



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

TESIS PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO
ACADÉMICO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

“PREPARACIÓN POR EL MÉTODO DE REDUCCIÓN CATALÍTICA
DE CATALIZADORES Pt-Re-Ge/ Al_2O_3 Y Pt-Re-Sn/ Al_2O_3
DE REFORMADO DE NAFTAS. CARACTERIZACIÓN Y
REGENERACIÓN”

TESISTA: ING. SILVANA A. D'IPPOLITO
DIRECTOR: DR. CARLOS L. PIECK
CO-DIRECTOR: DR. CARLOS R. VERA

LUGAR DE TRABAJO: INCAPE-FIQ-UNL

JURADOS: LUIS A. ARRUA
MIGUEL A. BALTANAS
SERGIO G. MARCHETTI

Año 2007

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a las personas que me alentaron, acompañaron y ofrecieron su amistad antes, desde el comienzo y durante este desafío. Es por ello que deseo agradecer especialmente a mi familia, amigos, compañeros de cursos y de laboratorio, vecinos, al “grupo soporte” (lab. 48) y a quienes día a día brindaron un simple hola, una sonrisa, una breve charla al “balconear” o al pasar.

Considero importante agradecer a quienes creyeron en mí antes del inicio de esta etapa que llegó a su fin, Roberto Williams y Mirta Aranguren.

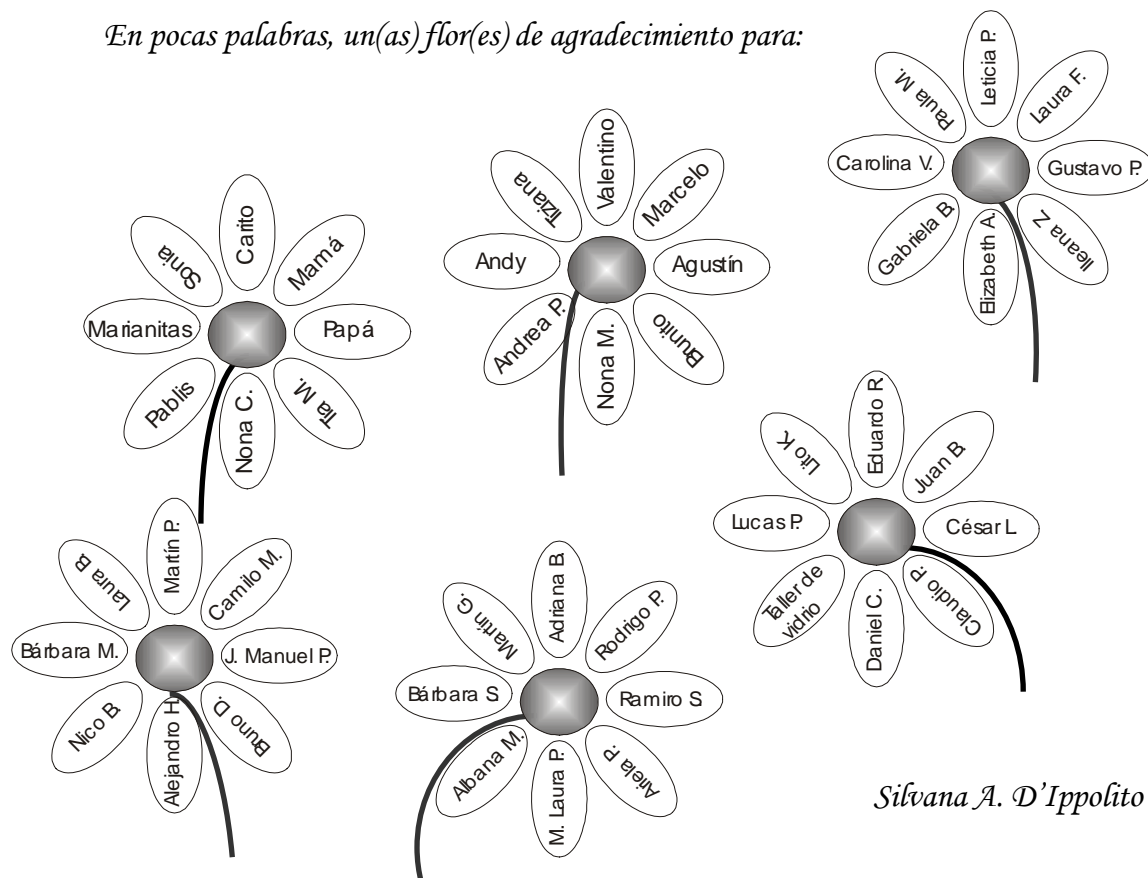
En especial agradezco a dos personas que hicieron que no desista en mi primer año de doctorado; siendo amigos, vecinos y compañeros, Ezequiel López y Patricio Campero.

Gracias a Aurelie, Alexander, Marieme, Petresor, Kaina, Ibrain, Catherine, Florence y Patrice, por su buena disposición, ayuda, hospitalidad y colaboración durante mi estadía en Poitiers.

Merece también mi reconocimiento la ayuda oportuna recibida de Laura Gutierrez.

Particularmente agradezco a mi director, Carlos Pieck; por su confianza, apoyo, paciencia, dedicación y porque junto a mi co-director, Carlos Vera, me guió a lo largo de este camino que emprendí; a ambos les agradezco su generosidad.

En pocas palabras, un(as) flor(es) de agradecimiento para:



Silvana A. D'Ippolito

ÍNDICE

ALCANCE

RESUMEN

CAPÍTULO I

REFORMADO DE NAFTAS

2–OBJETIVOS

2– IMPORTANCIA DEL REFORMADO CATALÍTICO

3– NÚMERO DE OCTANO

5– PROCESO

6– COMPOSICIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

8– PRINCIPALES REACCIONES

9– Deshidrogenación de naftenos

9– Isomerización de parafinas

10– Aromatización

10– Deshidroisomerización de naftenos

11– Deshidrociclización de parafinas

11– Craqueo

12– Hidrogenólisis

13– Formación de coque

15– CATALIZADORES DE REFORMADO DE NAFTAS

16– VARIABLES OPERATIVAS

16– Temperatura

16– Presión

17– Relación molar hidrógeno/hidrocarburo

17– Velocidad espacial

17– Tamaño de partícula

18– REGENERACIÓN

19– Quemado de coque

19– Eliminación de sulfatos

20– Rejuvenecimiento

20– Reducción

20– Sulfuración

21– REFERENCIAS

CAPÍTULO II

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN - EXPERIMENTAL

25– OBJETIVOS**25– CATALIZADORES SOPORTADOS - COMPOSICIÓN****26– SOPORTE****27– Alúmina****27– Estructura****28– Influencia de halógenos****29– Interacción con un ácido del tipo HX****29– Influencia del pH****31– PROMOTORES****31– PREPARACIÓN DE CATALIZADORES****32– ETAPAS DE PREPARACIÓN****32– Introducción del compuesto precursor****32– Impregnación****33– Secado****33– Calcinación****34– Activación****34– TÉCNICAS DE PREPARACIÓN****34– Impregnaciones sucesivas****35– Co-impregnación****35– Método de la recarga****35– Método de reducción catalítica****36– Catalizadores bimetálicos****36– Catalizadores trimetálicos****37– Intercambio iónico****38– EXPERIMENTAL: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES****38– SOPORTE****38– COIMPREGNACIÓN****38– Catalizador base Pt-Re/Al₂O₃****39– Catalizadores trimetálicos****39– IMPREGNACIÓN SUCESIVA DEL TERCER METAL****39– Catalizadores trimetálicos****39– REDUCCIÓN CATALÍTICA****39– Descripción del equipo****40– Solución de impregnación****40– Catalizadores trimetálicos****41– Catalizadores bimetálicos sometidos al proceso de reducción catalítica****41– Resumen de nomenclatura de catalizadores****43– CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES****43– TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

- 43– DETERMINACIÓN DE Ge, Sn y Cl**
- 43– FUNCIÓN METÁLICA**
 - 43– Reducción a temperatura programada (TPR)**
 - 45– Experimental: reducción a temperatura programada**
 - 45– Quimisorción de CO y de H₂**
 - 46– Experimental: quimisorción de CO**
 - 47– Experimental: quimisorción dinámica de H₂**
- 47– FUNCIÓN ÁCIDA**
 - 47– Desorción a temperatura programada (TPD) de piridina**
 - 48– Experimental: desorción a temperatura programada de piridina**
- 48– FUNCIÓN ÁCIDA O METÁLICA**
 - 48– Absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de CO y de piridina**
 - 49– Experimental: absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de piridina**
 - 49– Experimental: absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de CO**
- 50– REACCIONES TEST**
 - 50– FUNCIÓN METÁLICA**
 - 50– Deshidrogenación de ciclohexano**
 - 50– Experimental: deshidrogenación de ciclohexano (CH)**
 - 51– Hidrogenólisis de ciclopentano**
 - 52– Experimental: hidrogenólisis de ciclopentano**
 - 52– FUNCIÓN ÁCIDA**
 - 52– Isomerización de *n*-C₅**
 - 53– Experimental: isomerización de *n*-C₅**
 - 54– Isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno**
 - 55– Experimental: isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno**
 - 55– FUNCIÓN METÁLICA Y FUNCIÓN ÁCIDA**
 - 55– Reformado de *n*-C₇**
 - 57– Experimental: reformado de *n*-C₇**
 - 57– A alta presión**
 - 57– A presión atmosférica**
 - 58– Experimental: sulfuración**
- 58– DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES**
 - 59– EXPERIMENTAL: DESACTIVACIÓN POR FORMACIÓN DE COQUE**
 - 59– DETERMINACIÓN DE COQUE**
 - 59– Oxidación a temperatura programada (TPO)**
 - 60– Experimental: oxidación a temperatura programada (TPO)**

61– REGENERACIÓN**61– EXPERIMENTAL: REGENERACIÓN CON O₃****61– EXPERIMENTAL: REGENERACIÓN CON O₂/N₂****62– REFERENCIAS****CAPÍTULO III****REDUCCIÓN CATALÍTICA: INFLUENCIA DEL MEDIO DE IMPREGNACIÓN**

68– OBJETIVOS**68– ANÁLISIS DE RESULTADOS****68– REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA****70– DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO****71– QUIMISORCIÓN DE CO****71– HIDROGENÓLISIS DE CICLOPENTANO****72– DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE PIRIDINA****73– ABSORCIÓN INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER DE PIRIDINA****74– ISOMERIZACIÓN DE *n*-C₅****77– OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA****77– REACCIÓN DE *n*-C₇ A ALTA PRESIÓN****79– CONCLUSIONES****80– REFERENCIAS****81– ANEXO A****CAPÍTULO IV****REDUCCIÓN CATALÍTICA: INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE Ge**

86– OBJETIVOS**86– ANÁLISIS DE RESULTADOS****86– DEPOSICIÓN DE Ge EN LOS DISTINTOS MEDIOS DE IMPREGNACIÓN****87– PORCENTAJE DE Cl****88– REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)****89– HIDROGENÓLISIS DE CICLOPENTANO****90– DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO****92– QUIMISORCIÓN DE CO****93– DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD) DE PIRIDINA****96– ABSORCIÓN INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER****97– ISOMERIZACIÓN DE 3,3-DIMETIL-1-BUTENO**

- 98– REACCIÓN $n\text{-C}_7$ A PRESIÓN ATMOSFÉRICA
- 101– OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA(TPO)
- 102– REACCIÓN $n\text{-C}_7$ A 5 ATM
- 106– CONCLUSIONES
- 107– REFERENCIAS
- 109– ANEXO B

CAPÍTULO V

REDUCCIÓN CATALÍTICA: INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE Sn

- 119– OBJETIVOS
 - 119– ANÁLISIS DE RESULTADOS
 - 119– DEPOSICIÓN DE Sn EN LOS DISTINTOS MEDIOS DE IMPREGNACIÓN
 - 120– PORCENTAJE DE Cl
 - 120– REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)
 - 123– HIDROGENÓLISIS DE CICLOPENTANO
 - 124– DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO
 - 125– QUIMISORCIÓN DE CO
 - 127– ISOMERIZACIÓN DE 3,3-DIMETIL-1-BUTENO
 - 128– DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE PIRIDINA
 - 132– ISOMERIZACIÓN DE $n\text{-C}_5$
 - 134– OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)
 - 136– REACCIÓN $n\text{-C}_7$ A 5 ATM
 - 138– CONCLUSIONES
 - 140– REFERENCIAS

CAPÍTULO VI

PERFORMANCE DE CATALIZADORES PREPARADOS POR REDUCCIÓN CATALÍTICA PtReGe/Al₂O₃, PtReSn/Al₂O₃

- 143– OBJETIVOS
 - 143– ANÁLISIS DE RESULTADOS
 - 143– Ge Y Sn DEPOSITADO POR REDUCCIÓN CATALÍTICA
 - 144– REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA
 - 146– HIDROGENÓLISIS DE CICLOPENTANO
 - 148– DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO
 - 149– QUIMISORCIÓN DE CO
 - 151– ABSORCIÓN INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)
DE CO
 - 154– ISOMERIZACIÓN DE 3,3-DIMETIL-1-BUTENO
 - 155– DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE PIRIDINA

