni<sub>2</sub>P, MoP y NiMoP sobre sílice en la hidroxigenación de anisol [1]. El esquema de reacción propuesto por estos Li y Wang [1] se muestra en la Figura 9.1.



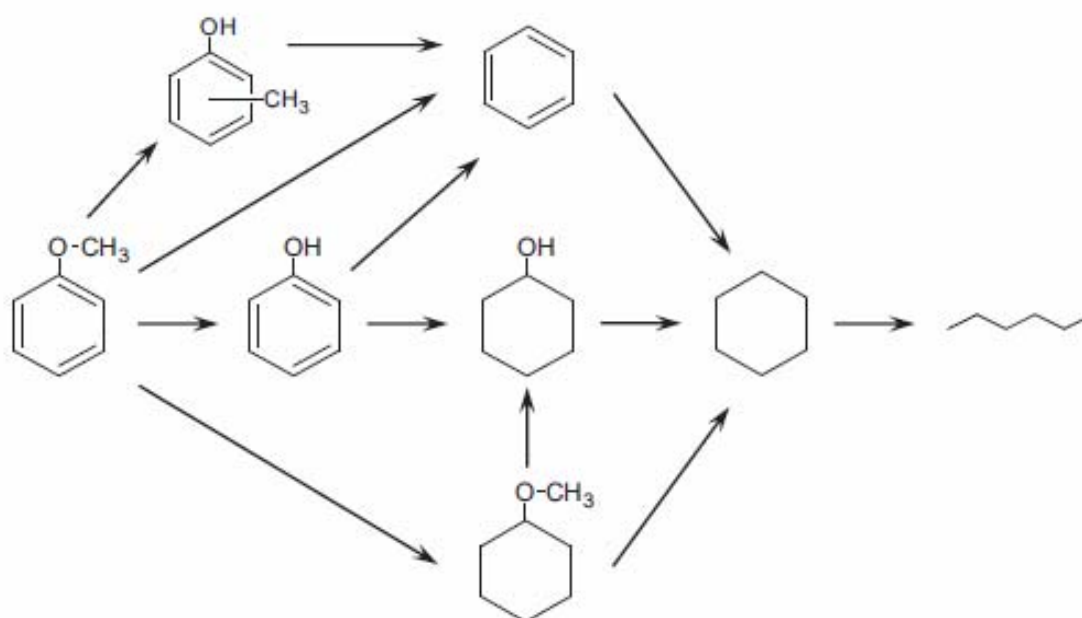
**Figura 9.1:** Esquema de reacción propuesto por Li y Wang [1] para la hidroxigenación de anisol sobre catalizadores de Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP soportados en SiO<sub>2</sub>. Referencias: (a) desmetilación, (b) y (f) hidroxigenación, (c) hidroxigenación, (d) hidroxigenación-hidroxigenólisis, (e) y (g) transferencia de metilo.

Los sitios ácidos en los fosfuros poseen tanto propiedades ácidas como metálicas. Ambos sitios metálicos (Ni<sup>δ+</sup> y Mo<sup>δ+</sup>) y los grupos PO-H son activos en la desmetilación, hidroxigenación e hidroxigenación. Los sitios metálicos, en especial los de níquel,

son mucho más activos que los grupos PO-H. La desventaja de estos catalizadores es que durante la hidrodeseoxigenación de anisol, el metal y el P se pueden transformar en óxidos y fosfato debido a la presencia de agua, lo que puede llegar a cubrir los sitios metálicos y transformar los sitios Lewis en Brønsted, llevando a la desactivación del catalizador.

Un trabajo muy reciente de Yang y col. [2] presentó una serie de catalizadores de Ni (20 %p/p) soportado en diversos materiales como la SBA-15, Al-SBA-15,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbón microporoso, TiO<sub>2</sub> y CeO<sub>2</sub>, con el fin de investigar la posible influencia de las interacciones de metal-soporte sobre la selectividad en la hidrodeseoxigenación de anisol a productos aromáticos. Las diferencias en la distribución del producto entre los catalizadores se atribuyen no sólo a las variaciones en la dispersión de la fase activa, sino también a la influencia de las propiedades del soporte. Estos autores establecieron que la acidez del soporte es muy relevante, porque los sitios de ácidos fuertes pueden contribuir a la hidrogenólisis de anisol, mientras que los sitios metálicos hidrogenan compuestos intermedios para producir ciclohexano. El esquema presentado por estos autores a partir de los resultados obtenidos sugiere que la transformación de anisol en condiciones de hidrotratamiento se produce por una compleja red de reacciones como se muestra en la Figura 9.2. La formación de ciclohexano a baja temperatura y a altos W/F indica que la desoxigenación se lleva a cabo a través de la desmetilación de anisol y posterior hidrogenación. La existencia de estas transformaciones en cadena se fundamenta por la detección de fenol como compuesto intermedio. Este compuesto oxigenado se encuentra principalmente en pequeña concentración sobre Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otra parte, la hidrogenación directa de anisol sin desmetilación se puede deducir por la presencia de metoxiciclohexano, principalmente como producto secundario en Ni/C, Ni/CeO<sub>2</sub> y Ni/SBA-15 a baja temperatura y bajo W/F. Por otro lado, la producción significativa de benceno señala la contribución de una vía de desmetilación diferente, que se activa a temperatura más alta (310 °C). Del mismo modo, la formación de pequeñas cantidades de tolueno puede observarse a través de hidrogenación, mientras que el cresol es generado por sucesivas reacciones de transmetilación e hidrogenólisis. Obvia-

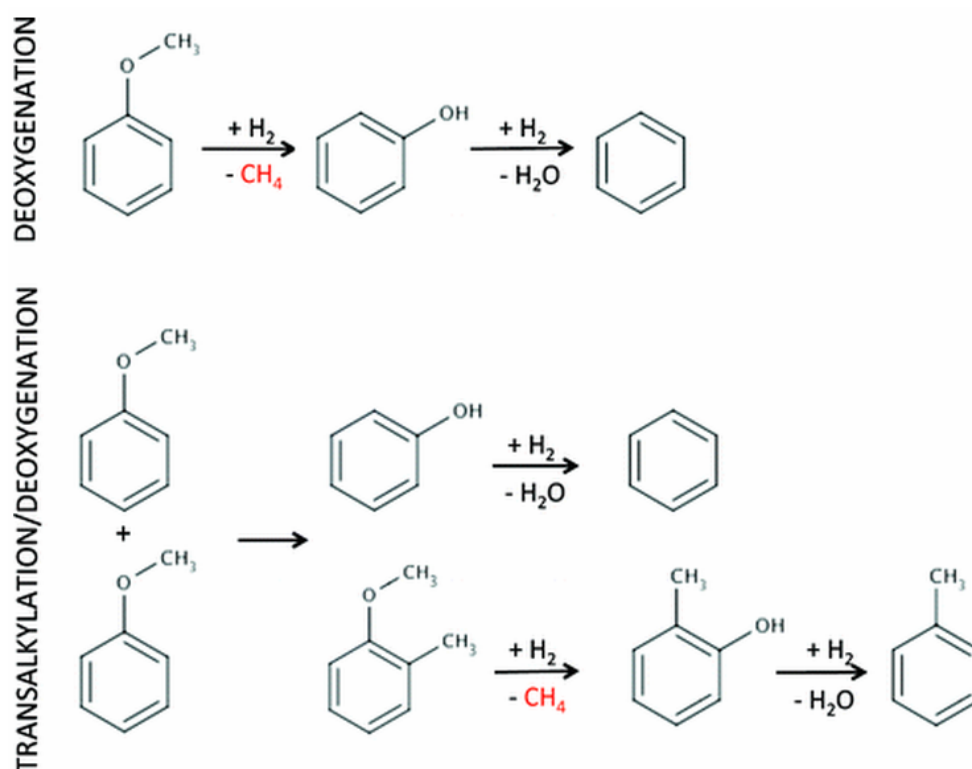
mente, la hidrogenación del anillo aromático también es posible y puede conducir a la formación de ciclohexano. Posteriormente, el ciclohexano puede sufrir hidrogenólisis para producir n-hexano, como ha sido reportado sobre catalizadores de Rh e Ir [3]. Se pueden seguir dos rutas principales de transformación de anisol, dependiendo de la configuración de adsorción de la molécula sobre un sitio. La adsorción a través del enlace oxígeno podría favorecer la desmetilación, mientras que la adsorción a través del enlace  $\pi$  conduce a la hidrogenación del anillo aromático. Por lo tanto, las diferencias en las propiedades superficiales de los catalizadores explican las variaciones en selectividad.



**Figura 9.2:** Posibles rutas de reacción propuestas por Yang y col. [2] sobre catalizadores de Ni a 290-310 °C y 3 bar.

Gonzalez-Borja y Resasco [4] estudiaron catalizadores de platino que resultaron activos en la desoxigenación de anisol. Encontraron que el sistema Pt-Sn/nanofibras de carbono en monolito inconel fue capaz de desoxigenar completamente la molécula de anisol, aunque su estabilidad aún requiera ser mejorada. La función ácida, no sólo es necesaria en el mecanismo de reacción propuesto para la desoxigenación de anisol, sino que además es activa en reacciones de transalquilación, lo que permite disminuir las

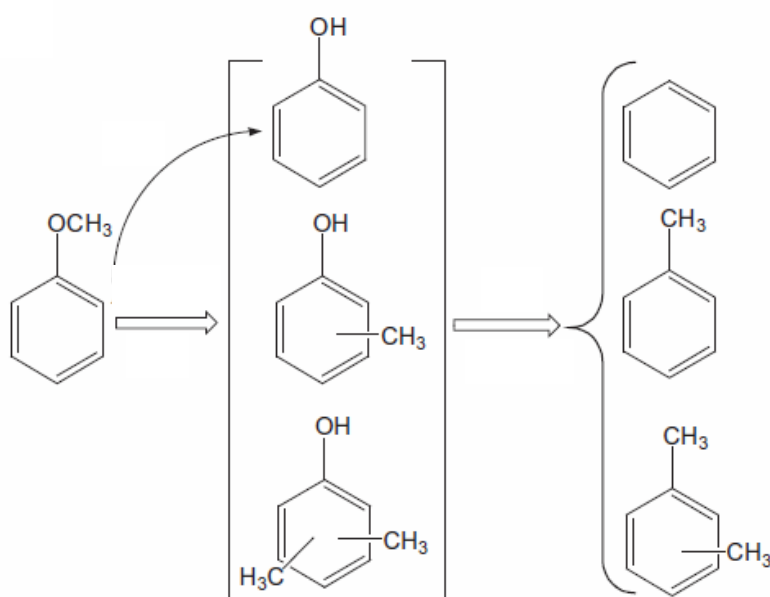
pérdidas de C. El esquema propuesto por estos autores se muestra en la Figura 9.3. La desoxigenación comienza con la descomposición del grupo metoxi. Ambos tipos de sitios, metálicos y ácidos, pueden catalizar esta reacción. En este caso, la función metálica domina, y se espera que este paso se produzca a través de hidrogenólisis del enlace O-C. La descomposición del grupo metoxi produce fenol. Termodinámicamente, el enlace C-O del grupo metoxi del anisol es más débil que el enlace O-C cuando el C forma parte del anillo aromático. Asimismo, demostraron que existe otra ruta para la conversión de compuestos fenólicos, la transalquilación, en la que el grupo metilo del metoxilo se transfiere a otra molécula aromática. A través de este camino de transalquilación, catalizada por sitios ácidos, dos moléculas de anisol pueden formar fenol y metilanol, y luego cresol. La desoxigenación posterior de estos compuestos catalizada por metal producirá benceno y tolueno, respectivamente.



**Figura 9.3** Etapas de reacción para la desoxigenación de anisol con catalizadores de Pt/Sn/nanofibras de carbono/Inconel propuesto por Gonzalez-Borja y Resasco [4].

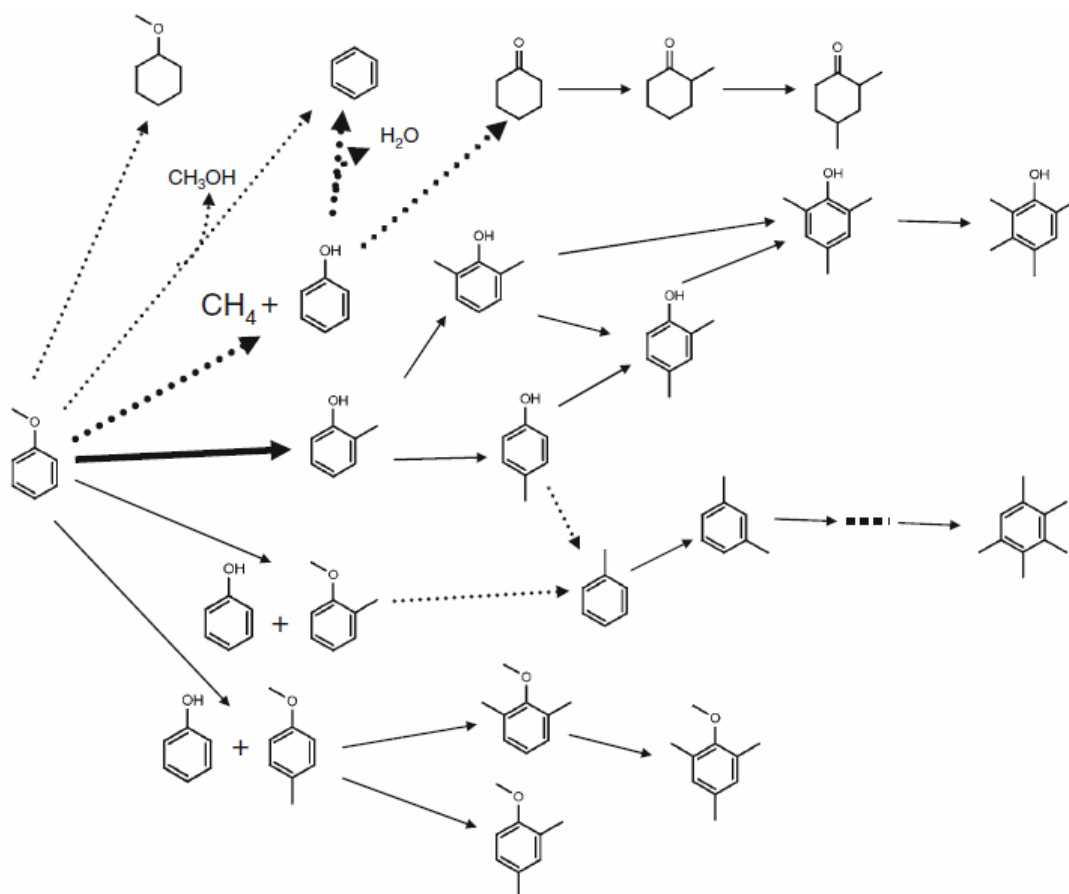
Zhu y col. [5] estudiaron la desoxigenación de anisol y observaron que el catalizador bifuncional Pt/HBeta es muy activo tanto en transalquilación como en hidrede-

soxigenación, formando benceno, tolueno y xilenos. La Figura 9.4 es el esquema de reacción propuesto por estos autores, donde se indica la acción de ambos tipos de sitios. La adición de platino a la zeolita HBeta tiene un efecto sinérgico sobre la actividad. En primer lugar, el metal acelera la velocidad de transferencia del metilo del grupo metoxi al anillo aromático, catalizada por los sitios ácidos de Brønsted. Al mismo tiempo, estos sitios adyacentes a las partículas de platino aceleran la velocidad de hidroximetilación que se produce sobre el metal.