- 158– ISOMERIZACIÓN DE n -C₅
- 158– OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA
- 159– REACCIÓN n -C₇ A 5 ATM

162– CONCLUSIONES

163– REFERENCIAS

CAPÍTULO VII

DISTINTOS MÉTODOS DE PREPARACIÓN, TERCER METAL: Ge Y Sn

167– OBJETIVOS

167– ANÁLISIS DE RESULTADOS

- 167– REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA
- 171– HIDROGENÓLISIS DE CICLOPENTANO
- 174– DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO
- 175– QUIMISORCIÓN DE CO
- 176– ABSORCIÓN INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER DE CO
- 178– DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE PIRIDINA
- 180– ISOMERIZACIÓN DE n -C₅
- 184– REACCIÓN n -C₇ A PRESIÓN ATMOSFÉRICA
- 188– OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

192– CONCLUSIONES

193– REFERENCIAS

CAPÍTULO VIII

DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN

196– OBJETIVOS

196– ASPECTOS GENERALES

- 196– REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR DE REFORMADO
- 197– FORMACIÓN DE COQUE

199– ANÁLISIS DE RESULTADOS

- 199– DESACTIVACIÓN POR FORMACIÓN DE COQUE
- 202– REGENERACIÓN DE LOS CATALIZADORES USANDO OXÍGENO Y OZONO
- 207– DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO
- 208– HIDROGENÓLISIS DE CICLOPENTANO
- 210– REACCIÓN TEST n -C₇ A PRESIÓN ATMOSFÉRICA
- 211– REJUVENECIMIENTO

212– CONCLUSIONES

212– REFERENCIAS

216– ANEXO C

CONCLUSIONES

ALCANCE

Los catalizadores de reformado de naftas más ampliamente usados son los de Pt-Re/ Al_2O_3 -Cl. Deben ser sulfurados a fin de disminuir la hiperactividad hidrogenolítica del catalizador fresco. La sulfuración de los catalizadores se realiza ya sea por el proveedor o directamente en la unidad industrial antes de su uso. La pasivación de la función metálica también debe efectuarse luego de la regeneración. La operación de sulfuración es costosa y prolonga los tiempos de parada de la unidad industrial. Por este motivo, se sugirió pasivar la cupla Pt-Re mediante el agregado de un tercer metal como el Sn o el Ge. La incorporación de éstos por métodos tradicionales es inespecífica y gran parte de ellos se deposita en el soporte y prácticamente sin interacción con la fase metálica activa. Esto obliga a aumentar las cantidades de Ge o Sn agregadas. A su vez la adición de promotores modifica la acidez del soporte, debido al carácter básico del Sn y ácido del Ge. Con el objeto de lograr una deposición específica del Sn o Ge sobre la cupla Pt-Re se aplica el método de reducción catalítica.

Son objeto de esta tesis, los catalizadores de Pt-Re-Ge/ Al_2O_3 y Pt-Re-Sn/ Al_2O_3 preparados por el método de reducción catalítica. Se espera lograr una fuerte interacción entre los metales como consecuencia de la deposición del tercer metal directamente sobre la primera fase metálica. Es importante señalar que este método fue usado exitosamente para la preparación de catalizadores bimetálicos por diferentes grupos de investigación. El objetivo de este trabajo es extender esta técnica a la preparación de catalizadores trimetálicos. Por esta razón inicialmente se preparó un catalizador bimetálico por coimpregnación (Pt-Re/ Al_2O_3) y luego se depositó Sn o Ge sobre la fase Pt-Re por reducción catalítica.

Los aspectos estudiados fueron la influencia de la concentración del tercer metal y el pH de la solución de impregnación sobre la cantidad depositada de Ge ó Sn y las propiedades catalíticas. Las propiedades deseadas son: una alta selectividad a compuestos aromáticos, una baja actividad en craqueo y una resistencia elevada a la desactivación por coque.

A fin de comparar, también se prepararon catalizadores Pt-Re-Ge/ Al_2O_3 y Pt-Re-Sn/ Al_2O_3 por los métodos tradicionales (coimpregnación e impregnaciones sucesivas).

Las variables de preparación a ser optimizadas generalmente son la dispersión de la fase metálica (fracción de átomos metálicos superficiales relativa al número total de átomos) y su composición. En particular, para el catalizador Pt-Re, es importante lograr

la mayor interacción posible entre los componentes de la fase metálica que favorece una menor desactivación y por lo tanto los ciclos de operación (entre regeneraciones) son más largos. Esto permite una disminución de los costos operativos, de gran importancia en la industria del refinado altamente competitiva.

El estudio de los catalizadores trimetálicos se realizó a dos niveles. A nivel macroscópico se evaluaron las variables de preparación y las condiciones de regeneración. A nivel microscópico se estudiaron la dispersión y la naturaleza de la fase metálica. Este último punto presenta una especial dificultad dado el porcentaje minoritario de la fase metálica en el catalizador y la complejidad del mismo. Son numerosos los trabajos que ponen de manifiesto la íntima relación que existe entre la actividad catalítica y la dispersión metálica. Sin embargo aún no hay métodos fiables y precisos para determinar la dispersión en catalizadores bimetálicos y trimetálicos, ni correlaciones entre este parámetro estructural y la actividad del catalizador de reformado de naftas en condiciones industriales.

El diseño de catalizadores más activos, selectivos y estables surge del conocimiento básico de las relaciones entre variables de preparación, propiedades de los sitios activos y mecanismos de reacción.

RESUMEN

Se prepararon catalizadores PtReGe/Al₂O₃ y PtReSn/Al₂O₃, en los cuales el tercer metal (Ge o Sn) se depositó empleando las técnicas de coimpregnación, impregnaciones sucesivas y reducción catalítica. En todos los casos el porcentaje de Pt y de Re fue de 0.3 %. Al agregar Ge o Sn (0.3 %) mediante coimpregnación e impregnaciones sucesivas, se varió la activación de los mismos realizándose por calcinación-reducción y por reducción directa. En los catalizadores preparados por reducción catalítica, se tomó un catalizador PtRe/Al₂O₃ (coimpregnado) como “catalizador base”. A fin de estudiar la influencia del tercer metal (naturaleza y cantidad) y las modificaciones producidas por el medio de impregnación, se varió el medio de impregnación (H₂O, HCl aq. y NH₃ aq.) y el porcentaje nominal del tercer metal (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2), cabe aclarar que al adicionar Sn no se utilizó NH₃ aq.

Los catalizadores se caracterizaron mediante diferentes técnicas. La cantidad de Ge y de Sn depositada por reducción catalítica se determinó por espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES). El cloro retenido en el soporte se determinó por el método de Volhard Charpentier modificado.

La función metálica de los catalizadores se evaluó por reducción a temperatura programada (TPR), absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de CO, quimisorción de CO y de H₂. Así como también por medio de reacciones test tales como deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano. La función ácida se estudió mediante desorción a temperatura programada (TPD) de piridina (ácidez total), isomerización de 3, 3-dimetil-1-buteno (ácidez de Brønsted), FTIR-piridina (ácidez Lewis) y mediante la reacción de isomerización de *n*-pentano. El balance entre ambas funciones se evaluó a través de reformado de *n*-heptano a 5 atm y a presión atmosférica. También se determinó el coque depositado en los catalizadores luego de las reacciones test (isomerización de *n*-pentano y reformado de *n*-heptano) mediante oxidación a temperatura programada.

Por último se estudió la desactivación y regeneración variando el flujo (O₂ y O₃) y el tiempo. Para ello se seleccionaron los dos catalizadores preparados por reducción catalítica, que exhibieron la mejor performance, es decir, aquellos en los que se empleó agua destilada como medio de impregnación con 0.1% porcentaje nominal de Sn o de Ge.

Se realizaron experiencias para evaluar la influencia del método de reducción catalítica sobre las propiedades del catalizador base y se encontró que al emplear NH_3 (aq.) como medio de impregnación, el catalizador retiene menos Cl y los metales poseen una débil interacción metal-soporte. Lo contrario sucede cuando se utiliza HCl como medio de impregnación, obteniéndose un comportamiento intermedio en el caso del H_2O . Se determinó que a medida que el pH de la solución de impregnación disminuye: el grado de interacción Pt-Re disminuye y la acidez total del catalizador aumenta. La acidez Lewis del soporte no se modifica significativamente por la variación del medio de impregnación.

El método de reducción catalítica permite depositar diferentes cantidades de Ge o Sn sobre los catalizadores de Pt-Re/ Al_2O_3 . El aumento del pH de la solución de impregnación favorece la deposición de Ge o Sn. Se determinó por TPR que la interacción entre el tercer metal (Ge o Sn) y la fase activa (Pt-Re) depende del medio de impregnación. Dicha interacción está de acuerdo al siguiente orden: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$. Empleando FTIR-CO se corroboró una mayor interacción entre Ge (o Sn) y la fase activa en los catalizadores preparados en HCl. El Ge al igual que el Sn se deposita en parte sobre el Pt y en parte sobre el soporte.

La adición de un tercer metal, Ge o Sn, por el método de reducción catalítica a catalizadores Pt-Re/ Al_2O_3 , produce modificaciones en las funciones metálica y ácida. Disminuye la actividad hidrogenolítica y deshidrogenante, así también como la acidez Brønsted y en consecuencia la total del catalizador. Por otra parte, la acidez Lewis no es modificada. En términos generales, el efecto sobre la disminución de la acidez producido por el Sn es más marcado que el del Ge debido a su carácter básico. El Ge posee mayor interacción con la fase activa (Pt-Re) que el Sn, esto se traduce en una menor actividad deshidrogenante e hidrogenolítica de los catalizadores PtReGe/ Al_2O_3 que la de los catalizadores PtReSn/ Al_2O_3 .

En la reacción de reformado de $n\text{-C}_7$ los catalizadores trimetálicos de Sn poseen mayor actividad y rendimiento a tolueno que los catalizadores de Ge. El rendimiento a gases de los catalizadores de Ge es menor. Con los catalizadores PtReGe y PtReSn preparado por reducción catalítica se obtuvo la más alta actividad, estabilidad y selectividad a tolueno en la reacción de reformado de $n\text{-C}_7$ con el agregado de pequeñas cantidades de tercer metal.

Las reacciones de isomerización de $n\text{-C}_5$ y reformado de $n\text{-C}_7$ mostraron que el agregado de Ge o Sn independientemente del método usado aumenta la estabilidad de

los catalizadores debido a que las reacciones que conducen a la formación de coque son minimizadas.

En los catalizadores trimetálicos preparados por métodos convencionales se encontró que la activación por calcinación-reducción produce una pequeña segregación del metal inerte (Ge o Sn) de la fase metálica activa (Pt-Re). Se obtuvo mayor interacción entre los tres metales al activar al catalizador por reducción directa. También se determinó que la activación influye sobre la función ácida, siendo los catalizadores activados por reducción directa los de mayor acidez.

Los resultados de desactivación con ciclopentano indicaron que el catalizador PtReSn (0.1; H₂O) es más estable que el catalizador PtReGe (0.1; H₂O), debido a su mayor capacidad de destrucción de los precursores de coque y a su menor cantidad de sitios de acidez Brønsted.

La regeneración de ambos catalizadores con oxígeno mostró el mismo porcentaje de eliminación de carbono en función del tiempo mientras que la eliminación con ozono resultó más efectiva en el caso de la regeneración del catalizador PtReSn (0.1; H₂O). El quemado de coque con oxígeno y con ozono se efectúa en forma no selectiva, ya que se elimina el coque depositado sobre el metal y sobre la función ácida por igual. Las medidas de actividad catalítica de la función metálica (deshidrogenación e hidrogenólisis) indicaron que ocurre segregación del metal no activo de la fase metálica, siendo mayor esta segregación cuando se regenera con O₂. Por otra parte, las propiedades de la función ácida no se recuperaron luego de la regeneración.

CAPÍTULO I

REFORMADO DE NAFTAS

La utopía está en el horizonte. Camino dos pasos, ella se aleja dos pasos y el horizonte se corre diez pasos más allá. Entonces ¿para qué sirve la utopía? Para eso, sirve para caminar.

OBJETIVOS

- Presentar aspectos generales del reformado de naftas.

IMPORTANCIA DEL REFORMADO CATALÍTICO

El reformado catalítico es uno de los principales procesos de las refinerías de petróleo y genera insumos para la industria petroquímica. Como se muestra en la Figura 1, el reformado catalítico tiene lugar luego de la destilación primaria del petróleo crudo que es una mezcla de: hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos; e impurezas tales como sales, agua y sedimentos.

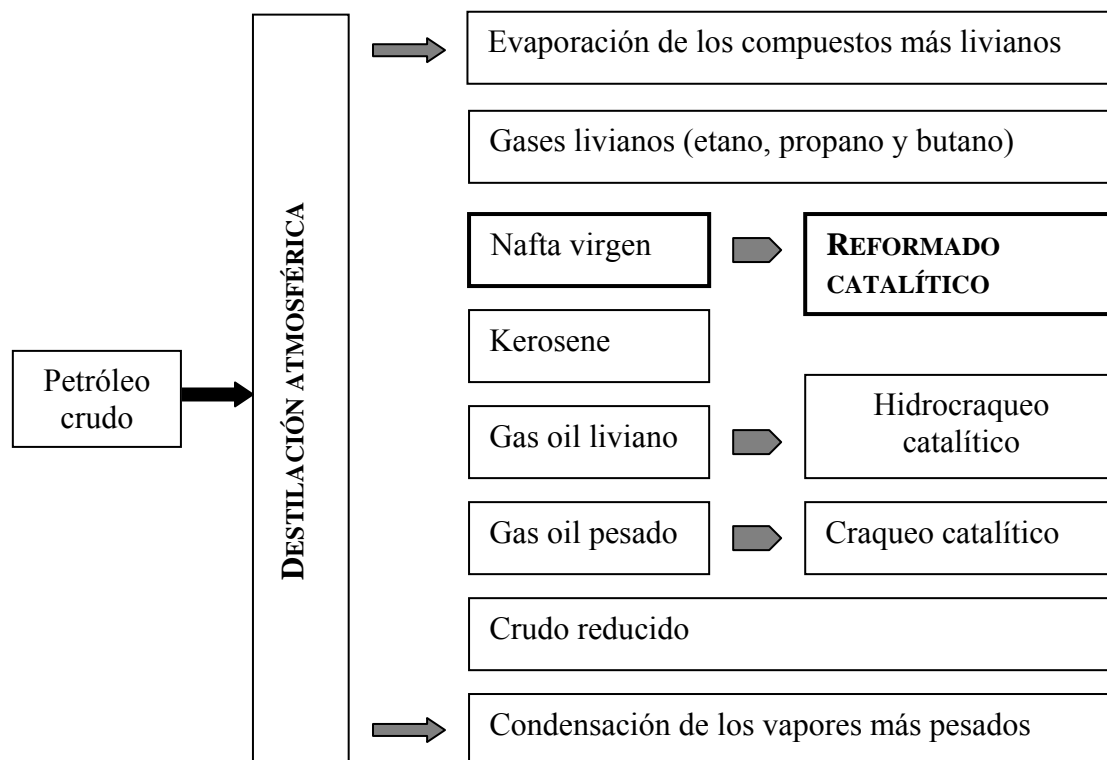


Figura 1: proceso de reformado en la refinería.

El proceso de reformado es de gran importancia en la obtención de naftas de alto octanaje. Mediante una modificación de la estructura química de la materia prima (corte intermedio del fraccionamiento, nafta virgen), se incrementa considerablemente el *número de octano*.

El proceso produce benceno, tolueno y xilenos que son insumos importantes de la industria petroquímica. También produce gases como propano, butano e hidrógeno. Actualmente, el hidrógeno producido en las unidades de reformado es considerado un elemento valioso dado su uso en las unidades de pre-tratamiento (desulfuración e hidrogenación de olefinas).

La tecnología de reformado de naftas es una tecnología madura, es decir no pueden esperarse cambios radicales. Sin embargo, debido a los grandes volúmenes de producción, aún pequeñas mejoras que se producen tanto en el proceso como en los catalizadores redundan en un beneficio económico importante. Por este motivo los catalizadores de reformado de naftas están en permanente estudio y optimización.

NÚMERO DE OCTANO

La propiedad antidetonante de un combustible, generalmente se expresa con el número de octano (RON). Cuanto mayor es la compresión de la mezcla nafta-aire en el cilindro antes de la ignición, mayor es la potencia que la máquina puede liberar. Este incremento en la performance va junto con un incremento en la tendencia a la detonación o “golpeteo”. La detonación de un combustible depende de su composición y establece un límite a la potencia y economía que puede producir una máquina de combustión interna. Se ha establecido arbitrariamente una escala para poder medir el número de octanos de los hidrocarburos. **El octanaje expresa una medida de resistencia a la auto-ignición del motor**, y es una propiedad importante del combustible. El número de octano se obtiene comparando las características antidetonantes de un combustible en relación a varias mezclas de iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), cuyo valor arbitrario fue definido como 100, y *n*-heptano cuyo valor de octanaje es cero. Si un combustible presenta características antidetonantes equivalentes al de una mezcla 90/100 en volumen de iso-octano y *n*-heptano se dice que el octanaje es igual a 90.

En la Tabla I, se presenta el RON de hidrocarburos puros [1]. De la misma se deduce que las isoparafinas poseen mayor índice de octano que su correspondiente *n*-parafina. Además, se puede observar que todos los aromáticos poseen mayor número de octano que el correspondiente nafténico, a excepción del benceno que posee un número de octano de 99 y el ciclohexano de 110. Esto explica por qué el reformado de nafta

(como se verá más adelante) se utiliza para incrementar el contenido de aromáticos e isoparafinas.

Tabla I: número de octano de compuestos puros.

Parafinas	RON	Parafinas	RON
n-butano	113	2-metilhexano	41
Isobutano	122	3-metilhexano	56
n-pentano	62	3-etilpentano	64
2-metil butano	99	2,2-dimetilpentano	89
2,2-dimetilpropano	100	2,3-dimetilpentano	87
n-hexano	19	2,4-dimetilpentano	77
2-metil pentano	83	3,3-dimetilpentano	83
3-metil pentano	86	2,2,3-trimetilbutano	113
2,2-dimetilbutano	89	n-octano	-19
2,3-dimetilbutano	96	n-nonano	-17
n-heptano	0		

Nafténicos	RON	Nafténicos	RON
metilciclopentano	107	1,1-dimetilciclohexano	95
etilciclopentano	75	1,2-dimetilciclohexano (cis o trans)	85
1,1-dimetilciclopentano	96	1,3-dimetilciclohexano (cis)	67
1,3-dimetilciclopentano (cis)	98	1,3-dimetilciclohexano (trans)	85
1,3-dimetilciclopentano (trans)	91	1,3-dimetilciclohexano (cis)	67
1,1,3-trimetilciclopentano	94	1,3-dimetilciclohexano (trans)	85
ciclohexano	110	1,4-dimetilciclohexano (cis)	68
metilciclohexano	104	1,4-dimetilciclohexano (trans)	64
etilciclohexano	43	1,1,3-trimetilciclohexano	85
iso-propilciclohexano	62	1,1,5-trimetilciclohexano(cis)	60

Aromáticos	RON	Aromáticos	RON
Benceno	99	Isopropilbenceno (cumeno)	132
Tolueno	124	1,metil-2-etilbenceno	125
1,2-dimetilbenceno (o-xileno)	120	1,metil-3-etilbenceno	162
1,3-dimetilbenceno (m-xileno)	145	1,metil-4-etilbenceno	155
1,4-dimetilbenceno (p-xileno)	146	1,2,3-trimetilbenceno	118
Etilbenceno	124	1,2,4-trimetilbenceno	148
n-propilbenceno	127	1,3,5-trimetilbenceno	171

PROCESO

Generalmente el proceso de reformado consiste en 3 o 4 reactores de lecho fijo que operan adiabáticamente a temperaturas comprendidas entre 450 y 520 °C, a una presión total que varía entre 10 y 35 atm y con una relación molar hidrógeno/hidrocarburo entre 3 y 8 [2].

Los procesos de reformado pueden clasificarse según el tipo de regeneración en: semiregenerativo, cíclico y continuo. En la Figura 2 se presenta un esquema de planta del tipo semigenerativo, donde el catalizador es regenerado periódicamente para compensar la disminución de su actividad a causa de la deposición de coque. La relación molar de reciclaje dada en términos de la alimentación de hidrocarburos varía desde 4:1 a 8:1 [3].

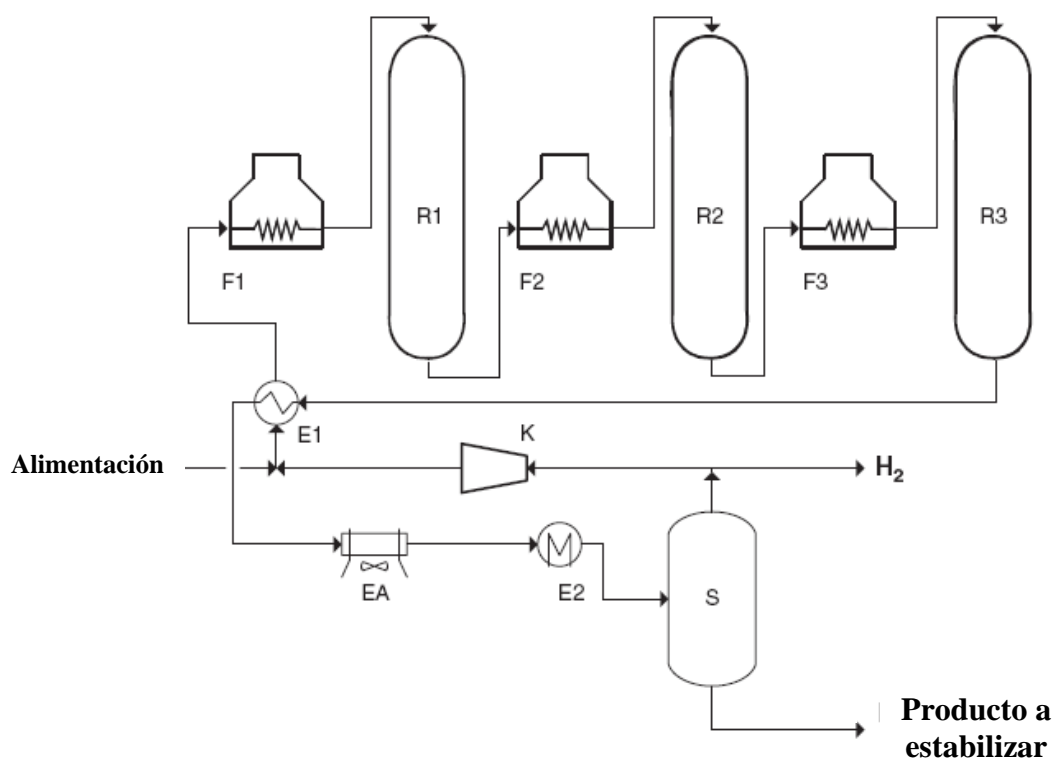


Figura 2: esquema de una planta UOP Platforming. E1 = intercambiador de calor, F1-F3 = hornos, R1-R3 = reactores, EA = enfriador de aire, E2 = enfriador de agua, S = separador de alta presión, K = compresor.

COMPOSICIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

Los hidrocarburos presentes en la alimentación más importantes son:

- ❑ Parafinas: moléculas de hidrocarburo saturadas, de cadena lineal (parafinas normales) o ramificada (isoparafinas).
- ❑ Naftenos (cicloalcanos, o ciclo-parafinas): hidrocarburos cíclicos, saturados que pueden contener cadenas laterales. Representan una fracción importante del petróleo crudo, pueden tener cinco o seis átomos de carbono.
- ❑ Aromáticos: compuestos cíclicos, insaturados, donde los átomos de carbono están unidos por enlaces simples o dobles en resonancia. Una estructura aromática básica contiene un anillo bencénico individual o que puede estar ligada a cadenas laterales u otros núcleos aromáticos.

La alimentación varía según el objetivo del proceso. Para producir aromáticos de interés petroquímico (benceno, tolueno, xileno) la alimentación está constituida por cortes livianos de nafta (C_6 a C_8), mientras que para obtener naftas de alto octanaje se emplean cortes más pesados (C_7 a C_{10}). Los hidrocarburos de C_1 a C_4 se eliminan de la alimentación, debido a que dificultan el acceso de moléculas de hidrocarburos de mayor peso molecular a los sitios activos del catalizador.

La mayoría de las naftas ingresan al proceso de reformado con el objeto de obtener naftas de mayor calidad, tienen un punto de ebullición inicial superior a $94\text{ }^\circ\text{C}$. El punto final es como máximo $204\text{ }^\circ\text{C}$; un alto punto final de la nafta produce la rápida desactivación del catalizador por formación de coque.

En el caso de olefinas presentes en la mezcla de hidrocarburos, deben ser saturadas previamente ya que reaccionan rápidamente con el catalizador de reformado, produciendo coque y consumiendo hidrógeno.