**Figura 9.4:** Principales caminos de reacción para la desoxigenación de anisol propuestos por Zhu y col. [5].

Por otro lado, Runnebaum y col. [6] estudiaron la conversión de anisol en presencia de H<sub>2</sub> en un reactor de lecho fijo a 300 °C y 1,4 bar, utilizando catalizadores de platino sobre alúmina. Detectaron más de 40 productos de reacción por cromatografía gaseosa y espectroscopia de masas, siendo los más abundantes fenol, 2-metilfenol, benceno, y 2,6-dimetilfenol. Detectaron reacciones de hidrogenólisis, craqueo y de transferencia del grupo metilo. Los diferentes caminos posibles de reacción propuestos por estos autores se presentan en la Figura 9.5.



**Figura 9.5:** Esquema de reacción para la conversión de anisol catalizada por Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 300 °C y 1,4 bar de H<sub>2</sub> propuesto por Runnebaum y col. [6]. Referencias: Líneas continuas: reacciones de transferencia de metilo. Líneas de puntos: hidrogenación/hidrodesoxigenación. Flechas en negrita muestran las reacciones que son cinéticamente más importantes.

En capítulos anteriores se ha estudiado la desoxigenación de fenol y de cresol. Se ha establecido que la desoxigenación de fenol es principalmente controlada por sitios metálicos, aunque es necesaria la presencia de sitios ácidos, de acuerdo con el mecanismo propuesto. Los catalizadores de Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultaron muy activos y selectivos hacia compuestos de alto número de octanos como el tolueno. Los catalizadores de platino soportados en zeolita beta (Pt/Beta) fueron activos, aunque menos selectivos a este tipo de compuestos y su desactivación fue más rápida. Estas reacciones fueron tomadas de referencia ya que tanto fenol como cresol son intermediarios de reacción en la desoxigenación de anisol.

Los catalizadores utilizados en la desoxigenación de anisol, presentados en este capítulo, fueron los que presentaron mejores resultados en la desoxigenación de m-



cresol, presentados en los Capítulos III y IV. Se mostró que el platino es muy selectivo en reacciones de desoxigenación.

En este capítulo se comparan catalizadores de platino sobre soportes con distinta acidez. Los catalizadores usados fueron: Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, Pt(1,7)/NaB. La naturaleza ácida de la zeolita fue modificada con intercambio con sodio, de manera de entender mejor el rol de la función ácida en la selectividad y estabilidad. También se estudiaron los catalizadores Pt(0,1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>N (sílice neutra) con fines comparativos.

Se analiza el efecto de las variables operativas sobre la actividad catalítica, la selectividad hacia diferentes productos desoxigenados y la estabilidad del catalizador. Se evalúa el efecto de la relación H<sub>2</sub>/anisol, del tamaño de partícula, y de la acidez del soporte, proponiéndose posibles rutas de reacción.

## 9.2 EXPERIMENTAL

### 9.2.1 Preparación de los Catalizadores.

Los catalizadores se prepararon por impregnación húmeda con tetra-amin-nitrato de platino (II) (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), suministrado por *Alfa Aesar*. Se utilizó una solución acuosa de 1 % de Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> para preparar los catalizadores.

Los soportes utilizados fueron  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*CK-300, Ketjen*), gel de SiO<sub>2</sub> (*Applied Science Laboratories, Inc.*) y zeolitas HBEA modificadas. La zeolita de partida fue UOP, Si/Al=13.

El procedimiento de preparación fue el mismo para todos los catalizadores: se suspendió el soporte en la solución de precursor del metal y se agitó sobre un plato calefactor a 110 °C hasta la evaporación completa. El catalizador impregnado se secó en estufa a 110 °C durante 12 h. La muestra seca se calcinó en un horno eléctrico a 350 °C.

La zeolita HBEA se intercambió con una solución de NaOH 0,25 M durante 3 h en reflujo. Se filtró y se secó a 100 °C, y luego se calcinó a 550 °C. El contenido de so-

dio de esta zeolita fue de 1 %. Este soporte fue etiquetado NaB. A su vez este soporte NaB se intercambi6 con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (*Anedra*), con el fin de obtener la forma prot6nica y comparar con la forma s6dica, para evaluar si existi6 un cambio estructural luego del tratamiento de NaOH de la zeolita de partida. Este soporte fue etiquetado como NaHB.

Se utiliz6 tambi6n un soporte de s6lice neutro (*Alfa Aesar*) rotulado  $\text{SiO}_2\text{N}$  para ser comparado con el soporte de  $\text{SiO}_2$  utilizado en el Cap6tulo VI, que presenta acidez, si bien es baja.

En resumen, los catalizadores preparados y usados en la hidrodeshoxigenaci6n de anisol, son los siguientes:

- Pt(1,7)/ $\text{SiO}_2$
- Pt(1,7)/ $\text{SiO}_2\text{N}$
- Pt(1,7)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- Pt(1,7)/NaB
- Pt(1,7)/NaHB
- Pt(0,1)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

### 9.2.2 Caracterizaci6n

Los catalizadores de platino soportado estudiados en la reacci6n de anisol son los mismos que los usados en la reacci6n de cresol. Las t6cnicas de caracterizaci6n ya fueron descriptas en cap6tulos anteriores, principalmente en el Cap6tulo II.

En resumen, se realizaron determinaciones de 6rea superficial BET, volumen de poros y distribuciones de tama6o de poro; difracci6n de rayos X, microscop6a electr6nica de transmisi6n, an6lisis de reducci6n a temperatura programada, medida de dispersi6n por quimisorci6n de  $\text{H}_2$  y CO, desorci6n a temperatura programada de piridina, an6lisis por FTIR de piridina adsorbida, y caracterizaci6n del coque por oxidaci6n a temperatura programada.

### 9.2.3 Ensayos catalíticos

La actividad catalítica fue medida a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo en flujo continuo. El catalizador a ensayar fue pretratado bajo flujo de H<sub>2</sub> (30 ml min<sup>-1</sup>) con calentamiento de 10 °C.min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta 500 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 1 h. Luego fue enfriado a la temperatura de reacción, que en todos los casos fue 400 °C, excepto en algunos casos en los que se especifica.

El gas H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> se burbujeó en anisol líquido mantenido a una temperatura preseleccionada en el rango de 25-50°C, con el fin de saturar el gas. El caudal gaseoso se fijó en el rango 5-16 ml min<sup>-1</sup>. En estas condiciones, la presión parcial de anisol en la corriente de gas alimentado al reactor estuvo entre 3,8 y 15 Torr, y el tiempo de contacto (W/F) se varió de 0,025 a 0,8 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>ansol</sub>)<sup>-1</sup>. Después de cada experiencia, el lecho de catalizador se purgó con H<sub>2</sub> a la temperatura de reacción durante 30 min.

La corriente de salida del reactor se analizó en un cromatógrafo gaseoso (SRI 8610) conectado en línea y equipado con una columna capilar ZB-5 (15 m) y detector FID. Se utilizó una relación de *split* de 100:1. Se utilizaron muestras patrones con el fin de identificar los productos de reacción. Además, un GC-MS (Varian Saturn 2000) equipado con una columna capilar HP-5 se utilizó para identificar los productos de reacción recolectados en un condensador enfriado a 0 °C.

Con el fin de evaluar las actividades catalíticas a diferentes tiempos de contacto, el W/F se varió entre 0,8 y 0,025 g<sub>cat</sub> h (g<sub>ansol</sub>)<sup>-1</sup> cambiando la masa de catalizador cargada en el reactor, manteniendo el caudal de hidrógeno y la temperatura del saturador constante. Los valores de W/F mayores a 0,5 g<sub>cat</sub> h (g<sub>ansol</sub>)<sup>-1</sup> se obtuvieron mediante el aumento del caudal de anisol.

La influencia de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos fue estudiada con el catalizador de Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> y Pt(1,7)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los experimentos se llevaron a cabo con la misma muestra de catalizador, aumentando la temperatura desde 200 a 450 °C, en escalones de 50 °C con un W/F=0,8 g<sub>cat</sub> h (g<sub>ansol</sub>)<sup>-1</sup>. Luego, el reactor se

enfrió progresivamente, siguiendo el procedimiento inverso, utilizando los mismos valores de temperatura para determinar la actividad catalítica.

El efecto de la relación  $H_2$ /anisol se estudió con el catalizador de Pt/SiO<sub>2</sub> variando la presión parcial de hidrógeno en la corriente gaseosa (40 ml.min<sup>-1</sup>), manteniendo la masa (10 mg) y el W/F constante (0,19 g<sub>cat</sub> h (g<sub>anisol</sub>)<sup>-1</sup>).

El estudio de regeneración de los catalizadores se llevó a cabo utilizando un W/F=0,08 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>anisol</sub>)<sup>-1</sup> y T=300 °C con Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; W/F = 0,02 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>anisol</sub>)<sup>-1</sup> T=300 °C con Pt/SiO<sub>2</sub>; y W/F=0,05 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>anisol</sub>)<sup>-1</sup> y T=400 °C con Pt/NaB. En todos los casos, la relación molar  $H_2$ /anisol fue 83. Estas condiciones se eligieron con el fin de observar la desactivación. Después de 3 h de reacción, los catalizadores se purgaron durante 30 min en H<sub>2</sub> y luego 30 min en atmósfera de N<sub>2</sub>. Luego, los catalizadores fueron tratados 1 h en aire a 350 °C, 1 h activado en H<sub>2</sub>, y posteriormente se llevó a cabo un nuevo ciclo de reacción. Alternativamente, se utilizó un tratamiento en H<sub>2</sub> a 500 °C en lugar de aire para la regeneración del catalizador.

## 9.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 9.3.1 Caracterización

La caracterización de los catalizadores de platino fue presentada en los Capítulos III, VI y VII. A continuación se resumen los principales resultados. El catalizador Pt(1,7)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un catalizador mesoporoso típico con un área superficial de 214 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. El catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> presenta tanto micro como mesoporos, siendo la superficie total de 500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, con 185 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> de microporos y 315 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> de mesoporos. En cambio, el catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>N presenta sólo una pequeña fracción de microporos con una superficie total de 359 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. El Pt(1,7)/NaB presenta una superficie total de 506 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, con 303 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> de microporos y 203 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> de mesoporos. Estos valores son similares para Pt(1,7)/NaHB. Las isothermas de adsorción-desorción para la HBEA original y los catalizadores de NaB son del mismo tipo y presenta un ciclo de histéresis no pronunciado, lo que indica que el valor relativamente alto de la superficie mesoporosa

presenta una contribución importante del área superficial externa comparada con mesoporosidad intracristalina. El volumen de microporos de  $0,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  es similar al valor característico para la zeolita BEA comercial [7]. Por otro lado, no existe un cambio significativo en el grado de cristalinidad después del intercambio iónico de la zeolita original HBEA con la solución de NaOH.

El difractograma de rayos X del catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta las señales típicas del soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a  $2\theta = 45,901$ ;  $67,093$ ;  $37,635$ ;  $39,524$ ; y  $19,466$  (JCPDS-ICDD 10-425). No se observaron señales de Pt (JCPDS-ICDD 4-802) ya que las partículas son lo suficientemente pequeñas como para no generar señal, debido al buen grado de dispersión alcanzado. En el difractograma de Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> sólo se observa el halo amorfo, que tiene un pico característico en  $2\theta=23,8^\circ$ . Los tamaños medios de partículas de platino son 1,5 nm y 2,5 nm para el Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, respectivamente, según lo determinado por TEM. El difractograma de Pt(1,7)/NaB muestra la conservación de la estructura zeolítica luego del tratamiento de intercambio con sodio. El grado de cristalinidad de este catalizador es del 90 %, tomando como 100 % la zeolita original HBEA. Se observaron señales de platino después de la impregnación en las diferentes zeolitas, calculándose el tamaño de los cristales utilizando la ecuación de Scherrer. Estos valores fueron aproximadamente de 2 nm para estos catalizadores.

Las dispersiones metálicas, calculadas por quimisorción de H<sub>2</sub> fueron 22%, 25% y 20% para Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> y Pt(1,7)/NaB, respectivamente.

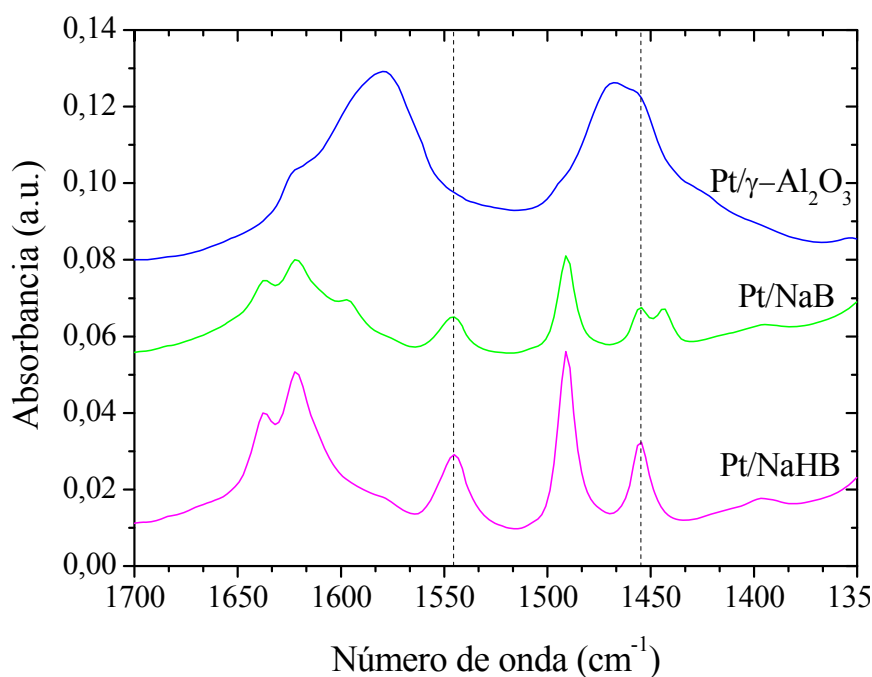
El perfil de reducción a temperatura programada de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó dos picos, uno a 240 °C y el segundo a 414 °C, que se pueden asignar a la fase volumen del PtOx y partículas altamente dispersas con una fuerte interacción con el soporte, respectivamente [8-10]. Estos dos picos para Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> están en 127 y 300 °C, y para Pt/NaB a 100 y 485 °C. De acuerdo con estos resultados, todos los catalizadores se activaron a 500 °C en corriente de H<sub>2</sub> durante 1 h.