Por otra parte, en la alimentación hay impurezas que perjudican el proceso de reformado, éstas actúan como veneno del catalizador, provocan corrosión y problemas ambientales. Entre ellas se encuentran [1]:

- ❑ Compuestos de oxígeno: el oxígeno puede encontrarse en ácidos carboxílicos, ácidos nafténicos, compuestos fenólicos y asfálticos.
- ❑ Compuestos de azufre: el azufre se encuentra frecuentemente en la forma de ácido sulfúrico, sulfuros o disulfuros, mercaptanos o tiofenos, también puede ser detectada la presencia de sulfuro de hidrógeno y trazas de azufre elemental. Los

compuestos de azufre envenenan la función metálica. En los catalizadores multimetálicos muy sensibles al envenenamiento por azufre se debe mantener en concentraciones menores a 1 ppm en la alimentación. Por este motivo, las naftas deben ser hidrodesulfurizadas antes de su entrada a la unidad de reformado.

- ❑ Compuestos de nitrógeno: son aquellos que se encuentran cuando los cortes usados son de carácter básico (piridinas y quinoleínas) y débilmente básico (indol, pirrol, carbazol y derivados). En las condiciones de reformado los compuestos orgánicos nitrogenados se hidrogenolizan dando amoníaco que envenena la función ácida del catalizador. Sus concentraciones deben ser menores a 0,5 ppm, aunque algunos autores consideren que valores de hasta 1 ppm no tienen efectos notables sobre el octanaje ni requieren aumentos de temperatura. Si la cantidad de nitrógeno en la alimentación es grande se elimina el cloro del catalizador por formación de NH_4Cl que sublima. Los compuestos nitrogenados normalmente son eliminados durante el proceso de hidrotreamiento de la alimentación.
- ❑ Hierro: es un veneno del catalizador de reformado y proviene principalmente de las instalaciones. Las partículas que se desprenden de las paredes de los hornos y otras instalaciones son de sulfuro de hierro, las que durante la regeneración del catalizador se transforman en óxido férrico. Este polvo rojizo debe ser separado del catalizador porque además de provocar pérdida de carga modifica la selectividad del catalizador.
- ❑ Plomo y cobre: deben mantenerse en concentraciones muy bajas ya que forman aleaciones con el platino y lo desactivan. El envenenamiento por plomo suele producirse cuando las naftas toman algo de tetraetilplomo de los tanques de almacenaje.
- ❑ Arsénico: tiene gran afinidad por el Pt; altas concentraciones en la alimentación producen un envenenamiento en el primer reactor. Si la concentración en el catalizador de la parte inferior del reactor llega a 200 ppm de As, comienza a producirse el envenenamiento del segundo reactor. Una concentración de esta magnitud prácticamente destruye el catalizador.

PRINCIPALES REACCIONES

Durante el reformado catalítico, tienen lugar un gran número de reacciones tales como:

- ❑ Deshidrogenación y deshidroisomerización de naftenos a aromáticos.
- ❑ Deshidrogenación de parafinas a olefinas.
- ❑ Deshidrociclización de parafinas y olefinas a aromáticos.
- ❑ Isomerización o hidroisomerización de parafinas a isoparafinas.
- ❑ Isomerización de alquilciclopentanos y subsiguiente aromatización
- ❑ Craqueo de parafinas y naftenos a hidrocarburos de bajo peso molecular.

Las reacciones que ocurren durante el reformado catalítico exigen el uso de *catalizadores bifuncionales*. En la Figura 3, se presentan las principales reacciones y los sitios que las catalizan.

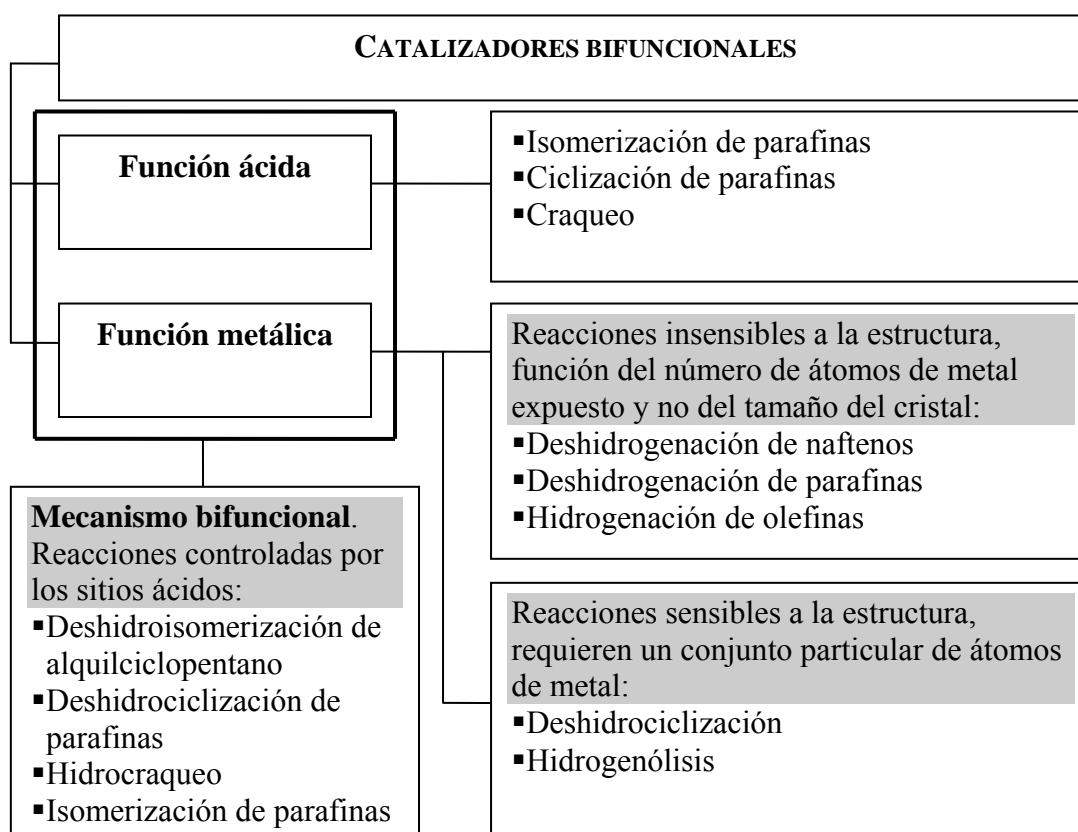
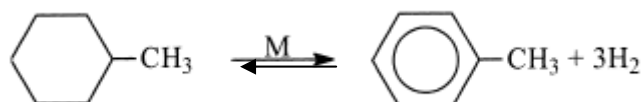


Figura 3: reacciones de reformado y sitios que las catalizan.

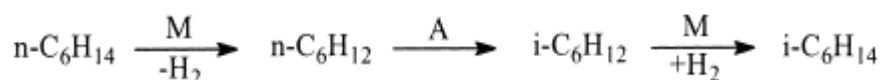
A continuación se muestran algunos ejemplos, donde A y M se refieren a sitios ácido y metálico respectivamente.

Deshidrogenación de naftenos



Es una reacción rápida, mediante la cual las cicloparafinas se transforman en compuestos aromáticos. Ocurre principalmente en el primer reactor y es muy endotérmica, por lo tanto es termodinámicamente favorecida por altas temperaturas. Puede ocasionar una reducción de la temperatura de operación del reactor de 70 a 100 °C. La reacción se lleva a cabo en los sitios metálicos del catalizador. El aumento de la presión parcial de hidrógeno, uno de los productos de la reacción, favorece el equilibrio de la reacción hacia la formación de cicloparafinas.

Isomerización de parafinas



Es una reacción relativamente rápida, la etapa más lenta es aquella catalizada por la función ácido del catalizador. La reacción de isomerización contribuye al aumento del número de octano, ya que transforma una parafina de cadena lineal (con bajo número de octano) en una de cadena ramificada (con elevado número de octano). Dado que el calor de reacción es bajo, la temperatura tiene poca influencia.

El mecanismo de reacción es el siguiente: en primer lugar ocurre la deshidrogenación catalizada por un sitio metálico, luego las olefinas formadas se isomerizan sobre los sitios ácidos fuertes (etapa controlante) [4]. Finalmente las iso-olefinas son hidrogenadas a isoparafinas sobre la función metálica.

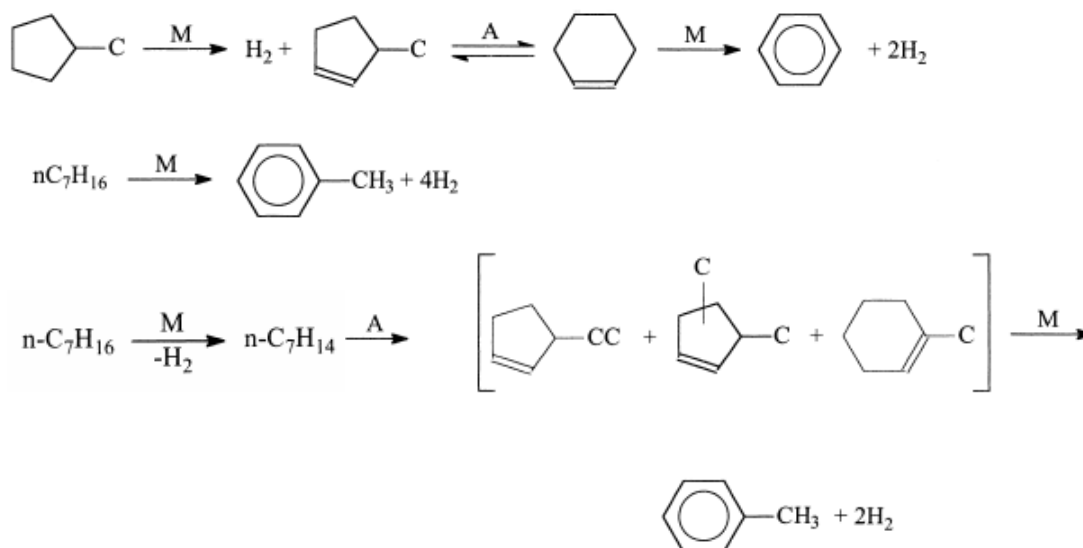
Si se aumenta la acidez del catalizador se logra aumentar la velocidad de la reacción, pero en contraposición se obtiene mayor hidrocraqueo que es una reacción

controlada por la función ácida e indeseable por la producción de gases de menor valor comercial.

La reacción de isomerización puede llevarse a cabo, en ausencia de un metal, mediante un mecanismo monofuncional ácido. Por otra parte, la isomerización de parafinas puede ocurrir sin la participación de la función ácida, a través de un mecanismo monofuncional sobre el metal, obteniéndose productos distintos a parafinas de cadena ramificada [5]. Sin embargo, la presencia de la función ácida es esencial para la obtención de una buena actividad y selectividad [1,6].

Aromatización

Pueden obtenerse compuestos aromáticos mediante la deshidroisomerización de naftenos, así también como mediante la deshidrociclización de parafinas.



Deshidroisomerización de naftenos

Se requieren ambas funciones del catalizador de reformado. Debido a que la velocidad de reacción es controlada por la etapa de isomerización sobre la función ácida, modificaciones de la presión no producen cambios significativos en la velocidad de reacción. El aumento de la temperatura producido por esta reacción exotérmica es muy pequeño y normalmente no se detecta en unidades comerciales.

Dado que todas las naftas contienen alquilciclopentanos, se presenta el mecanismo de aromatización del metilciclopentano. El metilciclopentano en primer

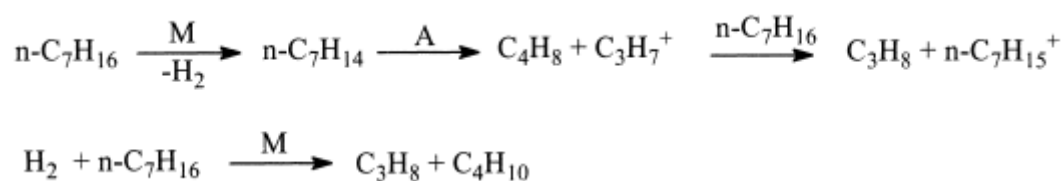
lugar se deshidrogena en un sitio metálico a metilciclopenteno. Luego se deshidrogena a metilciclopentadieno que migra a un sitio ácido y se isomeriza a ciclohexadieno. Este migra a un sitio metálico y se deshidrogena obteniéndose benceno.

La transformación de alquilciclopentanos en aromáticos es menos factible termodinámicamente y menos rápida que la transformación de alquilciclohexanos.

Deshidrociclización de parafinas.

Es una de las reacciones más lentas del proceso, que difícilmente alcanza el equilibrio termodinámico en unidades industriales de reformado. Consiste en la conversión de hidrocarburos parafínicos en compuestos aromáticos, y se desarrolla a través de la acción simultánea de los dos tipos de sitios catalíticos. Es una reacción endotérmica, que normalmente ocurre en el último reactor de la unidad de reformado y genera hidrógeno como subproducto. La velocidad de esa reacción es inhibida por altas presiones parciales de hidrógeno y favorecida por altas temperaturas.

Craqueo



En las reacciones de craqueo, las parafinas de cadena larga se rompen, en presencia de hidrógeno, produciendo parafinas de menor peso molecular. Este tipo de reacciones son bifuncionales y son controladas por la función ácida del catalizador [1].

En términos generales el hidrocraqueo es indeseable, dado que produce cantidades excesivas de hidrocarburos de bajo peso molecular y bajo valor comercial (C_1 a C_4). Además consume hidrógeno, que es un subproducto importante.

La reacción de hidrocraqueo es exotérmica y, normalmente ocurre en el último reactor, ya que es la reacción más lenta del proceso de reformado. Está favorecida por las altas presiones de hidrógeno y todos los productos obtenidos por craqueo son saturados, dado que las olefinas producidas rápidamente se hidrogenan por la acción del metal. Un nivel moderado de hidrocraqueo es beneficioso para producir un aumento en la temperatura en el último reactor, que favorece la reacción de deshidrociclización.

Hidrogenólisis

Se denomina hidrogenólisis a la reacción de craqueo promovida por la función metálica del catalizador, sin la participación de la función ácida. Comúnmente ocurre la ruptura del enlace C-C al final de la cadena, produciendo gran cantidad de metano. La hidrogenólisis es una reacción sensible a la estructura, es decir, necesita de un conjunto de átomos de metal (ensamble) con una dada configuración. Los ensambles requeridos para esta reacción son mayores que los necesarios para las reacciones de isomerización y deshidrociclización. Si se tienen cristales pequeños, entonces la actividad hidrogenolítica es baja [1, 7, 8].

Se desea evitar la actividad hidrogenolítica inicial, debido a que además de producir una excesiva formación de metano puede provocar un peligroso aumento de la temperatura (runaway).

En la Tabla II (a) y (b) [1] se comparan las principales propiedades termodinámicas y cinéticas de las reacciones que ocurren durante el reformado.

Tabla II (a): comparación termodinámica y cinética de las principales reacciones de reformado de naftas.

Reacción	Velocidad de reacción	Efecto térmico	Termodinámica		Reacción	
			P	T	P	T
Deshidrogenación de ciclohexano *	Muy rápida	Muy endotérmica	-	+	-	+
Deshidroisomerización de ciclopentanos *	Rápida	Muy endotérmica	-	+	-	+
Isomerización de parafinas *	Rápida	Un poco exotérmica	Ninguno	--	+	+
Deshidrociclización de parafinas	Lenta	Muy endotérmica	-	+	-	++
Craqueo - hidrogenólisis	Muy lenta	Exotérmica	Ninguno	-	++	++

Referencias: * alcanzan el equilibrio termodinámico; + representa a un aumento tanto de presión (P) como en la temperatura (T) que produce un aumento en la conversión de equilibrio o en la velocidad de reacción; ++ produce un gran aumento; - produce una disminución; -- produce menor disminución.

Tabla II (b): comparación de las principales reacciones de reformado de naftas.

Reacción	H ₂	Presión de vapor	Densidad	Rendimiento líquido
Deshidrogenación de ciclohexano *	Produce	Disminuye	Aumenta	Disminuye
Deshidroisomerización de ciclopentano *	Produce	Disminuye	Aumenta	Disminuye
Isomerización de parafinas *	-	Aumenta	Disminuye poco	Aumenta poco
Deshidrociclización de parafinas	Produce	Disminuye	Aumenta	Disminuye
Craqueo - hidrogenólisis	Consume	Aumenta mucho	Disminuye	Disminuye mucho

A fin de ejemplificar las transformaciones químicas que ocurren en el reformado de naftas, en la Tabla III se presenta un corte típico usado como alimentación del proceso de reformado y la calidad del producto obtenido.

Tabla III: alimentación y productos típicos de una unidad de reformado catalítico industrial.

Hidrocarburo	Alimentación, %	Producto, %
Parafinas	45-70	20-45
Naftenos	20-50	1-8
Aromáticos	4-14	60-75
Olefinas	0-2	0

Se puede observar una eliminación total de las olefinas, una reducción del contenido de naftenos y parafinas y un aumento de la cantidad de aromáticos.

Formación de coque

La formación de depósitos carbonosos, denominado comúnmente coque, es una reacción no deseada debido a que provoca la desactivación del catalizador. El coque es un producto altamente condensado de fórmula $(CH_x)_n$, con x menor que uno. Con el tiempo de operación, x disminuye y n aumenta. Su formación se atribuye a la polimerización, condensación y ciclización de olefinas producidas como intermediarias en la reacción de otros productos.

La formación de coque ocurre tanto sobre el metal como sobre el soporte [9-11]. Sobre el soporte se efectúa la polimerización y la ciclización de compuestos no saturados vía catálisis ácida para dar compuestos polinucleares de mayor peso molecular. Estas reacciones en condiciones de reformado y en presencia de platino son reducidas por incremento de la presión de hidrógeno. Sobre el metal ocurren deshidrogenación, polimerización y ciclización, y pueden ser fuertemente inhibidas aumentando la presión de hidrógeno.

La cantidad y naturaleza del coque depende de las características del catalizador [11-15], de la composición de la alimentación [13, 16, 17] y de sus condiciones de operación [11, 18].

Marécot y Barbier [19] realizaron una revisión de los trabajos referidos a la formación de coque en catalizadores de reformado de naftas y señalaron lo siguiente:

- ❑ La superficie metálica del catalizador, en estado estacionario de la reacción, es cubierta por una cantidad de coque que permanece constante mientras que el coque continúa incrementado su deposición sobre el soporte.
- ❑ Cuanto mayor es la dispersión metálica, menor es el cubrimiento por coque de la fase metálica.
- ❑ Las propiedades catalíticas del metal son las responsables de la formación de coque. Esto se debe a que las olefinas producidas por el metal pueden polimerizarse sobre los sitios ácidos del soporte. Los precursores del coque pueden ser hidrogenados sobre el metal y sobre el soporte por spillover de hidrógeno.
- ❑ La ubicación del coque (en el soporte o sobre el metal) y su naturaleza (liviano o grafitico) son parámetros más importantes que la cantidad de coque para la estabilidad del catalizador.
- ❑ La modificación del Pt por Re o Ir disminuye la cantidad de coque depositado e induce la deposición preferencial de coque sobre el soporte.
- ❑ Las modificaciones del Pt por componentes del Grupo IV (Sn, Pb, Ge) o sulfurización de la función metálica también mejoran la estabilidad del catalizador.
- ❑ A pesar de la baja selectividad a coque (cada 200000 átomos de carbono sólo uno es transformado a coque sobre el catalizador de Pt-Cl/Al₂O₃) la estabilidad de los catalizadores puede ser mejorada por cambios en su función metálica.

CATALIZADORES DE REFORMADO DE NAFTAS

Como se explicó anteriormente, durante el reformado catalítico se producen la deshidrociclización e isomerización de parafinas normales a compuestos aromáticos y parafinas ramificadas de mayor índice de octano [1, 20]. Estas reacciones ocurren en sitios ácidos y/o metálicos, lo cual exige el uso de catalizadores bifuncionales [21, 22]. La función ácida es provista típicamente por un soporte sólido del tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ y la función metálica por un metal noble (del grupo VIII de la tabla periódica), comúnmente Pt. El componente metálico posee actividad para las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, mientras que el soporte posee la fuerza ácida necesaria para promover las reacciones de isomerización. La acción conjunta de ambos sitios activos promueve otras reacciones, como por ejemplo la deshidrociclización, a través de un mecanismo bifuncional. En comparación con otros metales de transición, el Pt favorece reacciones indeseables como la hidrogenólisis, y mejora reacciones deseables como la isomerización y ciclización.

Los catalizadores bifuncionales fueron evolucionando desde el catalizador monometálico de Pt soportado en alúmina hasta los catalizadores trimetálicos. Las propiedades catalíticas del Pt pueden ser modificadas por la adición de un segundo metal. La introducción de Re como promotor de la actividad catalítica fue patentada en 1968 [23] comenzando la era de los catalizadores bimetálicos. Estos son más selectivos y estables que el monometálico de Pt y permiten trabajar en condiciones de proceso menos severas (menor presión, menor relación hidrogeno/hidrocarburos). Es decir, en condiciones en las cuales se favorece la formación de coque. Otros catalizadores bimetálicos desarrollados fueron: Pt-Sn [24], Pt-Ge [25] y Pt-Ir [26].

En los últimos años se desarrollaron nuevos catalizadores en los cuales el Pt es promovido por dos o más elementos. La ventaja del uso de catalizadores trimetálicos respecto de los clásicos bimetálicos Pt-Re reside en su menor producción de coque y consecuentemente su mayor resistencia a la desactivación [27, 28]. Esta es una de las razones por las cuales recientemente aparecieron patentes de catalizadores trimetálicos [29-35].

Los catalizadores de reformado de naftas son desactivados principalmente por la deposición y acumulación progresiva de coque, que bloquea sus centros activos [36-39]. Esto obliga a parar la planta a fin de regenerar el catalizador, con la consecuentemente pérdida de rentabilidad. La regeneración en la planta industrial es un proceso lento [40].

La nueva generación de catalizadores intenta mejorar la economía del proceso mediante la prolongación del ciclo operativo, disminuyendo el lucro cesante asociado a la parada de la unidad de reformado.

El grado de interacción entre los metales depositados tiene una considerable influencia sobre la deposición de coque, que es un fenómeno complejo. Sobre los sitios metálicos se forman especies intermediarias deshidrogenadas promotoras de la formación de coque, que son fragmentadas vía hidrogenólisis. Se demostró que la función metálica puede estabilizar el coque a través de un mecanismo de spillover inverso [14].

La actividad catalítica está estrechamente relacionada a la composición e interacción de los componentes de la fase metálica, así como a su dispersión. Por ese motivo se han desarrollado métodos de preparación de catalizadores que buscan poner en íntimo contacto los distintos metales que componen la fase metálica. Entre ellos, podemos citar el método de reducción catalítica que se usó exitosamente para mejorar la interacción Pt-Re [41-43].

VARIABLES OPERATIVAS

Temperatura

Altas temperaturas provocan un aumento de la actividad catalítica y de la velocidad de desactivación del catalizador, y una reducción en la selectividad a los productos deseados. Con el fin de aumentar la conversión de parafinas a compuestos aromáticos los procesos a baja presión operan con temperaturas que oscilan entre 480 y 535 °C. A medida que los catalizadores pierden actividad durante la operación se aumenta la temperatura del reactor, a fin de obtener el octanaje deseado.

Presión

Presiones elevadas (35-40 atm) provocan por un lado el aumento de la velocidad de hidrocrqueo y por otro la disminución de: la producción de aromáticos e hidrógeno y la velocidad de desactivación del catalizador.

A bajas presiones (8-20 atm) si bien se aumenta el rendimiento a aromáticos e hidrógeno y se disminuye el hidrocrqueo, se produce una rápida desactivación del

catalizador por formación de coque. Por lo tanto, la selección de la presión de trabajo, resulta de una solución de compromiso.

Relación molar hidrógeno/hidrocarburo

Si la relación molar hidrógeno/hidrocarburo (H_2/HC) es baja la actividad de deshidrogenación y aromatización mejoran, y la velocidad de hidrocrqueo es baja. Sin embargo, aumenta la formación de coque. Esto conduce a una disminución del tiempo del ciclo de operación (período comprendido entre una regeneración y otra). Relaciones altas H_2/HC inhiben la formación de coque, aumentan la formación de gases debido a la elevada actividad de hidrocrqueo y disminuyen el rendimiento a compuestos aromáticos. El valor óptimo H_2/HC debe fijarse considerando los niveles máximos admitidos de hidrocrqueo y de desactivación del catalizador.

Velocidad espacial

La velocidad espacial se define como una relación entre la cantidad de nafta (o de hidrocarburos) a ser procesada por masa de catalizador y por unidad de tiempo. Puede expresarse en términos de velocidad espacial volumétrica (LHSV) o velocidad espacial másica (WHSV). En el caso del reformado de nafta, los valores comunes de LHSV se sitúan en el rango de 1.0 a 3,0 h^{-1} . Cuando los valores de LHSV son menores a 1.0 h^{-1} se favorece el hidrocrqueo y se reduce el rendimiento del producto líquido del reformado. A velocidades espaciales muy altas el hidrocrqueo es menor dado que es una reacción lenta y además se limita el ciclo de operación por la mayor formación de coque. Una elección de LHSV adecuada debe considerar la cantidad de hidrocrqueo aceptable y la producción de aromáticos. Las reacciones de hidrogenación, aromatización e isomerización no están afectadas por alteraciones en la velocidad espacial debido a que son reacciones rápidas.

Tamaño de partícula

En el caso de reacciones rápidas, la eficiencia del catalizador puede ser afectada por las limitaciones de difusión de los reactivos y el tamaño de partícula es un parámetro a ser considerado. El factor de efectividad del catalizador, es un indicador del

porcentaje de aprovechamiento de la superficie y está relacionado al tamaño de la partícula.