Los valores de densidad total de sitios ácidos obtenidos por experimentos de TPD de piridina se muestran en la Tabla 9.1.

**Tabla 9.1.** Densidad total de sitios ácidos obtenidas por TPD de piridina.

Catalizador	Densidad total de sitios ácidos ( $\mu\text{mol Py.m}^{-2}$ cat.)
Pt (1,7)/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,279
Pt (1,7)/SiO <sub>2</sub>	0,191
Pt (1,7)/SiO <sub>2</sub> N	0,061
Pt (1,7)/NaB	2,360
Pt (1,7)/NaHB	5,150

Según estos análisis, la acidez aumenta en el orden: Pt (1,7)/SiO<sub>2</sub>N << Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> < Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> << Pt(1,7)/NaB < Pt(1,7)/NaHB. El Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta principalmente sitios fuertes e intermedios, pero en baja cantidad comparado con los catalizadores zeolíticos. El Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> tienen sitios ácidos en su mayoría débiles. En cambio, las zeolitas tienen una distribución de fuerza ácida más amplia. La deconvolución de los perfiles consta de tres picos de desorción de piridina: a baja temperatura, regiones de temperatura media y de alta temperatura, lo que sugiere la presencia de sitios ácidos débiles, medios y fuertes, respectivamente. Los resultados de los análisis de FTIR de piridina adsorbida se muestran en la Figura 9.6.

**Figure 9.6:** Espectro FTIR de los catalizadores luego de la adsorción de piridina y desorción a 250 °C: Pt(1,7%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt(1,7%)/ NaB, Pt(1,7%)/NaHB.

El catalizador de Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> (no mostrado) contiene principalmente sitios ácidos de Brønsted débiles, y no presenta señales en el espectro infrarrojo en las condiciones evaluadas. El catalizador de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta sólo las señales correspondientes a la acidez de Lewis, en 1622, 1580, 1470 y 1455 cm<sup>-1</sup>, y el Pt(1,7)/NaB y Pt(1,7)/NaHB presentan tanto acidez Lewis como Brønsted, con señales características en 1455 y 1545 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Los resultados de cuantificación para los catalizadores de Pt/zeolitas se muestran en la Tabla 9.2. Se puede observar que la acidez de Pt(1,7)/NaB es menor que la acidez de Pt(1,7)/NaHB, pero la relación de Brønsted/Lewis es el mismo para ambos catalizadores.

**Tabla 9.2:** Valores de acidez obtenidos por Py-FTIR\*

Catalizador	Sitios Brønsted (mmol.g <sup>-1</sup> )	Sitios Lewis (mmol.g <sup>-1</sup> )	Br + Le (mmol.g <sup>-1</sup> )	Relación Br/Le
Pt(1,7)/NaB	0,24	0,13	0,37	1,88
Pt(1,7)/NaHB	0,52	0,30	0,82	1,72

\* Las concentraciones de sitios ácidos de Brønsted y Lewis fueron determinadas a través de las bandas a 1545 cm<sup>-1</sup> y 1455 cm<sup>-1</sup> respectivamente.

### 9.3.2 Actividad Catalítica

#### 9.3.2.1 Verificación de descomposición térmica en ausencia de catalizador.

Se llevó a cabo un experimento en blanco, es decir con un lecho sólo con perlas de cuarzo inertes, a 500 °C sin catalizador en flujo de H<sub>2</sub> (5 ml min<sup>-1</sup>), con el fin de determinar la conversión debido a la descomposición térmica. Sólo se observó anisol a la salida del reactor.

#### 9.3.2.2 Actividad catalítica de los soportes

Se realizó una experiencia utilizando alúmina pura como catalizador. Trabajando con W/F=0,1 h a 400 °C, la conversión de anisol fue de 92 % a los 20 min de reacción, siendo los principales productos fenol (40,2 %), cresol (43,4 %), y otros oxigenados más pesados (7,9 %). Solo 0,28 % se transformó en productos livianos C1-C5. A los

160 min de reacción la conversión cayó al 66 %, donde se obtuvo un 100 % de selectividad a oxigenados: 24 % de rendimiento hacia fenol, 37 % de cresol y 3,8 % de otros oxigenados más pesados.

Es evidente que este compuesto es más reactivo que el m-cresol, el cual no reacciona cuando se utiliza gamma alúmina como catalizador. Sin embargo, la conversión de anisol hacia desoxigenados es prácticamente nula.

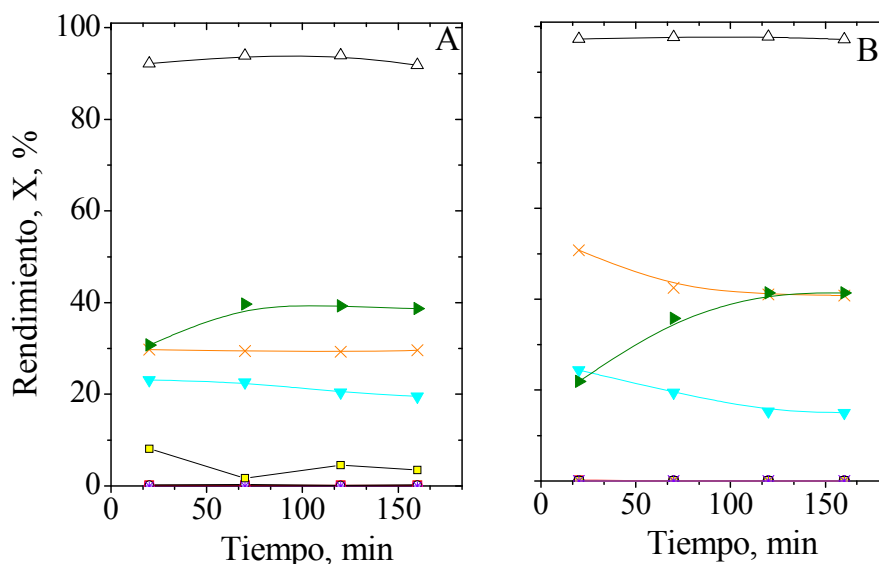
También se realizaron experiencias utilizando SiO<sub>2</sub> pura como catalizador. En este caso, se trabajó a W/F=0,1 h y 400 °C, obteniéndose conversión de anisol igual a cero durante todo el tiempo de reacción. Si bien la molécula de anisol es más reactiva que la de m-cresol, no reacciona cuando se utiliza sílice como catalizador.

### **9.3.2.3 Actividad catalítica de Pt/SiO<sub>2</sub>**

Los catalizadores de Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> y Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>N son esencialmente catalizadores metálicos, dado que la acidez en ambos casos es baja, particularmente en el segundo catalizador (Tabla 9.1). Los principales productos de reacción obtenidos a 400 °C, W/F = 0,1 g<sub>cat</sub>·h·g<sub>anisol</sub><sup>-1</sup> y relación H<sub>2</sub>/anisol = 83 se muestran en la Figura 9.7. Los principales productos observados fueron fenol, livianos, y benceno. Estos son los productos típicos que se forman sobre la función metálica, es decir, productos fenólicos y livianos, formados por desmetilación de anisol, y benceno, que es el producto de la desoxigenación del fenol. En el grupo de livianos, el metano es el principal componente. Estos productos fueron verificados por análisis de GC-MS de los productos condensados a la salida del reactor. En los capítulos anteriores se estudió la desoxigenación del m-cresol y fenol a tolueno y benceno, respectivamente, sobre diversos catalizadores. Se ha propuesto que la reacción de desoxigenación se produce en el metal después de que el anillo aromático está parcialmente hidrogenado, y a continuación, se produce la rotura del enlace C-OH por deshidratación catalizada por ácido, seguido por deshidrogenación del anillo [11].



Se observaron bajas cantidades de productos que se denominaron “otros oxigenados” cuando se utilizó Pt/SiO<sub>2</sub>, como se muestra en la Figura 9.7 A, entre ellos n-metil-anisol, y n-metil-fenol.

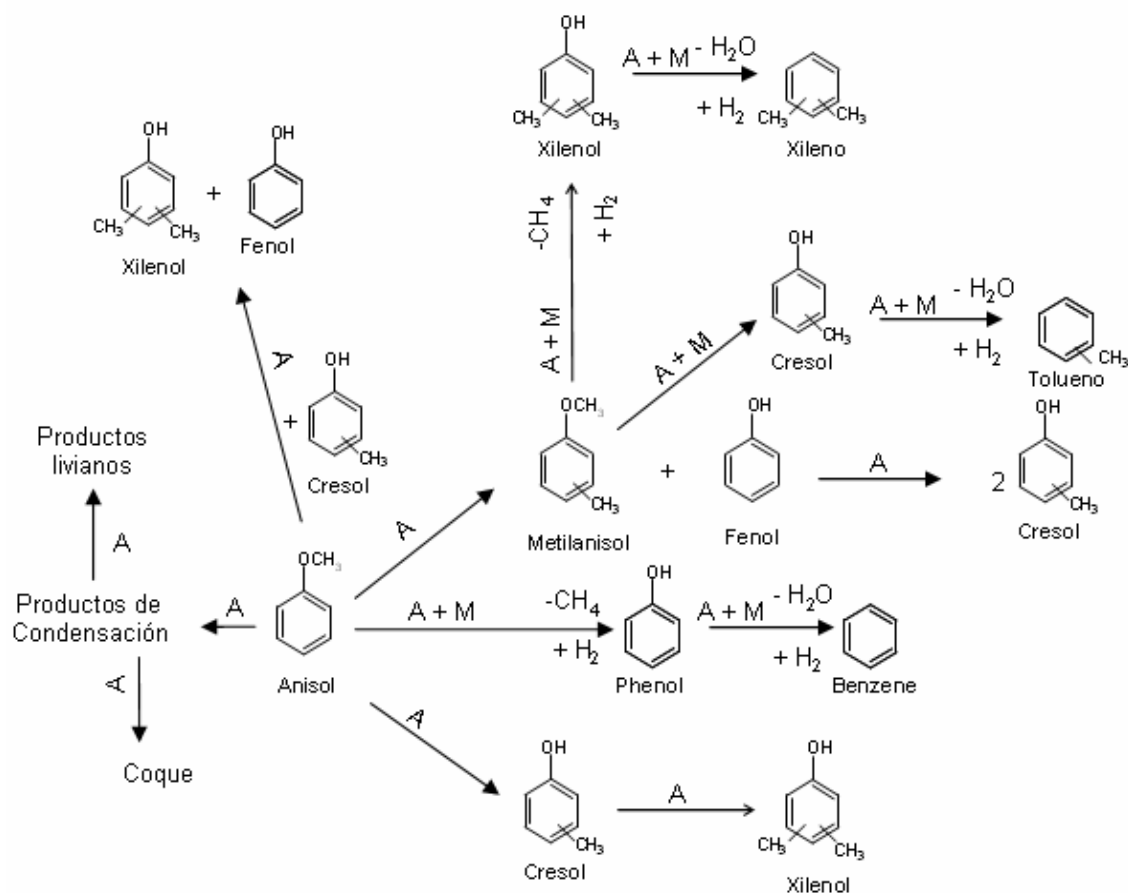


**Figura 9.7:** Conversión de anisol y rendimientos a productos sobre Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> (A) y Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>N (B). Referencias: Conversión de anisol ( $\Delta$ ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno ( $\nabla$ ), metilciclohexano ( $\bullet$ ), tolueno ( $\blacksquare$ ), xilenos (x) fenol ( $\blacktriangleright$ ), metilanol ( $\circ$ ), otros oxigenados ( $\square$ ),

Por análisis de GC-MS de los productos condensados se detectó la presencia de di, tri y tetrametilfenol, mono, di y trimetilanol. Estos productos oxigenados se forman en los sitios ácidos del soporte, que en este catalizador son principalmente sitios de Brønsted, a través de reacciones de desproporción o isomerización + alquilación. También se identificaron productos de condensación como bifenil-, dimetil-difenil-, 1-metoxi-4-(fenilmetil)benceno y 2,2'-benzofenona.

Las diferentes reacciones involucradas propuestas para este sistema se muestran en la Figura 9.8. Estas incluyen desoxigenación, condensación y transalquilaciones mono y bimoleculares (isomerización y desproporción) como fue planteado por otros autores [1, 4, 5, 12]. Cada reacción puede implicar varios pasos involucrando cada uno distinto tipo de sitio. Sobre cada reacción se indica: con A si los sitios ácidos son los que

catalizan la etapa limitante, y M cuando son los sitios metálicos los que juegan el rol principal.