A fin de disminuir las limitaciones a la difusión se usan partículas pequeñas (pellets) de alúmina. En el caso de reformado son generalmente cilindros de aproximadamente 1 mm de diámetro y 4-7 mm de longitud obtenidos por extrusión o esferas de 1 mm de diámetro. También se usan catalizadores denominados *trilobe* que son partículas ligeramente más grandes y de forma trilobulada que produce una menor pérdida de carga y posee una mayor resistencia a la rotura por compresión.

REGENERACIÓN

La deposición gradual de coque desactiva al catalizador bloqueando sus sitios activos. Para compensar esta pérdida de actividad, comúnmente en las unidades industriales, se aumenta la temperatura de operación. Sin embargo, después de cierto tiempo es necesario regenerar el catalizador para restaurar sus propiedades originales.

Otras causas de desactivación se citan en la Tabla IV [44].

Tabla IV: causas de desactivación de catalizadores de reformado.

Causa de desactivación	Reversible	Irreversible
1. Deposito carbonoso (coque).	X	
2. Disminución del área del metal por sinterización.	X	
3. Disminución del promotor del soporte: Cl	X	
4. Disminución del área del soporte por sinterización.		X
5. Deposición de metales pesados de la alimentación.		X
6. Formación de finos por rotura del catalizador.	X	
7. Deposición de finos; producto de la corrosión de las instalaciones (partículas de Fe).	X	

El proceso de regeneración consiste en las siguientes etapas:

1. Eliminación de coque mediante quemado controlado.
2. Eliminación de azufre.
3. Rejuvenecimiento del catalizador, esta etapa comprende:
 - a. Restauración de la función ácida y de la dispersión metálica por

- cloración.
- b. Reducción con hidrógeno.
- c. Pasivación por sulfurización.

A continuación se describen brevemente cada una de las etapas de regeneración de los catalizadores de reformado de naftas del tipo Pt-Re/Al₂O₃.

Quemado de coque

La reacción de oxidación del coque es altamente exotérmica, por lo tanto se regula el porcentaje de O₂ a fin de evitar altas temperaturas. Si la temperatura de regeneración se encuentra fuera de control puede provocar la sinterización excesiva de los metales activos y el colapso de la estructura porosa del soporte. Este último fenómeno es de carácter irreversible y puede afectar tanto la actividad como la selectividad futura del catalizador. El soporte provee la función ácida; la que disminuye al disminuir la superficie. También influyen en el quemado del coque: la presión, el tiempo y el caudal de la mezcla O₂/N₂.

En algunos casos, después del quemado de coque se efectúa el tamizado con el objeto de eliminar los finos producidos por rotura del catalizador y el polvo de Fe₂O₃ que se produce al oxidarse las partículas de pirita (sulfuro de hierro) que provienen de la corrosión de la instalación con H₂S y que se depositan sobre el catalizador.

Eliminación de sulfatos

Esta etapa se efectúa en el caso que el catalizador presente más del 0.1% en peso de S, que puede ser originado por un mal funcionamiento del hidrosulfurizador. Es necesario eliminar el S ya que durante la combustión del coque el S que está en el metal se oxida y migra al soporte formando sulfatos. El sulfato de aluminio es muy estable térmicamente y elimina OH⁻ superficiales de la alúmina. Por lo tanto, el sulfato en el soporte interfiere con la redispersión de la función metálica y con el ajuste del cloro. Además, durante la reducción de la función metálica el sulfato produce H₂S y agua, liberando calor; lo que sinteriza al metal.

Hay un proceso reversible del azufre por el cual el S en ambiente reductor pasa a H₂S y se deposita en el metal y en ambiente oxidante forma SO₃ que se adsorbe en el

soporte [45]. Evidentemente este fenómeno dificulta su eliminación. Para disminuir la cantidad de azufre que se deposita sobre el metal, en la práctica industrial la reducción de los sulfatos se hace a mayor temperatura que la que necesita el sulfato para reducirse a H_2S (450 °C).

Rejuvenecimiento

Después de quemar el coque y eliminar el azufre, el catalizador no posee las mismas características que el catalizador fresco. Los metales que conforman la fase metálica están segregados, sinterizados, oxidados y la concentración de cloro es menor que la requerida. A fin de redispersar la fase metálica y restaurar el tenor de cloro en los valores adecuados (0.9 %) es necesario implementar el proceso de rejuvenecimiento. La oxiclорación o “rejuvenecimiento”, elimina la sinterización o “envejecimiento” de la fase metálica y al mismo tiempo provee el cloro necesario para promover la acidez de la alúmina.

Los compuestos oxidados del Pt se dispersan, luego al reducirse se obtiene Pt metálico. Posteriormente, los óxidos de Re migran y el Pt cataliza su reducción. De esta forma se produce un grupo Pt-Re con buena dispersión metálica [46,47].

Reducción

La reducción debe hacerse gradualmente, el desprendimiento de agua de los sitios metálicos debe ser lento y el gran caudal de gas de circulación sirve para eliminar rápidamente el agua formada y el calor liberado. El hidrógeno debe ser muy puro y preferentemente electrolítico. La presencia de hidrocarburos en el hidrógeno puede ocasionar reacciones de hidrogenólisis sobre el metal produciendo un peligroso aumento de temperatura y la sinterización del metal.

Sulfuración

El objetivo de la sulfuración es disminuir la actividad hidrogenolítica de los catalizadores recientemente reducidos. Para ello se agrega H_2S o SC_2 durante un período de 30 a 90 minutos hasta obtener 0.06% en peso de azufre sobre el catalizador.

Posteriormente se continúa pasando hidrógeno para eliminar el exceso de azufre y homogenizar la distribución del mismo en el lecho catalítico.



REFERENCIAS

- [1] J. M. Parera, N. S. Fígoli, *Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology*, G.J. Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera (Eds.), Marcel Dekker, Inc, New York (1995).
- [2] J. Ancheyta-Juárez, E. Villafuerte-Macías, *Energy & Fuels* 2000, 14, 1032-1037.
- [3] Jin Li, Yuejin Tan, Liangcai Liao, *Proceedings 2005 IEEE Conference on Control Applications*, Toronto, Canada, August 28-31, 2005.
- [4] C. A. Querini, N. S. Fígoli, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 52 (1989) 249.
- [5] D. E. Sparks, R. Srinivasan, B. H. Davis. *J. Mol. Catal.* 88 (1994) 359.
- [6] G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milleken, A.G. Oblad, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 134.
- [7] M. D. Edgar, B. E. Leach (Ed.) *Applied Industrial Catalysis*, New York, Academic Press, 1 (1983) 123.
- [8] J. H. Sinfelt. *J. Catal* 29 (1973) 308.
- [9] J. Barbier, P. Marécot, N. Martin, L. Elassal, R. Laurel, "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.) Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1980, 53.
- [10] N. S. Fígoli, "Coke formation on Metal surfaces", L. F. Albright, R. T. Baker (Eds.) A. C. S. Symposium series N° 202 (1982) 239.
- [11] J. M. Parera, N. S. Fígoli, E. M. Traffano, J. Beltramini, E.E. Martinelli, *Appl. Catal* 5 (1983) 33.
- [12] J. N. Beltramini, E. J. Churín, E. M. Traffano, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 19 (1985) 203.
- [13] J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, *Appl Catal* 16, (1985) 169.
- [14] J. Babier, "Catalyst Deactivation 1987", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier, Amsterdam (1987) p. 1.
- [15] A. Parmaliana, F. Frusteri, G. A. Nesterov, E. A. Paukshtis, N. Giordano, "Catalyst Deactivation 1987", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.) Elsevier, Amsterdam (1987) 197.
- [16] J. M. Zharov, G. N. Pachenkov, Y. N. Kartashew, *Kinec. Catal* 21(3) (1980) 580.
- [17] J. M. Parera, R. J. Verderone, C. A. Querini, "Catalyst Deactivation 1987", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1987) 135.

- [18] J. R. Frank, G. Martino, "Deactivation and poisoning of Catalysts", J. Oudart, H. Wise (Eds.) Marcel Dekker, New York (1985) 205.
- [19] P. Marécot, J. Barbier, Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology, G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera (Eds.), Marcel Dekker, Inc, New York (1995).
- [20] B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, Chemistry of Catalytic Processes, McGraw-Hill, New York (1979).
- [21] N. Macleod, J. R. Fryère, D. Stirling, G. Webb Catal. Today (1998) 46, 37.
- [22] A. Fürcht, A. Tungler, S. Szabó, A. Sárkányi, Appl. Catal. A (2002) 226, 155.
- [23] Klusdahl, H. E, U. S. Patent 3, 415, 737, UOP, (1968).
- [24] Compagnie Française de Raffinage, French Patent 2031984 (1969).
- [25] McCallister, K. R., and O'Neal, T. P., French Patent 2078056, UOP (1971).
- [26] Sinfelt, J. H., U. S. Patent 3,953,368, Exxon (1976).
- [27] L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, C. R. Vera, P. Reyes, J. M. Parera, Applied Catalysis A: General (2004) 269, 105.
- [28] N. S. Fígoli, M. R. Sad, J. N. Beltramini, E. L. Jablonsky, J. M. Parera, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. (1990) 15, 545.
- [29] F. C. Wilhelm, U. S. Patent 3 951 868 (1976).
- [30] M. D. Moser, R. J. Lawson, U. S. Patent 4 737 483 (1988).
- [31] P. L. Bogdan, U. S. Patent 6,013,173, UOP (2000).
- [32] W. C. Baird, J. P. Boyle, G. A. Swan III, U. S. Patent 5,269,907, Exxon (1993).
- [33] W. C. Baird, J. P. Boyle, G. A. Swan III, US Patent 5,106,809 (1992).
- [34] P. L. Bogdan, T. Imai, U. S. Patent 6,048,449 (2000).
- [35] V. T. Cuthbert, O. C. Abraham, U. S. Patent 5,437,783 (1995).
- [36] J. R. Franck, G. Martino, "Deactivation and poisoning of Catalysts", J. Oudar, H. Wise (Eds.), Dekker, New York (1985) p. 205.
- [37] C. Perego, S. Peratello, Catalysis Today 52 (2) (1999) 133-145.
- [38] J. Barbier, Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, Amsterdam 4 (1987) 1-19.
- [39] J. M. Parera, Stud. Surf. Sci. Catal., B. Delmon and G. F. Froment (Eds.), Elsevier, Amsterdam 68 (1991) 103-110.
- [40] J. N. Beltramini, Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology, G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera (Eds.), Marcel Dekker, Inc, New York (1995) cap. 11.
- [41] C. L. Pieck, P. Marécot, J. Barbier, Appl. Catal. A (1996) 134, 319.

- [42] C. L. Pieck, C. A. Querini, J. M. Parera, P. Marécot, J. Barbier, *Appl. Catal. A* (1995) 133, 281.
- [43] C. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot, *Appl. Catal. A* (2004) 275, 25.
- [44] V. Mazzieri Tesis doctoral Santa Fe, Argentina, 2006.
- [45] C. R. Apesteguía, T. F. Garetto, A. Borgna, *J. Catal.*, 106 (1987) 73.
- [46] P. Mal, G. Munuera, A. Caballero. *J. Catal.*, 115 (1989) 567.
- [47] C. L. Pieck, P. Marécot, J. M. Parera, J. Barbier, *Appl.Catal. A: General* 126 (1995) 153.

CAPÍTULO II

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

La fin de l'espoir est le commencement de la mort.

OBJETIVOS

- ▶ Establecer nociones sobre los componentes, síntesis y desactivación de catalizadores soportados.
- ▶ Proporcionar una breve descripción de las técnicas y reacciones empleadas para caracterizar las funciones metálicas y ácidas de los catalizadores, así también como la deposición de coque.
- ▶ Presentar ejemplos de aplicación relevantes a fin de facilitar el posterior análisis de los resultados obtenidos.
- ▶ Aportar información sobre la preparación de los catalizadores en estudio.
- ▶ Describir las condiciones en las que se llevaron a cabo las técnicas de caracterización, reacciones test, desactivación y regeneración.

CATALIZADORES SOPORTADOS - COMPOSICIÓN

Dado que los catalizadores preparados, caracterizados y regenerados son del tipo soportados, se hará hincapié en dicha clase de catalizadores.

Los catalizadores soportados consisten en una fase activa dispersa sobre un soporte [1-6]. La reacción catalítica tiene lugar en la superficie interna, es decir, en los poros. Un buen soporte combina una alta dispersión con un alto grado de estabilidad térmica del componente catalítico [1-3, 6].

En la Figura 1 se muestran los componentes de un catalizador tipo soportado.