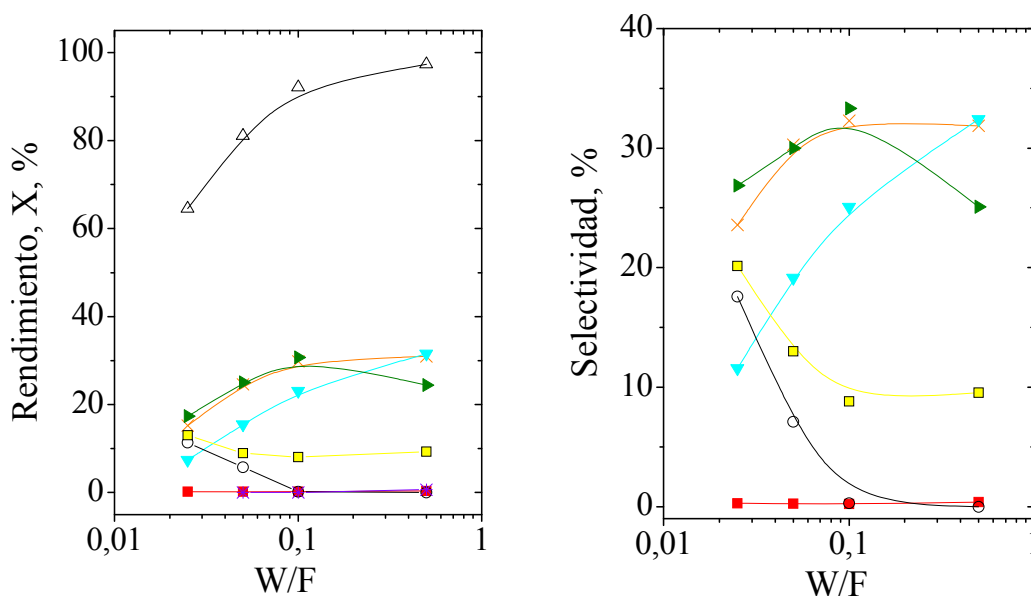
**Figura 9.8:** Esquema de reacciones posibles involucradas en la desoxigenación de anisol. Referencias: A: sitios ácidos M: sitios metálicos

Algunos fragmentos  $-\text{CH}_3$  alquilan compuestos aromáticos oxigenados que forman parte del grupo de "otros oxigenados". El rendimiento de los "otros oxigenados" disminuye en función del tiempo, por lo que el rendimiento de productos livianos aumenta y luego se mantiene constante.

En la Figura 9.7B se muestran los resultados de actividad obtenidos con el catalizador  $\text{Pt}(1,7)/\text{SiO}_2\text{N}$ , el cual presenta una acidez significativamente menor que el  $\text{Pt}(1,7)/\text{SiO}_2$ . Puede verse que prácticamente no se forman productos pesados y el rendimiento de productos livianos es mayor. Al no consumirse el  $-\text{CH}_3$  en las reacciones de alquilación, aparece una mayor cantidad de  $\text{CH}_4$  en la fase gas.

Otro aspecto interesante que se desprende de los datos mostrados en la Figura 9.7, es que la función ácida se desactiva antes que la función metálica. Al producirse la desactivación gradual de los sitios ácidos, el rendimiento a los productos denominados "otros oxigenados" disminuye. Además de la formación de fenol por desmetilación de anisol sobre sitios ácidos, se forma una pequeña fracción por desproporción en los sitios ácidos, como se muestra en el Figura 9.8. Por lo tanto, al desactivarse la función ácida, el rendimiento de fenol aumenta y luego se hace constante, y el rendimiento de "otros oxigenados" disminuye.

El efecto del tiempo de contacto (W/F) en la actividad y selectividad se muestra en la Figura 9.9. Las reacciones se llevaron a cabo a 400 °C, relación  $H_2$ /anisol = 83, con el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub>. Al aumentar el tiempo de contacto, el rendimiento a benceno y productos livianos aumenta. Para el mayor valor de W/F se observó que la desmetilación más desoxigenación son las reacciones que prevalecen sobre las reacciones de transalquilación catalizadas por sitios ácidos.



**Figura 9.9:** Conversión de anisol y rendimientos a productos (A) y selectividad (B) sobre Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> en función del tiempo de contacto a los 20 min de reacción, con relación  $H_2$ /anisol=83. Referencias: Conversión de anisol (Δ), livianos C1-C5 (X), benceno (▼), metilciclohexano (●), tolueno (■), xilenos (x), fenol (►), metilanol (○), otros oxigenados (□).

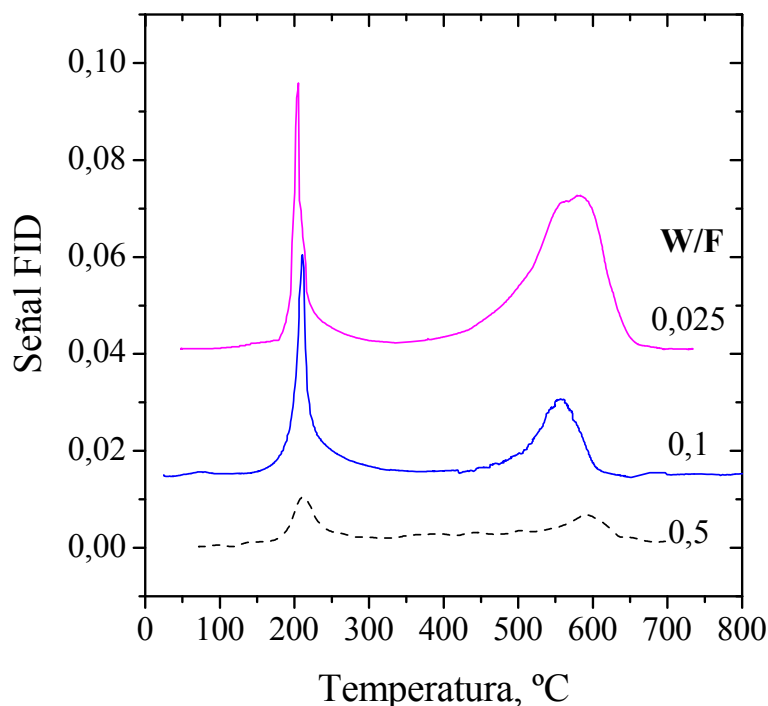
Adicionalmente, el rendimiento de productos livianos fue mayor que el rendimiento a benceno. Estos productos incluyen compuestos procedentes del craqueo de

productos de condensación. En cambio, a bajos tiempos de contacto, se observan productos catalizados principalmente por sitios ácidos, lo que muestra que estos compuestos son productos primarios, tal como se indica en el esquema de reacción de la Figura 9.8.

La Figura 9.10 y la Tabla 9.3, muestran que se produce una mayor deposición de coque al disminuir el tiempo de contacto.

**Tabla 9.3:** Contenido de coque en el catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> usado luego de 160 min de reacción a 400 °C, Relación molar H<sub>2</sub>/anisol=83.

Tiempo de contacto (W/F) g <sub>cat</sub> ·h·g <sub>anisol</sub> <sup>-1</sup>	Depósitos carbonosos (TPO) %
0,025	6,54
0,050	4,33
0,100	2,21
0,500	1,05



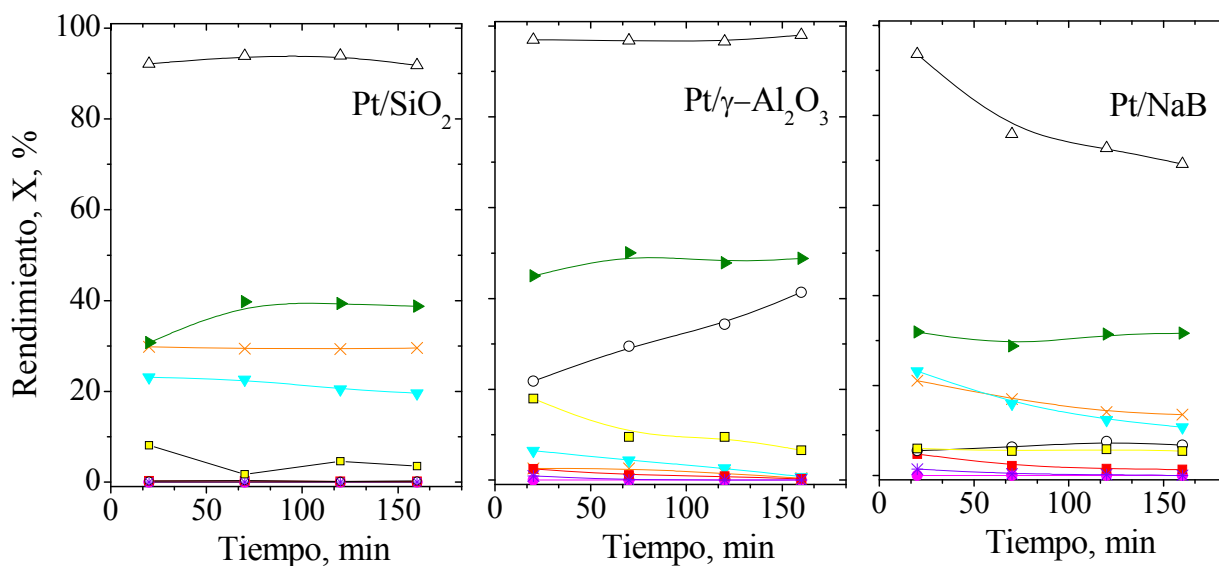
**Figure 9.10:** Perfiles de TPO para distintos tiempos de contacto luego de 160 min de reacción a 400 °C, Relación molar H<sub>2</sub>/anisol=83, Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, Referencias: W/F g<sub>cat</sub>·h·g<sub>anisol</sub><sup>-1</sup>: 0,5; 0,1 y 0,025.

La relación entre el coque depositado en los sitios metálicos (primer pico del perfil de TPO) respecto a los correspondientes a los sitios de ácidos (segundo pico del

perfil) aumenta, al disminuir el tiempo de contacto. Por lo tanto, las reacciones de desoxigenación son las más afectadas en la desactivación por coque a menores tiempos de contacto. Por otro lado, la desoxigenación es una reacción secundaria (ver Figura 9.8), con lo que se explica que la selectividad a compuestos desoxigenados sea más baja a menores tiempos de contacto, tal como se mostró en la Figura 9.9.

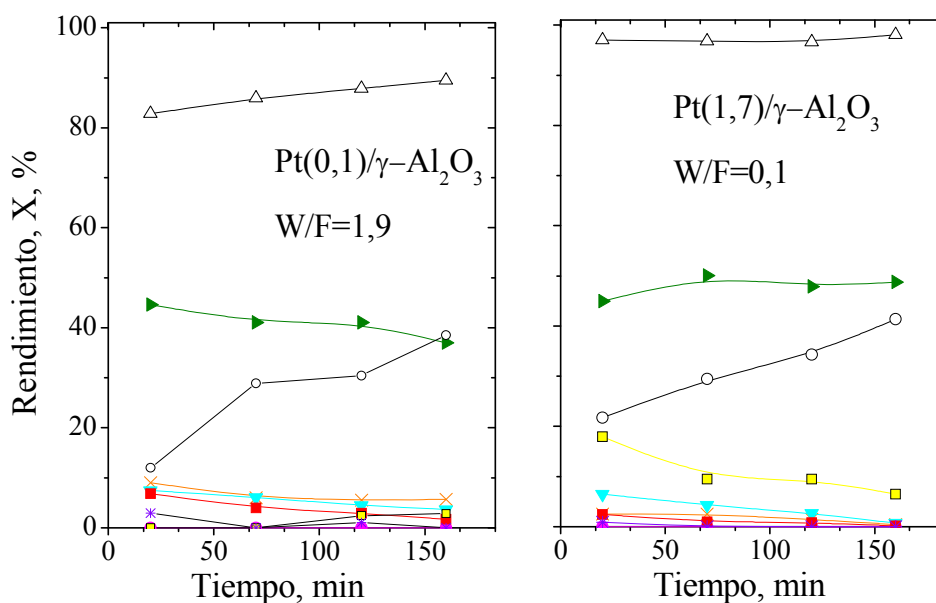
#### **9.3.2.4 Actividad catalítica de Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Efecto de la acidez**

El catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue evaluado para la desoxigenación de anisol. La comparación entre este catalizador y el Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> para el mismo nivel de conversión se muestra en la Figura 9.11. El catalizador Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es más selectivo a productos oxigenados que el catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>. Estos productos se forman por reacciones de condensación y transalquilación en la forma descrita al analizar el comportamiento del catalizador de Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> en la sección anterior. Las moléculas de fenol y metilanol se obtienen por desproporción de anisol. El tolueno se forma por isomerización de anisol a cresol, seguido de desoxigenación. Todas estas reacciones forman parte del esquema reaccionante mostrado en la Figura 9.8. En la desoxigenación de cresol con Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, la selectividad inicial a tolueno fue similar para ambos catalizadores, como se vió en el Capítulo VI. En este caso, la desoxigenación de anisol catalizada por Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a través de desmetilación seguida por desoxigenación de fenol) compite con otras reacciones en una forma más significativa en comparación con la desoxigenación de cresol. Las discrepancias entre estos dos catalizadores están causadas por la diferencias en la relación entre la cantidad de sitios de la función metálica y de la función ácida, y la diferente fuerza ácida de los dos soportes.



**Figura 9.11:** Conversión de anisol y rendimientos a productos sobre Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, Pt(1,7)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt(1,7)/NaB, en función del tiempo de reacción a 400 °C, W/F=0,1 h, relación H<sub>2</sub>/anisol=83. Referencias: Conversión de anisol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▽), metilciclohexano (●), tolueno (■), xilenos (x) fenol (▶), metilanisol (○), otros oxigenados (□).

La Figura 9.12 presenta datos de actividad de catalizadores Pt(0,1)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt(1,7)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a similar nivel de conversión. Puede verse que ambos catalizadores presentan similar distribución de productos. Es decir, que en este caso, en el cual los catalizadores tienen una relación de sitios metálicos a sitios ácidos muy diferente, no se produce un cambio significativo en la selectividad del catalizador para un dado nivel de conversión, lo que sugiere que es la función ácida la que está controlando globalmente la transformación del anisol. Por otro lado, en la Figura 9.7 se mostró que el catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> presenta prácticamente la misma selectividad a productos desoxigenados que el Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>N, siendo que éste presenta una relación función metálica/función ácida 3 veces mayor. En este caso, el aporte de la función ácida es de menor importancia que en el catalizador soportado en alúmina, y por tanto la etapa principal es la conversión del anisol en fenol, que involucra al metal, y la posterior hidrogenólisis del fenol a benceno, también sobre el metal.

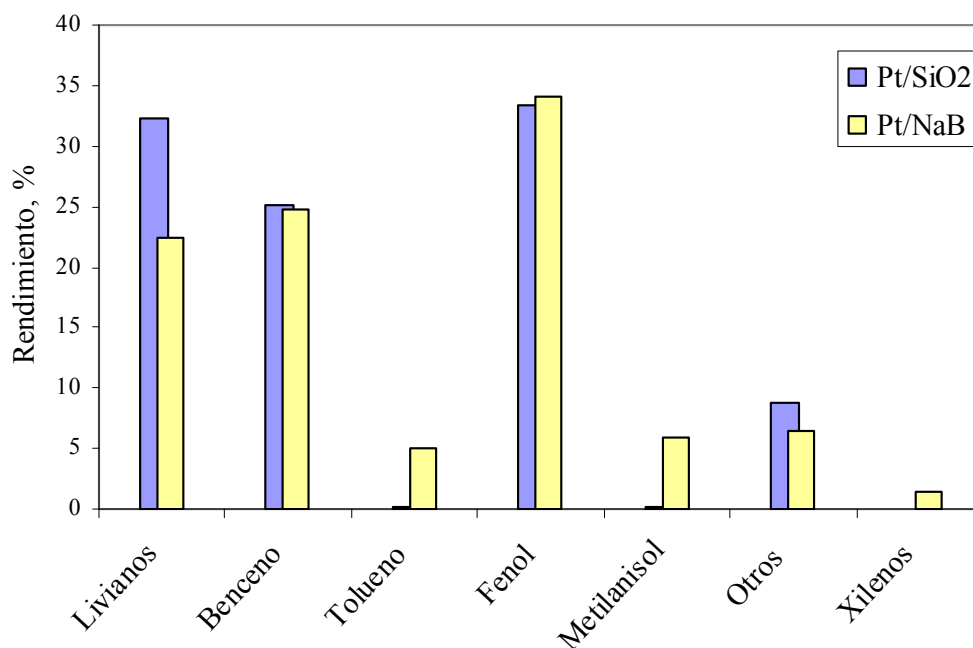


**Figura 9.12:** Conversión de anisol y rendimientos a productos en función del tiempo en reacción a 400 °C sobre Pt(0,1)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, relación H<sub>2</sub>/anisol=83. Referencias: Conversión de anisol ( $\Delta$ ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno ( $\nabla$ ), metilciclohexano ( $\bullet$ ), tolueno ( $\blacksquare$ ), xilenos (x) fenol ( $\blacktriangleright$ ), metilanisol ( $\circ$ ), otros oxigenados ( $\square$ ).

El catalizador Pt(1,7)/NaB a pesar de poseer mayor densidad total de sitios ácidos es más selectivo a benceno que Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figure 9.11C). Por un lado, la mayor densidad de sitios ácidos en Pt(1,7)/NaB genera una cantidad de compuestos livianos muy alta, comparada con lo producido por el Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, entre estos dos catalizadores existe una diferencia significativa en el tamaño de las partículas de platino. En el Capítulo VII, Tabla 7.2, se mostraron las dispersiones de estos materiales, siendo del 21,7% para el platino soportado en alúmina, y del 18% para el soportado en NaB. Dado que la reacción de desmetilación del anisol ocurre en el metal, la diferencia en el tamaño de las partículas de platino puede ser la causa en la diferente selectividad observada a benceno que, como ya se discutió, es una reacción que puede ocurrir prácticamente en forma total sobre el metal.

### 9.3.2.5 Actividad catalítica de Pt(1,7)/Zeolitas Beta. Efecto de la acidez

La Figura 9.13 muestra resultados de actividad obtenidos a los 20 min de reacción, con Pt(1,7)/NaB y con Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>. Las condiciones de reacción usadas fueron T=400 °C, W/F = 0,1 g<sub>cat</sub>.h.g<sub>anisol</sub><sup>-1</sup> y relación H<sub>2</sub>/anisol=83.



**Figura 9.13:** Rendimiento a productos a los 20 min de reacción para (A) Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> y (B) Pt(1,7)/NaHB, a 400 °C, relación molar H<sub>2</sub>/anisol=83, W/F= 0,1 g<sub>cat</sub>.h.g<sub>anisol</sub><sup>-1</sup>.

La diferencia en la selectividad de productos no es importante, sin embargo se puede notar que el catalizador Pt(1,7)/NaB es más selectivo para los compuestos del tipo Ar-OR (anillo aromático unido a un enlace O-R), productos de reacciones de transalquilación de anisol, que son precisamente catalizadas por sitios ácidos. La cantidad de este tipo de compuestos obtenidos con el Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> es despreciable. Sobre el catalizador zeolítico se produce cierta cantidad de tolueno, formado por isomerización de anisol a cresol, y posterior desoxigenación, y menor cantidad de productos livianos. Los productos denominados "otros oxigenados", como se mencionó anteriormente, se producen en los sitios ácidos. Parte de los fragmentos -CH<sub>3</sub> producidos a partir de la desmetilación de anisol, en lugar de transformarse en metano, participa en reacciones de alquilación catalizadas por sitios ácidos generando "otros oxigenados" (principalmente n-metil fenoles y n-metilanisoles). Esto explica el menor rendimiento hacia productos



livianos obtenido con Pt(1,7)/NaB. Las mismas conclusiones se elaboraron en la sección previa al comparar Pt (1,7)/SiO<sub>2</sub> y Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>N, donde el primero produce mayor cantidad de "otros" y menos productos livianos. En conclusión, no hay un efecto positivo notable de las características morfológicas de las zeolitas sobre la reacción de desoxigenación de anisol, siendo la acidez la cuestión clave en la distribución de productos. No obstante, es importante resaltar que en estas comparaciones se utilizaron catalizadores muy diferentes en estructura porosa. Por este motivo, es que estos resultados son diferentes a lo expresado por Resasco y col. [5], que sugirieron que las propiedades texturales de la zeolita influyen en la reacción.

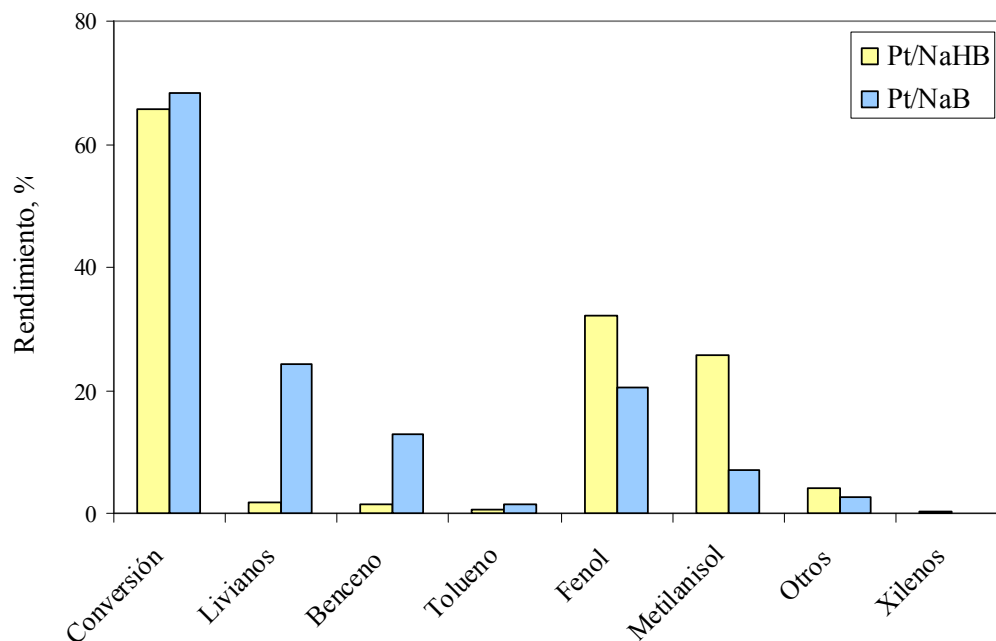
La mayor desactivación observada con Pt(1,7)/NaB (Figura 9.11 C) se atribuye a la mayor cantidad de depósitos de carbono formados en este catalizador, como se muestra en la Tabla 9.4, lo que indudablemente está relacionado a la mayor acidez y estructura microporosa. No obstante, el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también formó cantidades importantes de depósito carbonoso, y por eso se observa en la Figura 9.11 B, cambios importantes en la distribución de productos en función del tiempo.

**Tabla 9.4:** Depósitos carbonosos en catalizadores usados en reacción a 400 °C, W/F =0,1 g<sub>cat</sub>.h.g<sub>ansol</sub><sup>-1</sup> y relación molar H<sub>2</sub>/ansol=83.

Catalizador	Depósitos carbonosos (TPO) %
Pt/SiO <sub>2</sub>	2,2
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,1
Pt/NaB	9,4
Pt/NaHB	9,2

Con el fin de estudiar en mayor profundidad el efecto de la acidez en la reacción de desoxigenación de anisol, el soporte NaB se intercambió con amonio de manera de lograr una mayor acidez, generando el catalizador Pt/NaHB. Este catalizador, respecto del Pt/NaB presenta diferente densidad de sitios ácidos, pero la relación Brønsted/Lewis es prácticamente la misma. La Tabla 9.2 muestra que la densidad de sitios ácidos para Pt(1,7)/NaHB es significativamente más alto que la del catalizador Pt(1,7)/NaB. La Fi-

gura 9.14 muestra una comparación de la distribución de productos después de la estabilización de las reacciones con el mismo nivel de conversión inicial. Los rendimientos representados corresponden a 160 min de reacción, ya que después de unos 100 min la conversión, así como los rendimientos de productos, alcanzan valores estables.



**Figura 9.14:** Conversión de anisol y rendimiento a productos luego de 160 min de reacción. Pt(1,7)/NaB y Pt(1,7)/NaHB, a 400 °C, relación molar  $H_2$ /anisol =83,  $W/F= 0,1 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{anisol}}^{-1}$

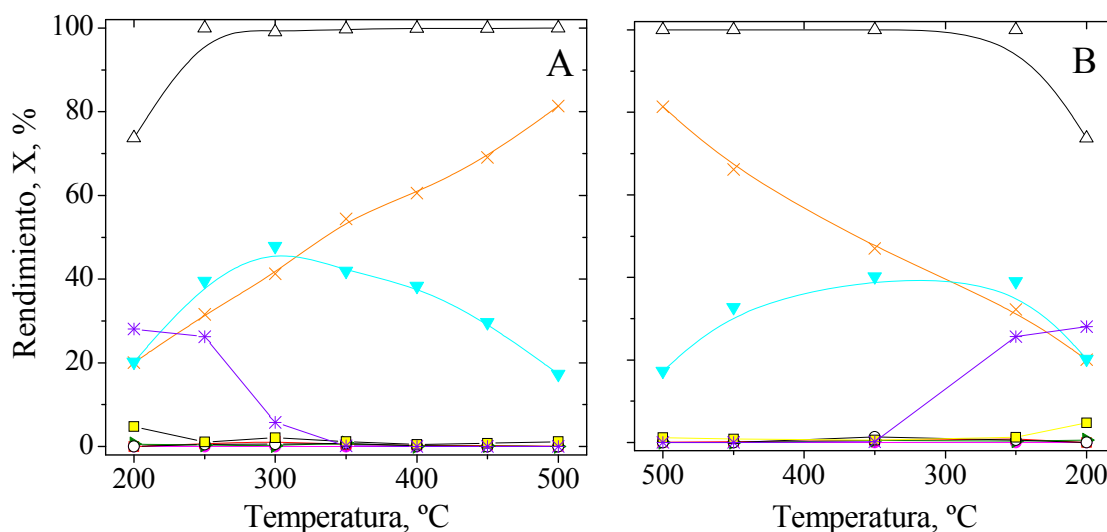
Con Pt(1,7)/NaB, la desmetilación y la desoxigenación son las principales reacciones. Los rendimientos de metilanol y "otros oxigenados" son mayores para Pt(1,7)/NaHB, debido a su mayor densidad total de sitios ácidos, que facilitan las reacciones bimoleculares, como por ejemplo la transalquilación. Por lo tanto, una densidad alta de sitios ácidos no es deseable si el objetivo es obtener productos desoxigenados. Sin embargo, el rendimiento de productos livianos es menor, ya que la acidez promueve la alquilación de otras moléculas con fragmentos  $-CH_3$ , evitando la pérdida de carbono. Es decir, se necesita una cierta densidad tal que permita maximizar el rendimiento de productos de desoxigenación y minimizar la pérdida de carbono.

### 9.3.2.6 Efecto de la temperatura de reacción

Se llevaron a cabo dos reacciones con Pt/SiO<sub>2</sub> a 300 y 400 °C, con un tiempo de residencia  $W/F = 0,19 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{anisol}}^{-1}$ , relación H<sub>2</sub>/anisol = 40, durante 160 min. Luego, se cuantificaron los depósitos carbonosos por TPO. Los catalizadores usados presentaron 1,37 y 7,2 % de carbón después de las reacciones a 300 y 400 °C, respectivamente. Evidentemente, existe un efecto muy marcado de la temperatura en la velocidad de deposición de coque.

La conversión y rendimientos a diferentes productos en experiencias en las cuales se aumentó la temperatura gradualmente en escalones de 50 °C, y luego se disminuyó la temperatura, se muestran en la Figura 9.15. El tiempo de contacto para esta reacción fue de  $0,8 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{g}_{\text{anisol}}^{-1}$  y la relación H<sub>2</sub>/anisol=83.

Los resultados obtenidos en ambos caminos son muy similares, por lo que no se produjo una desactivación apreciable. Por lo tanto, la tendencia observada es cualitativamente representativa del comportamiento catalítico a cada temperatura. Es posible obtener productos desoxigenados, benceno y xilenos, en todo el rango de temperaturas estudiado. Por otro lado, se obtienen productos livianos tanto por desmetilación de anisol como por reacciones de craqueo. Estas últimas contribuyen a la pérdida de rendimiento por lo que son indeseables, estando fuertemente favorecidas con el aumento de la temperatura, como se observó también en las reacciones de desoxigenación de cresol en el Capítulo III para Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y en el VI para Pt/SiO<sub>2</sub>. Los xilenos sólo se observan a temperaturas inferiores a 400 °C. En las condiciones a las que fue realizada esta experiencia, el fenol formado se desoxigena por completo a benceno y por lo tanto no se obtiene como producto de reacción.



**Figura 9.15:** Conversión de anisol y rendimientos a productos sobre Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>, en función de la temperatura de reacción. Camino ascendente (A), camino descendente (B), W/F = 0,8 gcat.h.g<sub>anisol</sub><sup>-1</sup>, relación H<sub>2</sub>/anisol=83. Referencias: Conversión de anisol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▽), metilciclohexano (●), tolueno (■), xilenos (x) fenol (▶), metilanisol (○), otros oxigenados (□).