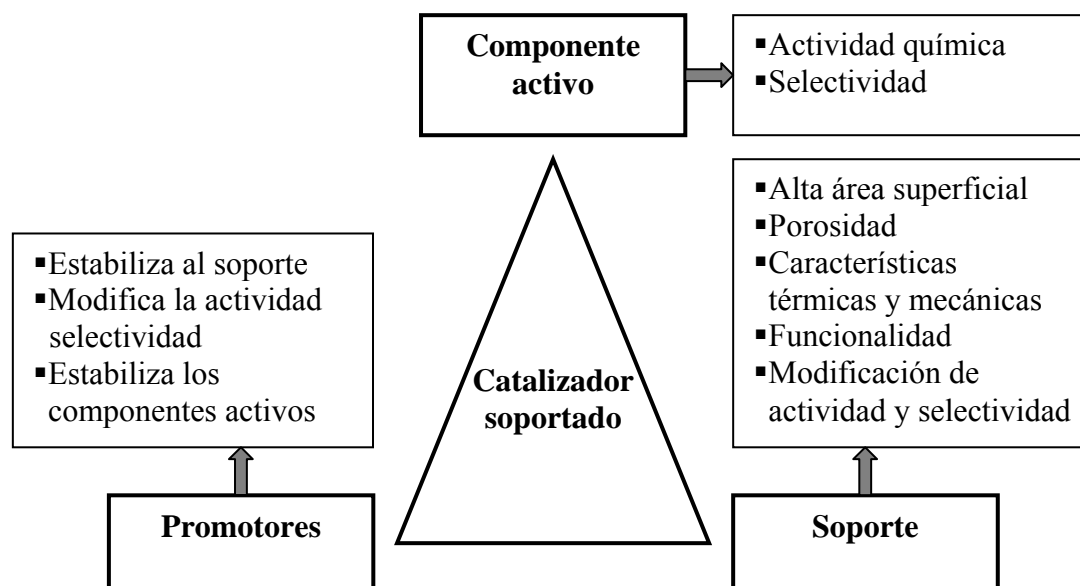


Figura 1: componentes de un catalizador soportado.

Soporte

Los soportes catalíticos proporcionan un medio para obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad de agente activo (sustancia catalítica). Esto es de particular interés cuando se trata de sustancias costosas como el Pt.

El soporte es una sustancia inerte o muy poco activa en la reacción, con gran superficie específica y porosidad (de modo tal que permita mayor dispersión).

Si existe interacción entre el soporte y el componente activo del catalizador, puede variar la actividad y selectividad catalítica. Por ejemplo, la densidad electrónica del metal soportado puede ser influenciada por la transferencia de electrones a través de la interfase catalizador-soporte. También el soporte en sí mismo puede presentar actividad catalítica en una reacción principal, intermediaria o sucesiva modificando la actividad y selectividad de la reacción global.

Entre los soportes más importantes se incluyen los siguientes: alúmina, carbón activado, zeolitas y sílica. Dada la importancia de la alúmina en el proceso de reformado, se presentan algunas de sus características.

Alúmina

En reformado catalítico, se emplean principalmente dos alúminas de transición: η - Al_2O_3 y sobre todo γ - Al_2O_3 , ambas poseen estructuras similares [7].

Las propiedades de la γ - Al_2O_3 y especialmente la forma de sus cristales y su área específica dependen de la boehmita que le da origen. La boehmita es una de las formas cristalinas de un monohidrato de aluminio [8].

En la preparación de catalizadores, cuando se desea pasar de la escala de laboratorio a la industrial pueden presentarse inconvenientes como consecuencia de la sensibilidad de la alúmina a los tratamientos térmicos y transiciones de fases. Por otra parte la preparación, permite variar las propiedades de la alúmina para obtener una óptima performance del catalizador a preparar [9].

Estructura

En la Figura 2 se muestra un corte transversal de la superficie de la alúmina hidroxilada, donde el plano sombreado representa a los átomos que se encuentran por debajo de la capa superficial.

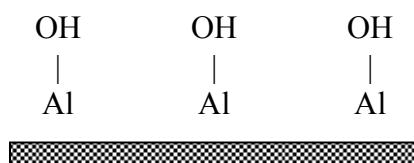


Figura 2: corte transversal de alúmina hidroxilada.

El óxido de aluminio recién preparado precipita como sólido hidratado a temperatura ambiente, y su superficie está cubierta por grupos oxhidrilos que actúan como ácidos de Brønsted débiles [10]. Cuando el óxido de aluminio hidratado se calienta a temperaturas superiores a 150 °C, se producen reacciones de deshidratación en la superficie, como se muestra en la Figura 3.

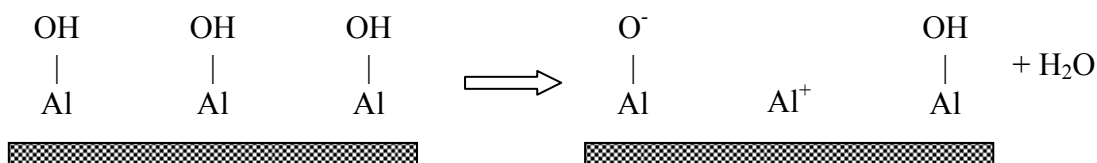


Figura 3: deshidratación del óxido de aluminio.

De este modo, algunos átomos superficiales de Al presentan un déficit parcial de carga electrónica, y se comportan como ácidos de Lewis. También se encuentran átomos superficiales de oxígeno con exceso parcial de carga electrónica que se comportan como bases de Lewis. Desde el punto de vista catalítico, los ácidos de Lewis tienen mayor importancia [11].

Influencia de halógenos

Si bien el estudio del aumento de la acidez causada por la fijación de un halógeno a la superficie de la alúmina se estudia hace mucho tiempo, aún no se determinó la naturaleza de los complejos halogenados que se forman. La acidez puede ser promovida de maneras diferentes según el halógeno usado, F o Cl [12-14].

La cloración de la alúmina se estudió usando CCl₄ o HCl [15-20]. El tipo de acidez, Brønsted o Lewis, depende de la concentración del Cl fijado y del precursor clorado utilizado. Gates et al. [21] propusieron un mecanismo que se ilustra en la Figura 4, para la promoción de la acidez Brønsted. La acidez de un grupo OH se manifiesta por el efecto inductivo provocado por un ión Cl⁻ adyacente al grupo OH.

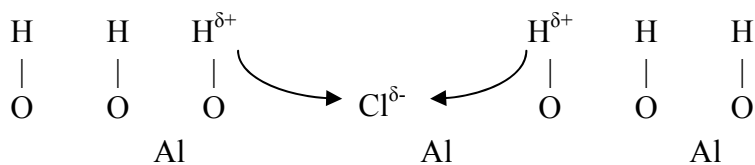


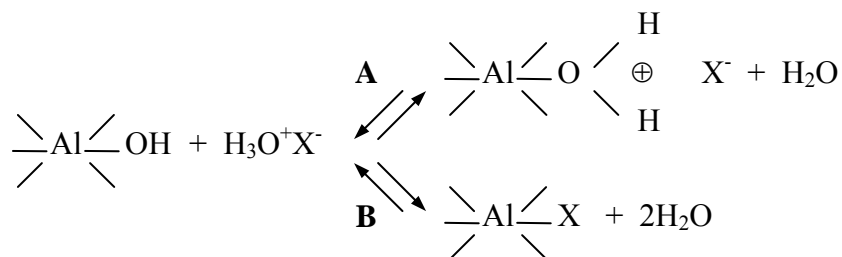
Figura 4: mecanismo de promoción de acidez Brønsted.

Los catalizadores empleados en reformado, usualmente contienen un porcentaje de Cl del 1% en peso.

Cuando el contenido de cloro supera al 10% en peso, se forman sitios ácidos de Lewis fuertes [18-20]. Estos sitios corresponden a la formación de un complejo de aluminio di-diclorado sobre la superficie [19, 20]. Se obtuvieron a partir de compuestos con por lo menos 2 átomos de Cl por cada átomo de C, como por ejemplo: CH₂Cl₂, CHCl₃ y CCl₄ [20].

Interacción con un ácido del tipo HX

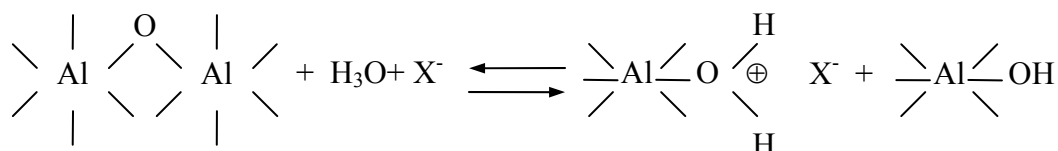
Los grupos oxhidrilos presentes en la superficie de una alúmina de transición, se comportan como bases respecto a los protones de un ácido del tipo HX en solución acuosa [22-34]. De acuerdo a varios autores, la reacción puede representarse por dos mecanismos diferentes, A y B:



En el mecanismo A, el grupo OH es protonado y su interacción con el anión es electrostática [22-24, 26, 28, 32].

En el mecanismo B [27-31, 33], el anión X⁻ reemplaza al grupo OH⁻ en la esfera de coordinación del complejo. Debido a que la superficie de las alúminas de transición está cubierta por grupos OH, el mecanismo que predomina es el A.

También puede producirse la protonación de un átomo de oxígeno superficial y provocar la ruptura de un enlace Al-O de acuerdo con la siguiente reacción:



Las interacciones de ácidos del tipo HX especialmente el clorhídrico junto al ácido cloroplátnico pueden ser relacionadas con el mecanismo A y con esta última reacción.

Influencia del pH

La tendencia de la superficie de un óxido a quedar cargado positivo o negativo depende de su composición y se analiza considerando el ZPC (zero point of charge), es decir, el pH para el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas.

A valores de pH menores que el ZPC, que para la alúmina es aproximadamente 8, la superficie está cargada positivamente por protonación de grupos oxhidrilos y por lo

tanto pueden fijarse aniones de ácido (X^-) mediante uniones electrostáticas. La cantidad máxima de aniones que pueden fijarse, se relaciona al número de grupos OH protonados.

Además del pH, otro parámetro esencial que gobierna la cantidad de aniones fijados en el equilibrio, es la carga de los aniones [24], a mayor carga mayor interacción. La influencia de la concentración iónica en el medio sobre la cantidad fijada es significativa sólo si los sitios disponibles no están completamente saturados. La fuerza iónica del medio tiene poca influencia. El proceso de fijación de iones sobre la superficie es rápido [24]. La difusión de las especies iónicas en los poros de la alúmina puede ser un paso limitante y esto depende del tipo de alúmina.

En un medio ácido, simultáneamente con la reacción de protonación de grupos OH, ocurren procesos de ataque y disolución del soporte [22, 32, 35]. Estos procesos se ilustran en la Figura 5 [9].

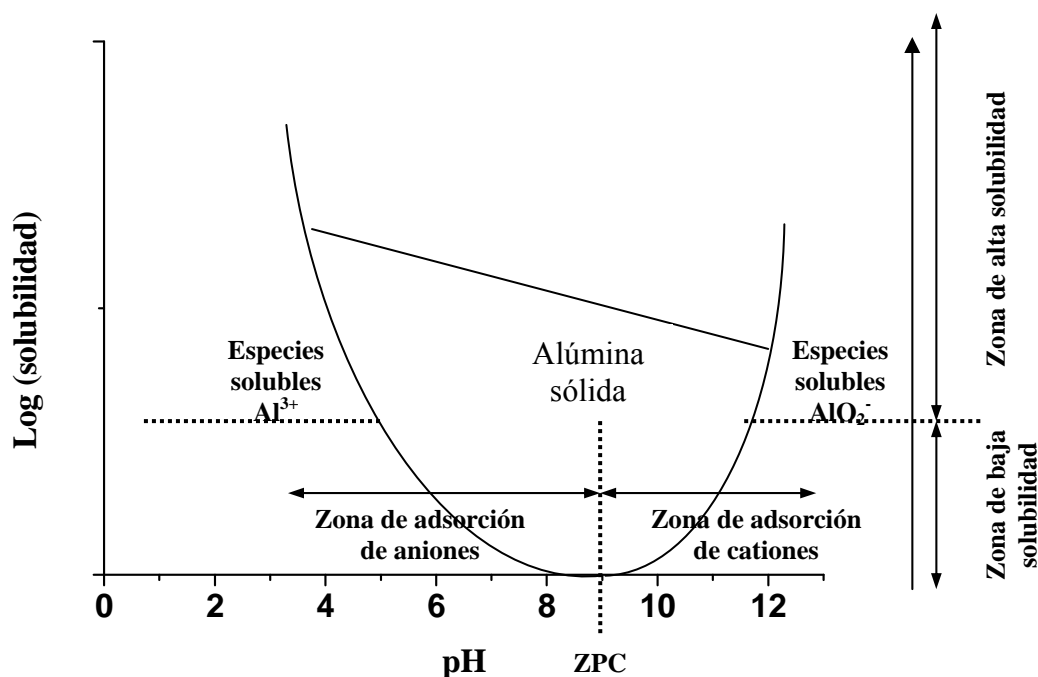


Figura 5: procesos de ataque y disolución de la alúmina.