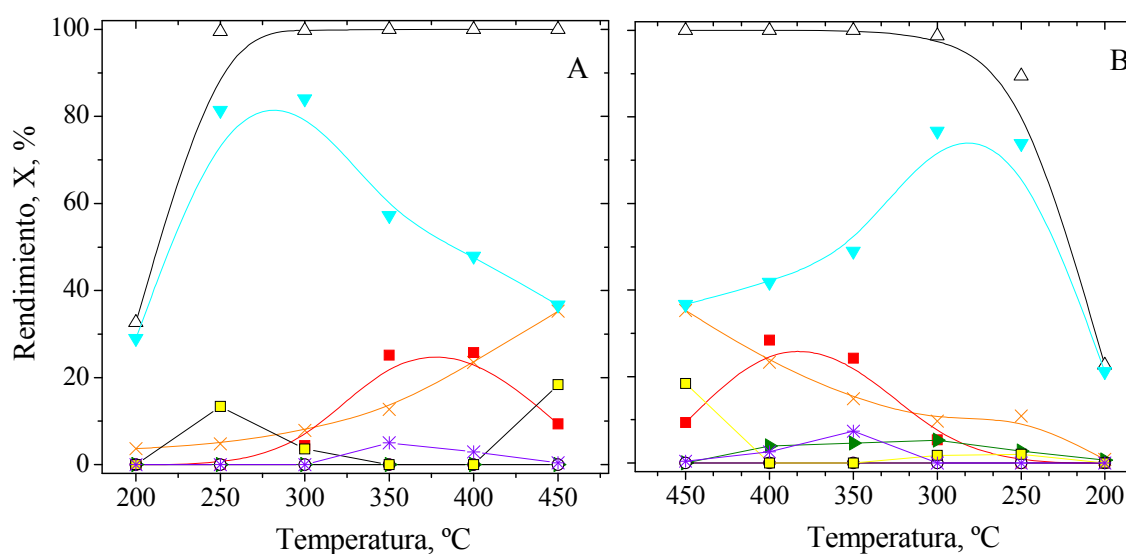
La suma de los rendimientos de benceno y xileno se maximiza a 250 °C. A esta temperatura, la relación de  $(Benceno + Xileno)/(Livianos + oxigenados)$  es la más alta. Por lo tanto, 250 °C es la temperatura óptima para este tiempo de contacto para la desoxigenación de anisol.

La influencia de la temperatura de reacción sobre la distribución de productos también se evaluó con el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los porcentajes de conversión y los rendimientos en función de la temperatura de reacción se muestran en la Figura 9.16. El tiempo de contacto para esta reacción fue de 0,8 g<sub>cat</sub>.h.g<sub>anisol</sub><sup>-1</sup> y la relación H<sub>2</sub>/anisol=83. En este caso, también fue posible obtener productos desoxigenados en todo el rango de temperaturas estudiado. La producción de compuestos livianos se ve favorecida al aumentar la temperatura de reacción. Los xilenos sólo se observan entre 300 y 450 °C. A diferencia de lo que ocurre sobre Pt/SiO<sub>2</sub>, estos compuestos presentan un máximo en selectividad a 350 °C. La máxima producción de tolueno se obtiene entre 350 y 400 °C, mientras que la selectividad a benceno disminuye con la temperatura en el rango estudiado. Esta experiencia se realizó con un alto tiempo de contacto, por lo que el fenol

formado se desoxigenó por completo a benceno durante el camino ascendente de temperatura. Debido a la desactivación, se observa fenol en el camino descendente de temperatura.

La suma de los rendimientos de benceno, xileno y tolueno se maximiza a 300 °C. A esta temperatura, la relación de  $(\text{Benceno} + \text{Xileno} + \text{tolueno}) / (\text{Livianos} + \text{oxigenados})$  se maximiza. Por lo tanto, para este catalizador 300 °C es la temperatura óptima para este tiempo de contacto para la desoxigenación de anisol.

La conclusión importante es que, sin tener en cuenta el tiempo de contacto usado en la reacción, existe una temperatura intermedia óptima que permite obtener el máximo de productos desoxigenados sin una pérdida significativa de rendimiento y desactivación por depósitos de carbono.



**Figura 9.16:** Conversión de anisol y rendimientos a productos sobre Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en función de la temperatura de reacción. Camino ascendente (A), camino descendente (B), W/F = 0,8 gcat.h.ganisol<sup>-1</sup>, relación H<sub>2</sub>/anisol=83. Referencias: Conversión de anisol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▽), metilciclohexano (●), tolueno (■), xilenos (x), fenol (▶), metilanisole (○), otros oxigenados (□).

### 9.3.2.7 Balance de C

Se realizó el balance de C, para el cual se debe tener en cuenta que, al igual que en los balances realizados en capítulos anteriores, los hidrocarburos livianos no se re-

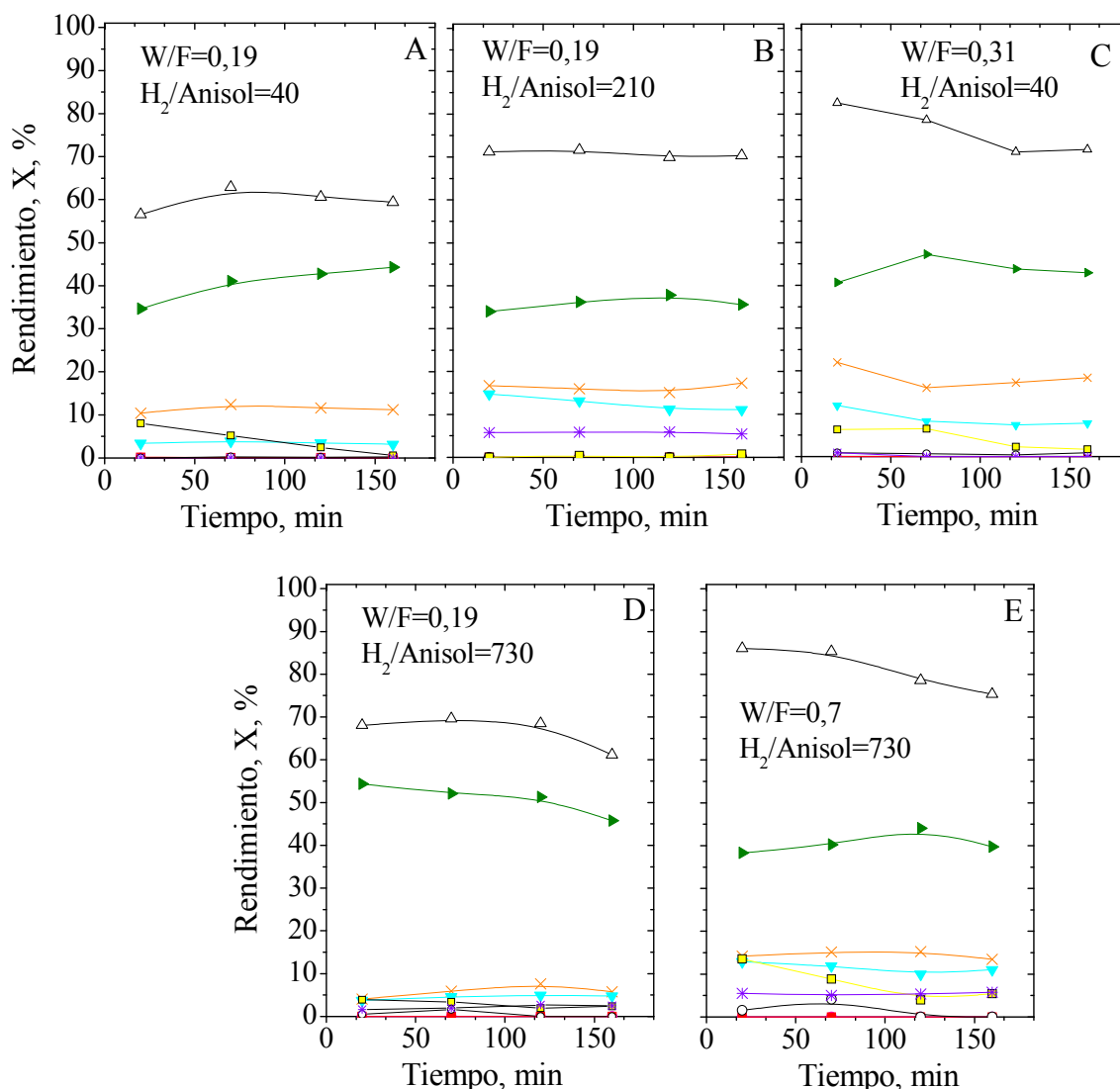
solvían en el sistema analítico empleado. Suponiendo que los hidrocarburos livianos son mayoritariamente metano, con el catalizador Pt(1,7)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en una reacción de 160 min a 400 °C, W/F=0,08 h, H<sub>2</sub>/anisol=83, la recuperación de C es del 99,2 %. Sin embargo, como se ha mencionado, existen otros compuestos con mayor cantidad de C, por lo que, en teoría, la pérdida puede ser menor del 0,8 %. Para 160 min a 400 °C, W/F=1,3 h, H<sub>2</sub>/anisol=131, la recuperación de C es del 99,9 %.

Para el caso de Pt/SiO<sub>2</sub> en una reacción de 160 min a 400 °C, W/F=0,02 h, H<sub>2</sub>/anisol=83, la recuperación de C es del 83% suponiendo que los productos livianos son metano y de 92 % suponiendo una cantidad promedio de 4 C por molécula de livianos.

Para el caso de Pt/NaB en una reacción de 160 min a 400 °C, W/F=0,02 h, H<sub>2</sub>/anisol=83, la recuperación de C es del 80 % suponiendo que los productos livianos son metano y de 90 % suponiendo una cantidad promedio de 4 C por molécula de livianos.

### 9.3.2.8 Efecto de la relación de H<sub>2</sub>/anisol sobre la distribución de productos

El efecto de la relación H<sub>2</sub>/anisol sobre la distribución de productos se evaluó con el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> a 300 °C, ya que a temperaturas más altas no se observaron xilenos y se obtuvieron bajos rendimientos, como se indicó en la sección anterior. La Figura 9.17 muestra los resultados de reacciones llevadas a cabo con el mismo tiempo de contacto: W/F= 0,19 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>Anisol</sub>)<sup>-1</sup>, pero diferente relación H<sub>2</sub>/anisol, siendo esta relación 40 y 201 para los gráficos A y B, respectivamente. La relación molar H<sub>2</sub>/anisol se varió cambiando la presión parcial de H<sub>2</sub> en una corriente de N<sub>2</sub>, y manteniendo constante la velocidad de flujo total a 30 ml.min<sup>-1</sup>.



**Figura 9.17:** Conversión de anisol y rendimientos a productos sobre Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>. a 300 °C. Referencias: Conversión de anisol (Δ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno (▼), tolueno (■), xilenos (x) fenol (►), metilanisol (○), otros oxigenados (□).

La Tabla 9.5 muestra que la cantidad de coque depositada disminuye muy levemente al aumentar la relación H<sub>2</sub>/anisol en un factor de 5. Sin embargo, el nivel de conversión es aproximadamente sólo 20% mayor, y se obtienen diferentes selectividades, siendo la diferencia principal la producción de xilenos y mayor producción de benceno al aumentar la proporción de H<sub>2</sub>. Esta diferencia podría ser consecuencia del mayor nivel de conversión alcanzado en estas condiciones, logrando así mayor selectividad en los productos mencionados. Con el fin de dilucidar si la presencia de xilenos está rela-

cionada con la mayor conversión, o a un efecto de la relación de  $H_2$ /anisol cambiando las velocidades relativas de las etapas del mecanismo, se llevó a cabo una nueva reacción buscando obtener la misma conversión en ambas concentraciones de hidrógeno.

**Tabla 9.5:** Depósitos carbonosos sobre el catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> usado, luego de 160 min de reacción, a 300 °C en diferentes condiciones de tiempo de contacto y relación  $H_2$ /anisol.

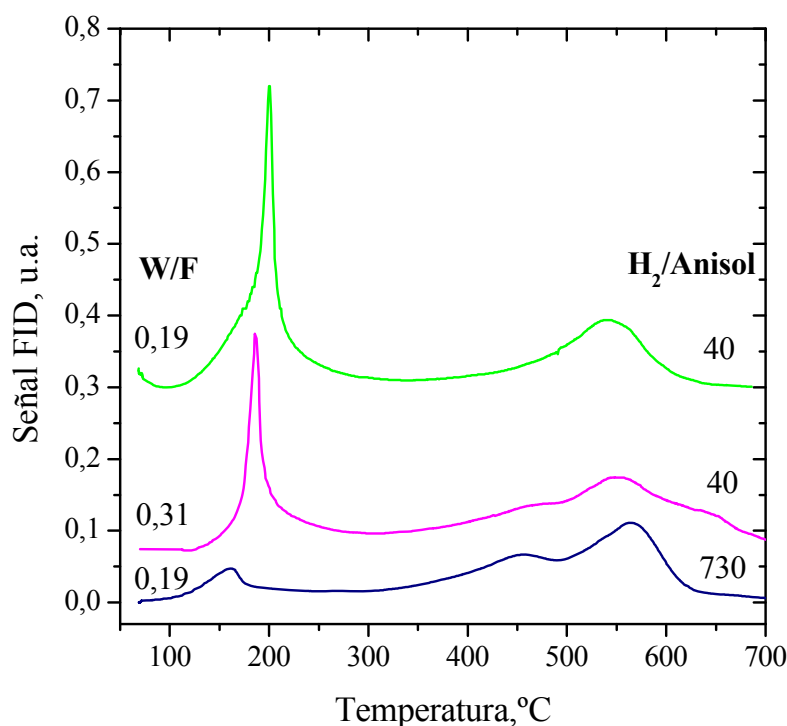
Tiempo de contacto (W/F) $g_{cat} \cdot h \cdot g_{anisol}^{-1}$	Relación molar $H_2$ /Anisol	Depósitos carbonosos (TPO) %
0,31	40	1,21
0,19	40	1,37
0,19	201	1,24
0,19	730	1,02

La Figura 9.17C muestra los resultados obtenidos, con una relación de  $H_2$ /anisol = 40, con una conversión en el rango  $X = 75-80 \%$ , similar a la obtenida con relación  $H_2$ /anisol=201. No se observaron xilenos y la concentración de benceno fue menor. Esto indica que la relación  $H_2$ /anisol tiene un rol muy importante en el cambio de las velocidades relativas de las reacciones involucradas en el sistema. No obstante, dado que tanto los xilenos como el benceno, son productos obtenidos luego de una secuencia de reacciones, es de esperar que estos productos no aparezcan a bajos niveles de conversiones.

La Figura 9.17D, muestra resultados obtenidos utilizando una muy alta proporción de hidrógeno (relación  $H_2$ /anisol = 730), y un nivel de conversión  $X = 55 \%$ , similar a la alcanzada usando una relación  $H_2$ /anisol = 40, presentada en la Figura 9.17A. Se observó una baja cantidad de xilenos en este experimento, por lo que obviamente, la obtención de estos productos se ve favorecida por altas relaciones  $H_2$ /Anisol, pero además se deben alcanzar altas conversiones. Esto se verificó con una reacción en la cual se alcanzó alto nivel de conversión y alta relación de  $H_2$ /anisol, tal como se muestra en la Figura 9.17E.

Los valores de depósitos carbonosos calculados a través de la técnica de TPO luego de 160 min de reacción a 300 °C correspondientes a estos experimentos, se encuentran en la Tabla 9.5. Los Perfiles obtenidos se muestran en la Figura 9.18.





**Figura 9.18:** Perfiles de TPO para Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> usado, luego de 160 min de reacción, a 300 °C en diferentes condiciones de tiempo de contacto y relación H<sub>2</sub>/anisol.

### 9.3.2.9 Estabilidad y regeneración de los distintos catalizadores

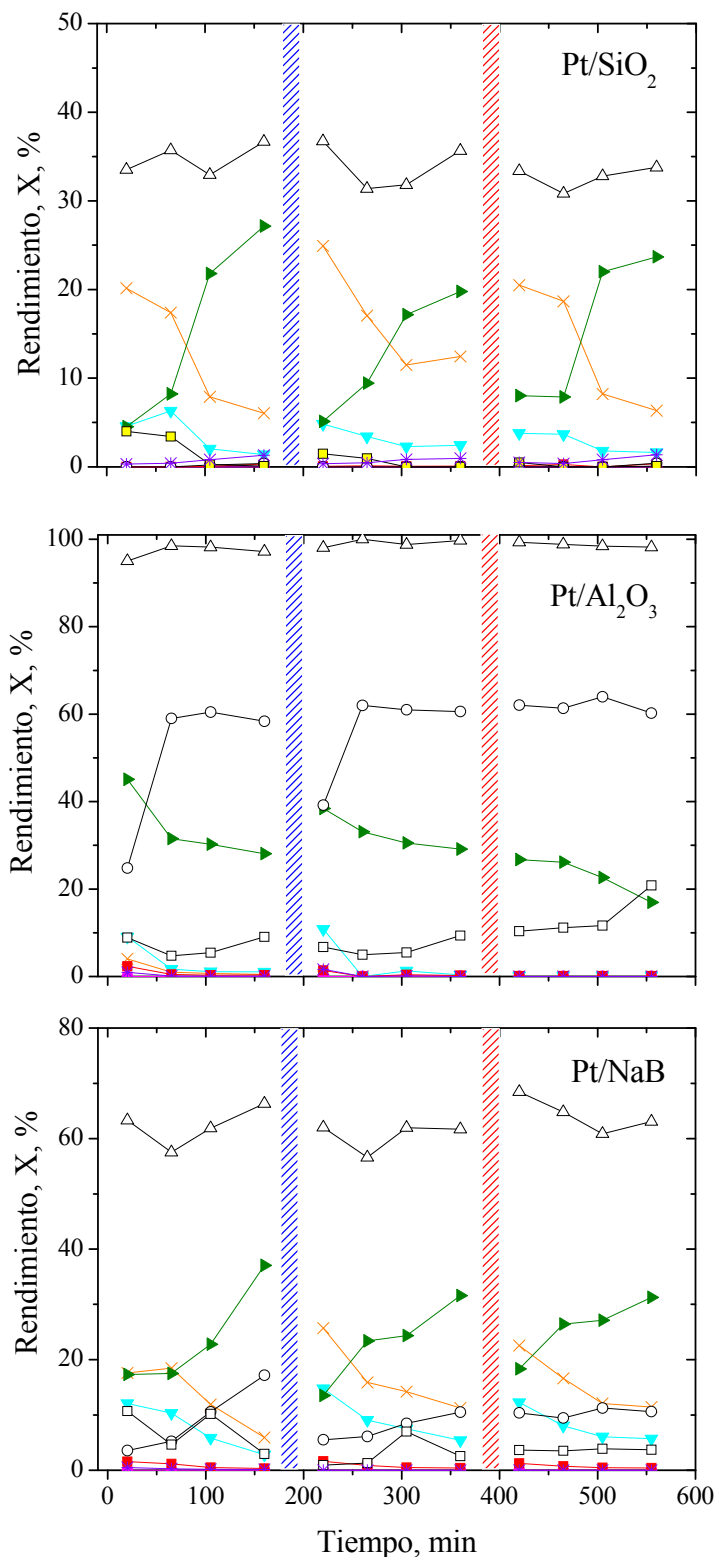
Todos los catalizadores estudiados presentaron desactivación debido a deposición de coque. Como se observó en la Figura 9.10, el perfil de TPO para el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> presenta dos máximos, habiéndose obtenidos similares perfiles para todos los catalizadores usados estudiados en este capítulo. Estos dos máximos corresponden a carbono depositado sobre el metal o cerca de las partículas de metal, y sobre el soporte, respectivamente, como se discutió previamente en el estudio de la desoxigenación de cresol en los Capítulos III, IV, VI y VII.

Se ha visto que tanto la función metálica como la ácida son necesarias para obtener alta actividad y selectividad hacia los productos deseados. El estudio de los depósitos carbonosos formados a diferentes W/F discutidos previamente, sugirieron que la función ácida forma el coque más rápidamente que la metálica. Los resultados

mostrados en la Figura 9.10, indican que a altos W/F el coque se deposita principalmente sobre los sitios ácidos. Lo contrario se observa para menores W/F.

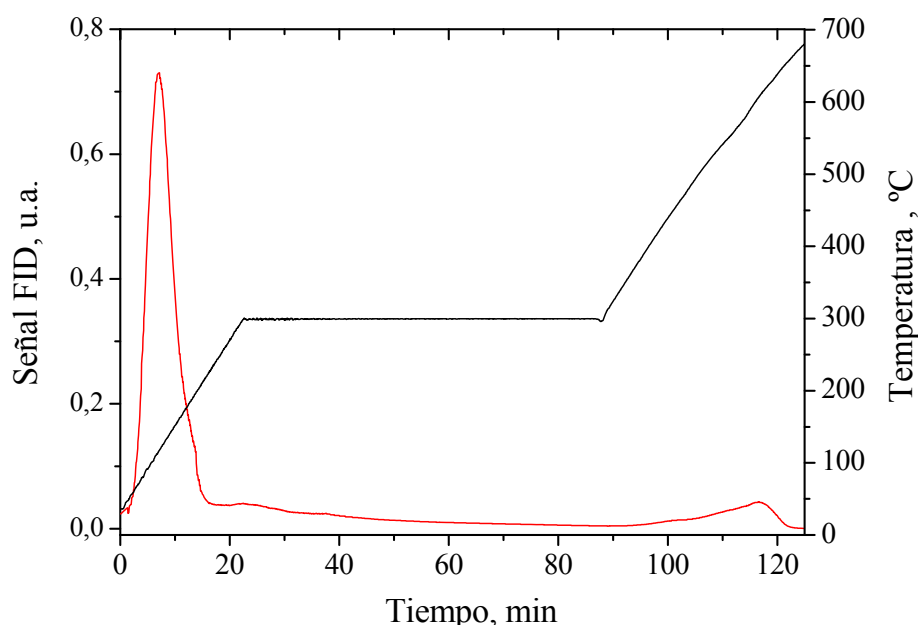
En base a los resultados obtenidos tanto con cresol como con anisol, para lograr la regeneración del catalizador es fundamental recuperar principalmente la función metálica. La experiencia para este estudio con Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> fue realizada a 300 °C en condiciones tales que el W/F fue de 0,02 g<sub>cat</sub>.h.(g<sub>anisol</sub>)<sup>-1</sup>. Para Pt(1,7%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Pt(1,7)/NaB los valores de W/F fueron 0,08 y 0,05 h y las temperatura de reacción 300 y 400 °C, respectivamente. En todos los casos la relación H<sub>2</sub>/anisol fue 83. Estos valores se seleccionaron con el fin de tener una desactivación significativa. Los valores de conversión a lo largo del tiempo no se modificaron apreciablemente, pero sí lo hicieron los valores de rendimiento a los distintos productos, demostrando que existe desactivación a lo largo de la reacción. Inicialmente se realizó una experiencia donde, luego de 160 min, se purgó 30 min en H<sub>2</sub> a la temperatura de reacción. El primer tratamiento consistió en utilizar aire a 350 o 400 °C durante 1h hasta lograr eliminar el coque representado por el primer pico del TPO. Los resultados se muestran en la Figura 9.19.

Ambos tratamientos de regeneración resultaron adecuados, dado que se recuperó la actividad y la distribución de productos. Como ejemplo, la Figura 9.20 muestra el perfil de TPO obtenido para el catalizador Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub> para el tratamiento de 1h a 350 °C en aire. Se ve que la mayor parte del 1° pico, correspondiente al carbón formado sobre o en las cercanías del metal, se reduce. Sin embargo, luego de 1 h en aire, aún queda cierta cantidad de carbón sobre el soporte que no se quema, a pesar de lo cual la cantidad de sitios ácidos remanente alcanza para lograr la misma conversión inicial. Es decir, la proporción función metálica-sitios ácidos sigue siendo suficiente para recuperar la actividad con buen rendimiento a compuestos desoxigenados.



**Figura 9.19:** Regeneración: 1° tratamiento con aire a la T de reacción, 2° tratamiento con H<sub>2</sub> a 500 °C. Conversión de anisol y rendimientos a productos en función de la temperatura de reacción. H<sub>2</sub>/anisol=83. Condiciones: Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>: 300 °C, W/F=0,02 h; Pt(1,7)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 400 °C, W/F=0,08 h; Pt(1,7)/NaB: 400 °C W/F=0,05 h. Referencias: Conversión de anisol ( $\Delta$ ), Rendimiento de livianos C1-C5 (X), benceno ( $\nabla$ ), metilciclohexano ( $\bullet$ ), tolueno ( $\blacksquare$ ), xilenos (x) fenol ( $\blacktriangleright$ ), metilanisol ( $\circ$ ), otros oxigenados ( $\square$ ).

Luego de 160 min de reacción en la segunda etapa, se purgó nuevamente durante 30 min en  $H_2$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y se trató 1h a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  en  $H_2$ . La regeneración con  $H_2$  permitió recuperar actividad y selectividad en los catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/NaB, pero no resultó totalmente satisfactoria en Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En los Capítulos IV, VI y VII, se estudió la regeneración de estos catalizadores al alimentar cresol al sistema, y se observó el mismo comportamiento, es decir, la regeneración con aire era factible en todos los catalizadores, pero la regeneración en  $H_2$  era sólo posible con Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/NaB. La razón para este comportamiento en el caso de la reacción de desoxigenación cresol, fue que el tratamiento a alta temperatura en hidrógeno del catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> condujo a la formación de un coque de alta toxicidad. Esto produjo una disminución de la actividad de la función ácida, de tal manera que el catalizador pierde la capacidad de deshidratación necesaria para obtener el tolueno, producto de la desoxigenación de cresol. La falta de sitios ácidos de Brønsted y la presencia casi exclusiva de sitios ácidos de Lewis fuertes en el catalizador Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pueden estar relacionadas con la formación de coque con alta toxicidad. Esta explicación puede ser extendida para la desoxigenación de anisol, ya que las reacciones que conducen a los productos observados en este caso requieren sitios ácidos.



**Figura 9.20:** Perfil de TPO para regeneración con aire a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h para Pt(1,7)/SiO<sub>2</sub>.

## 9.4 CONCLUSIONES

En este capítulo, se estudió la desoxigenación de anisol con catalizadores de platino soportado sobre materiales de distinta acidez. Se utilizó una sílice neutra, soportes de acidez baja como sílice y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y soportes de acidez intermedia como zeolita NaB y NaHB. El metal es responsable de la desoxigenación de fenol, y varias reacciones como desproporción, isomerización y alquilación son catalizadas por los sitios ácidos del soporte. La desmetilación de anisol es catalizada por las dos funciones, metálica y ácida, en particular de tipo de Brønsted. Es factible desoxigenar anisol a benceno con alta selectividad, por ejemplo con  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $W/F = 0,8 \text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{g}_{\text{anisol}}^{-1}$ , relación  $\text{H}_2/\text{anisol}=83$ , y baja temperatura, aproximadamente  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sólo en ciertas condiciones, alta presión parcial de  $\text{H}_2$  y muy altos tiempos de contacto, es posible desoxigenar anisol a xileno y benceno. Bajo condiciones de reacción moderadas, el principal producto desoxigenado es benceno, producido esencialmente por la reacción catalizada por metal y sólo se requiere bajo nivel de acidez de Brønsted, requerida para el primer paso de desmetilación de anisol. Por esa razón, el  $\text{Pt}/\text{SiO}_2$  es adecuado para catalizar esta reacción. Algo de tolueno también puede producirse, pero sólo se observa cuando se utilizan catalizadores ácidos, como los catalizadores de platino sobre zeolitas beta o alúmina. El catalizador  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  requiere valores muy altos de tiempo de contacto con el fin de ser selectivo a productos desoxigenados, puesto que su nivel de acidez Brønsted, necesario para la desmetilación de anisol, es muy bajo. El  $\text{Pt}/\text{NaB}$  y más aún, el  $\text{Pt}/\text{NaHB}$  son más selectivos a los productos denominados “otros oxigenados”, ya que su producción se ve favorecida por sus valores altos de acidez. Es decir, se requiere solo una cierta cantidad baja de sitios Brønsted para obtener productos desoxigenados, o sea lograr la desmetilación de anisol, paso previo a la desoxigenación de fenol a benceno y evitar la formación de “otros oxigenados”.

Por otro lado, la acidez es positiva considerando que promueve las reacciones de alquilación minimizando así la pérdida de carbonos. Es por eso, que debe lograrse un balance racional entre alta producción de productos desoxigenados y baja pérdida de

carbonos. Existe una temperatura óptima para cada catalizador que permite desoxigenar anisol sin pérdida significativa de C y baja desactivación por formación de coque.

Los catalizadores bifuncionales exhiben una ventaja única para la conversión de compuestos aromáticos que contienen un grupo metoxi en comparación con cualquier otro catalizador de desoxigenación en el que la pérdida de carbono es inevitable. En el proceso de hidrocraqueo a baja temperatura, catalizada por catalizadores ácidos sin contener metal, el metilo del grupo metoxi se elimina como metanol. Por otro lado, en procesos de hidrotratamiento de alta temperatura con catalizadores sulfurados existe gran pérdida de C como CH<sub>4</sub> [5]. En el catalizador de Pt/zeolitas beta, la mayoría de los metilos se transfieren al anillo aromático y retenido después de la desoxigenación, minimizando la pérdida de carbono.

Finalmente, los catalizadores estudiados en este capítulo pueden ser regenerados en aire a temperaturas relativamente bajas.

## 9.5 REFERENCIAS

- [1] K. Li, R. Wang, J. Chen, Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni<sub>2</sub>P, MoP, and NiMoP Catalysts, *Energy Fuels*, 25 (2011) 854-63.
- [2] Y. Yang, C. Ochoa-Hernández, V.A. de la Peña O'Shea, P. Pizarro, J.M. Coronado, D.P. Serrano, Effect of metal-support interaction on the selective hydrodeoxygenation of anisole to aromatics over Ni-based catalysts, *Appl. Catal. B*, 145 (2014) 91-100.
- [3] G. Rodríguez-Gattorno, L.O. Alemán-Vázquez, X. Angeles-Franco, J.L. Cano-Domínguez, R. Villagómez-Ibarra, Cyclohexane ring opening on alumina-supported Rh and Ir nanoparticles, *Energy Fuels*, 21 (2007) 1122-26.
- [4] M.Á. González-Borja, D.E. Resasco, Anisole and Guaiacol Hydrodeoxygenation over Monolithic Pt-Sn Catalysts, *Energy Fuels*, 25 (2011) 4155-62.
- [5] X. Zhu, L.L. Lobban, R.G. Mallinson, D.E. Resasco, Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst, *J. Catal.*, 281 (2011) 21-29.
- [6] R.C. Runnebaum, R.J. Lobo-Lapidus, T. Nimmanwudipong, D.E. Block, B.C. Gates, Conversion of anisole catalyzed by platinum supported on alumina: The reaction network, *Energy Fuels*, 25 (2011) 4776-85.
- [7] C. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier, 2007.
- [8] C. Meephoka, C. Chaisuk, P. Samparnpiboon, P. Praserthdam, Effect of phase composition between nano  $\gamma$ - and  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in CO oxidation, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 546-50.
- [9] M.J. Tiernan, O.E. Finlayson, Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl. Catal. B*, 19 (1998) 23-35.
- [10] A.C.S.F. Santos, S. Damyanova, G.N.R. Teixeira, L.V. Mattos, F.B. Noronha, F.B. Passos, J.M.C. Bueno, The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the partial oxidation of methane, *Appl. Catal. A*, 290 (2005) 123-32.
- [11] D.R. Taylor, K.H. Ludlum, Structure and orientation of phenols chemisorbed on gamma-alumina, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 2882-86.
- [12] X. Zhu, R.G. Mallinson, D.E. Resasco, Role of transalkylation reactions in the conversion of anisole over HZSM-5, *Appl. Catal. A*, 379 (2010) 172-81.





# CAPÍTULO X

Conclusiones y Actividades futuras



En este capítulo se presenta un resumen de las principales observaciones y conclusiones obtenidas en el presente estudio, y además algunas cuestiones específicas que surgieron en el desarrollo de la tesis, que necesitan trabajos de investigación adicionales para ser respondidas. Por último, se mencionan algunas líneas de investigación que pueden ser abordadas en función de los resultados aquí reportados.

## 10.1 CONCLUSIONES FINALES

Con el objetivo de alcanzar un mayor conocimiento sobre alternativas tecnológicas para el necesario procesamiento de un bio-oil, en esta tesis se evaluó la posibilidad de desoxigenar catalíticamente los compuestos modelo, m-cresol, fenol y anisol. Los resultados son útiles para el estudio de la desoxigenación de otros compuestos químicos representativos del bio-oil, y permitirán pre-diseñar catalizadores y sistemas reaccionantes para procesar mezclas de compuestos oxigenados.

Los catalizadores de platino soportado sobre diversos materiales son activos para la reacción de desoxigenación de m-cresol a presión atmosférica; siendo los principales productos de reacción tolueno, benceno, metilciclohexano y fenol, dependiendo de las condiciones de reacción. Dentro de los productos desoxigenados, el tolueno se prefiere frente al benceno debido a que este último posee restricciones ambientales más severas para ser usado como combustible. El rendimiento del producto deseado se puede regular mediante el cambio de la carga de metal, la relación  $H_2$ /cresol y la temperatura de reacción. Tanto la función metálica como la ácida son necesarias para lograr máxima desoxigenación, sin embargo, se ha visto que existe una relación óptima de sitios metálicos-sitios ácidos que mejora la selectividad hacia tolueno y la estabilidad del catalizador. En este último aspecto, la fuerza de los sitios ácidos y su densidad son parámetros de central importancia.

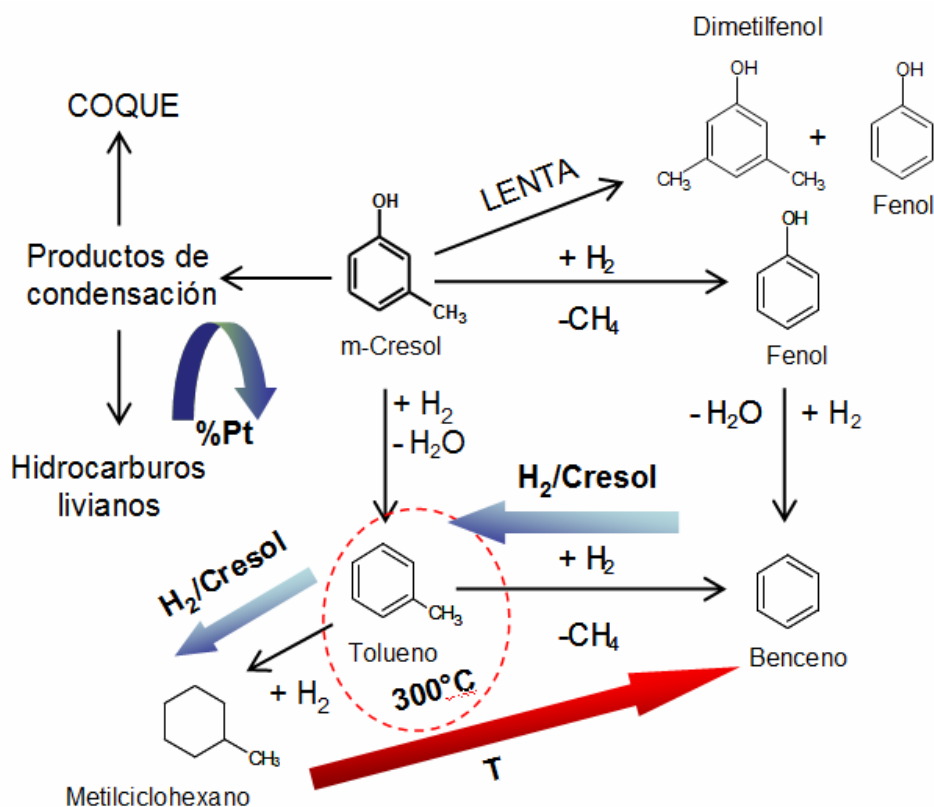
La desactivación del catalizador se debe principalmente a productos de condensación de cresol depositados sobre la superficie del mismo. El coque se produce principalmente por un mecanismo paralelo y se deposita sobre ambas funciones,

metálica y ácida. Es decir, la presencia de altas concentraciones de cresol en el medio reaccionante conduce a una alta formación de coque.

En cuanto a la influencia de la densidad, tipo y fuerza de sitios ácidos, aparentemente los del tipo Brønsted fuertes, así como una alta densidad de sitios, son perjudiciales para la estabilidad del catalizador, ya que participan en la formación de coque.

Las estructuras mesoporosas son más convenientes para tener un catalizador más estable ya que las zeolitas microporosas conducen a una rápida y mayor desactivación por bloqueo de los poros.

El catalizador que mostró los mejores resultados en la desoxigenación de m-cresol fue Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, teniendo una adecuada densidad y fuerza de sitios ácidos, en este caso particular del tipo de Lewis. En el esquema siguiente, se resumen las observaciones más importantes del sistema, indicando el efecto de las principales variables.



**Figura 10.1:** Resumen efecto de las variables estudiadas en la desoxigenación de m-cresol con Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Asimismo, la desoxigenación del mismo compuesto a presión atmosférica se puede llevar a cabo efectivamente con catalizadores de paladio sobre distintos soportes. Los productos desoxigenados más importantes son tolueno y benceno.

Catalizadores de metales nobles, de níquel y hierro sobre sílice presentaron buenos resultados. Se obtuvo alta selectividad a productos desoxigenados con Fe/SiO<sub>2</sub>, pero su estabilidad es menor que en el caso de los metales nobles. Por el contrario, el catalizador de níquel presentó gran estabilidad pero menor selectividad a los compuestos deseados.

Finalmente, con los conocimientos adquiridos durante la tesis, se estudió la desoxigenación de anisol con catalizadores de platino. El metal es responsable de la desoxigenación fenólica, y muchas reacciones como desproporción, isomerización y alquilación son catalizadas por el soporte ácido. Es factible desoxigenar anisol a benceno. La desmetilación de anisol, paso previo a la desoxigenación de fenol, es catalizada por las dos funciones, metálica y ácida, en particular de tipo Brønsted. Por esa razón, el catalizador Pt/SiO<sub>2</sub> es el más adecuado para catalizar esta reacción, debido a que posee baja densidad de sitios que en su mayor proporción son del tipo Brønsted. Los catalizadores de Pt/zeolitas son más selectivos a productos oxigenados alquilados, ya que su producción se ve favorecida con alta densidad de sitios ácidos.

Los catalizadores bifuncionales exhiben una ventaja única para la conversión de compuestos aromáticos que contienen un grupo metoxi, en comparación con cualquier otro catalizador de desoxigenación en el que la pérdida de carbono es inevitable. Sin embargo, la formulación del catalizador para ser usado en la desoxigenación de anisol debe tener en cuenta que sólo una pequeña cantidad de sitios ácidos, de Brønsted, es necesaria, ya que permite la desmetilación de anisol, primer paso para la obtención de benceno y lograr bajos rendimientos de productos pesados. La temperatura óptima de reacción resultó ser 250 °C.

En todos los casos, durante la reacción de anisol o cresol los sitios ácidos se envenenan más rápido que los sitios metálicos. Un tratamiento relativamente suave en

aire a una temperatura próxima a la temperatura de reacción es suficiente para regenerar todos los catalizadores estudiados, por recuperación de los sitios metálicos y una alta fracción de los sitios ácidos.

En resumen:

– Para la desoxigenación de m-cresol, la temperatura que maximiza la producción de desoxigenados es 300 °C. A fin de tener un alto rendimiento hacia tolueno, es deseable tener: a) un catalizador con alta relación sitios metálicos-sitios ácidos, b) baja densidad de sitios ácidos pero suficiente para permitir la deshidratación, c) sitios con fuerza relativamente alta para permitir que no se acumulen productos condensados en la superficie. Además, una alta densidad de sitios ácidos de Brønsted aparentemente cataliza la formación de productos pesados, y por tanto, son perjudiciales para la estabilidad del catalizador.

– En la desoxigenación de anisol, la temperatura óptima es 250-300 °C y los sitios Brønsted son requeridos para la desmetilación de la molécula de reactivo y las reacciones de transalquilación que minimizan la pérdida de C.

– En ambos casos, una alta densidad de sitios ácidos es negativa para la selectividad y estabilidad del catalizador. Por otro lado, la acidez es positiva considerando que promueve las reacciones de alquilación minimizando así la pérdida de carbonos.

Estas diferencias en las condiciones dadas entre las moléculas estudiadas deben tenerse en cuenta para seleccionar las variables y las características del catalizador para desoxigenar una mezcla de compuestos oxigenados, con vistas a lograr el tratamiento de un bio-oil real.

Se debe evaluar la posibilidad de utilizar un único catalizador, con el cual se intente buscar las condiciones que permitan lograr un balance racional entre alta producción a desoxigenados, y baja pérdida de C, o bien, utilizar varios catalizadores en secuencia en un mismo reactor o reactores en serie que operen en distintas condiciones.

Por ejemplo, un primer lecho en el cual el anisol se transforma eficientemente en fenol, y un segundo lecho en el cual el fenol y el m-cresol se desoxigenan a benceno y tolueno respectivamente.

## 10.2 CUESTIONES PENDIENTES

El objetivo inicial de la tesis fue evaluar la posibilidad de desoxigenar moléculas modelo que representan las diferentes clases de compuestos químicos presentes en el bio-oil. Se escogió comenzar con los compuestos más difíciles de desoxigenar, que según la información reportada en bibliografía son los fenólicos. Algunos de los compuestos preseleccionados para incluir en este estudio fueron la ciclohexanona, y el furfural, que se encuentra en altas concentraciones en los bio-oils.

Otro objetivo que se planteó, y no pudo incluirse en este estudio, fue mejorar la capacidad hidrogenolítica del Pt a través del agregado de Re o Ir, con el objetivo de reducir el consumo de H<sub>2</sub>, disminuyendo su presión parcial utilizada en la reacción. La regulación de la actividad para hidrogenólisis se podría realizar con el agregado de azufre al catalizador.

El estudio de catalizadores de metales no nobles debería profundizarse, para encontrar las propiedades y condiciones de reacción de manera de maximizar la producción de desoxigenados.

## 10.3 ACTIVIDADES FUTURAS

La buena actividad de algunos de los catalizadores estudiados justifica que sean evaluados con alimentaciones más complejas y menor presión parcial de hidrógeno.

En base a estos estudios, y los reportados por otros autores, se realizará un estudio más avanzado del proceso de desoxigenación, trabajando con mezclas de compuestos modelos, incluyendo agua, y de bio-oil reales, de manera de determinar las velocidades de reacción de diferentes compuestos en forma competitiva.

En estos estudios se pondrá énfasis en los aspectos relacionados con la estabilidad y regenerabilidad de los catalizadores.

Se prestará particular atención a catalizadores con metales no nobles como el níquel y el hierro, lo cual permitiría disminuir notablemente los costos de catalizador y consecuentemente los del proceso, y lograr independencia de metales de mayor costo de obtención y menos abundantes en la naturaleza.

Por otro lado se trabajará sobre la acidez del soporte, a través de funcionalizaciones con diversos cationes. Se buscará la densidad, fuerza y tipo de sitios que optimice la producción hacia los compuestos deseados. Se trabajará con materiales mesoporosos (como por ejemplo, sílice tipo SBA-15) con el objetivo de mejorar los aspectos difusivos internos y minimizar la desactivación por bloqueo de poros.

Estos aportes serán de gran utilidad para el desarrollo de estas líneas de trabajo, que prácticamente aún no se llevan adelante en el país.