En la Figura 5, se observa que a pH ácido las especies de alúmina soluble formadas tienen carga positiva del tipo $[Al(H_2O)_y(OH)_x]^{(3-x)+}$. A pH básico las especies de alúmina soluble tienen carga negativa y son del tipo AlO_2^- . Cuando el pH difiere considerablemente del que corresponde al ZPC (donde la carga neta del soporte es cero) la solubilidad aumenta tanto en medio ácido como básico. Cuando la superficie de la

alúmina está positivamente cargada, existe adsorción de aniones. Si la superficie de la alúmina está cargada negativamente, se adsorben cationes. Puede definirse arbitrariamente que la solubilidad es despreciable a pH superiores a 4.5 y menores a 11.

PROMOTORES

Un promotor puede definirse como una sustancia que se añade durante la preparación de un catalizador, a fin de mejorar su actividad, selectividad y estabilidad.

Los efectos del promotor pueden explicarse mediante las siguientes hipótesis:

- El promotor puede cambiar las propiedades electrónicas del sólido.
- El promotor puede catalizar una etapa intermedia de la reacción. En este sentido, éste puede actuar como un componente de un catalizador de función dual.
- El promotor puede aumentar o disminuir la velocidad de sinterización de la fase activa. Este efecto puede conducir también al aumento de la actividad.

Los promotores pueden afectar la selectividad inhibiendo reacciones indeseables o aumentando la velocidad de las reacciones intermedias deseadas, incrementando así el rendimiento a un producto dado.

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

La elección de una técnica de fabricación de un catalizador se basa en la: facilidad de preparación, homogeneidad y estabilidad del catalizador, reproducibilidad del método y bajo costo. En la Figura 6 se presenta un esquema de las etapas comúnmente seguidas en la preparación de catalizadores, que serán desarrolladas en esta sección.

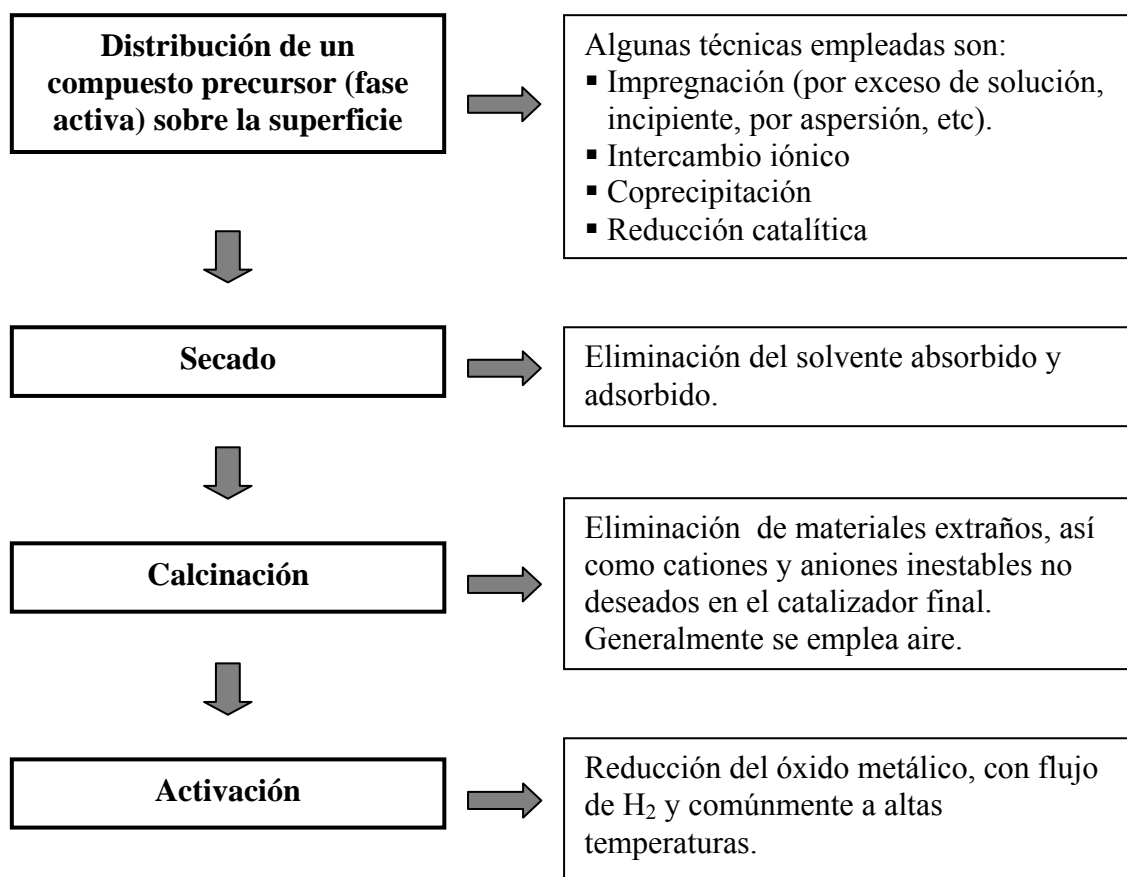


Figura 6: etapas de preparación de catalizadores soportados.

ETAPAS DE PREPARACIÓN

Introducción del compuesto precursor

Impregnación

Básicamente consiste en el llenado de los poros del soporte con una solución del precursor y posterior evaporación del solvente.

Se puede mantener un buen control sobre determinados parámetros como: carga metálica, dispersión y localización del metal.

Es muy importante la correcta elección del precursor y las condiciones de impregnación.

La técnica más común es la impregnación a humedad incipiente, donde se utiliza un volumen de solución que corresponde al volumen de poros del soporte. Una desventaja es que la carga metálica está limitada al volumen del precursor metálico.

Este método se utiliza cuando hay poca o ninguna interacción entre el precursor metálico y el soporte.

En otros casos en los que tampoco se presenta interacción precursor-soporte, la solución se introduce por capilaridad (si es que los poros están con aire) o por difusión (si previamente tienen solvente).

Otra técnica es impregnación húmeda, el soporte es sumergido en una solución del precursor. Se emplea cuando existe interacción precursor-soporte.

Secado

El objetivo de esta etapa es eliminar el solvente usado en la deposición del precursor. Es un tratamiento térmico que se lleva a cabo entre 100 y 220 °C.

Un secado lento puede lograrse empleando estufas de secado, mientras que en secadores de lecho fluidizado y mediante un proceso de secado spray puede obtenerse un secado moderadamente rápido y rápido respectivamente [36-38].

En esta etapa se pueden ocasionar movimientos sustanciales de la solución generando una redistribución significativa de los precursores aún presentes en estado disuelto en las partículas del soporte. En el caso de los catalizadores empleados en reformado, el precursor se impregna uniformemente en presencia de HCl y la redistribución puede despreciarse [9].

Calcinación

Mediante la calcinación se procura descomponer el compuesto precursor de la función metálica, a temperaturas medianamente altas [36-38].

Durante la calcinación, efectuada en atmósfera oxidante, tienen lugar las siguientes transformaciones:

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

La calcinación puede afectar los siguientes parámetros: reducibilidad, dispersión y distribución del metal. La reducibilidad es afectada sólo en el caso en que se formen soluciones sólidas muy estables entre el óxido formado y el soporte. La disminución en la facilidad de reducción puede compensarse aumentando la temperatura de reducción.

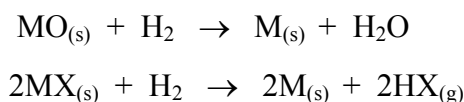
En muchos casos se quiere lograr un aumento de la interacción precursor-soporte durante la calcinación de modo tal de alcanzar alta dispersión del metal en el catalizador final.

Si la calcinación se lleva a cabo con flujo de aire, se produce una disminución en el contenido del cloro de la alúmina, la presencia de trazas de agua en el aire acentúa este fenómeno [33].

Activación

Esta etapa consiste en la transformación del precursor metálico o de su óxido al estado metálico, es decir, átomos metálicos y/o clusters de metal pequeños [36-38]. Generalmente se emplea hidrógeno.

Las reacciones de reducción se inician en distintos sitios en la superficie del sólido y continúan en el interior del mismo [8]. El proceso de reducción de óxidos y haluros puede representarse como:



Técnicas de preparación

Los métodos de preparación más comunes son: impregnación, intercambio iónico, adsorción y desorción-precipitación [3, 5, 6, 39-42].

Impregnaciones sucesivas

Inicialmente un catalizador monometálico es activado por calcinación-reducción. Luego es sumergido en una solución de HCl diluido y seguidamente se agrega la solución que contiene el precursor del segundo metal. Después se elimina el solvente (evaporación hasta obtener un polvo seco), se completa el secado en estufa y finalmente el catalizador es activado por calcinación-reducción. Para obtener un catalizador trimetálico, se repite el procedimiento partiendo de un catalizador bimetálico activado por calcinación-reducción.

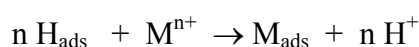
Co-impregnación

Con el objeto de lograr una deposición más uniforme de los metales en el soporte, las sales precursoras son co-impregnadas sobre el soporte que se encuentra inmerso en una solución diluida de HCl. Los iones cloro en solución se adsorben débilmente sobre el soporte y compiten con los metales por los sitios de adsorción. Posteriormente se evapora el solvente, se seca en estufa y luego se realiza la activación del catalizador.

Este método requiere menos etapas que el de impregnaciones sucesivas, lo cual constituye una ventaja.

Método de la recarga

Favorece el depósito de un segundo metal sobre el primero que se encuentra pre-reducido [43-45]. Entre el hidrógeno quimisorbido sobre el primer metal y el catión del segundo metal ocurre la siguiente reacción:



Donde, H_{ads} = hidrógeno adsorbido sobre el metal superficial,

M^{n+} = catión del segundo metal,

M_{ads} = segundo metal adsorbido.

Este método tiene la ventaja de lograr una fuerte interacción entre los metales pero para lograr cantidades apreciables del segundo metal deben realizarse múltiples recargas. La cantidad del segundo metal está limitada por la dispersión y carga del primer metal depositado y por el estado de oxidación del segundo metal a depositar.

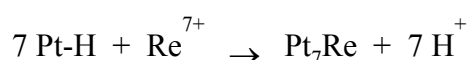
Método de reducción catalítica

Presenta el mismo principio que el método de la recarga. Sin embargo, en la técnica de reducción catalítica la cantidad de hidrógeno adsorbido inicialmente sobre el primer metal no es limitante y es posible depositar mayores cantidades del segundo metal en atmósfera de hidrógeno. Esto se debe a que a medida que el hidrógeno se consume durante la reacción de reducción, se repone desde la fase gas por disolución y transporte a la superficie del catalizador.

Catalizadores bimetalicos

El método de reducción catalítica trata de producir la reducción del catión del segundo metal sobre el primer metal depositado a través de una reacción superficial.

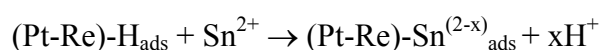
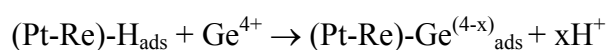
En el caso de catalizadores PtRe, el primer metal (Pt) es depositado por un método de impregnación convencional y luego es modificado por la reacción superficial entre el hidrógeno quimisorbido y el catión del segundo metal (Re). La reacción involucrada es:



Empleando el método de reducción catalítica en la preparación de catalizadores bimetalicos, la adición del segundo metal se realiza en presencia de hidrógeno. La adsorción de hidrógeno se produce simultáneamente con su consumo por la reacción de reducción del Re. Esta técnica de preparación fue descrita en detalle por Pieck et al. [46, 47], quienes activaron estos catalizadores por dos procedimientos diferentes: i) reducción directa, ii) calcinación seguida de reducción. Se encontró que la interacción Pt-Re en los catalizadores preparados por reducción catalítica era mayor que el de los preparados por co-impregnación. Los catalizadores activados por reducción directa poseían mayor interacción Pt-Re que los activados por calcinación-reducción [48].

Catalizadores trimetalicos

Son objeto de esta tesis, los catalizadores de Pt-Re-Ge/Al₂O₃ y Pt-Re-Sn/Al₂O₃ preparados por el método de reducción catalítica. En este caso se espera obtener una fuerte interacción entre los metales, como consecuencia de la deposición del tercer metal, directamente sobre la primera fase metálica Pt-Re. Las reacciones superficiales de interés que tienen lugar son:



Es importante tener en cuenta los potenciales estándar de reducción (ϵ°), ya que cuanto que más negativo es ϵ° resulta más difícil la reducción. A continuación se presentan los ϵ° (v) en solución ácida.

- ❑ El tipo de soporte y el estado de la superficie (número y naturaleza de grupos funcionales y propiedades ácido-base).
- ❑ La solución de impregnación (pH, tipo y concentración del precursor metálico, existencia de iones en competencia).

El soporte es inmerso en una solución del compuesto metálico y agitado durante un tiempo dado. Luego es filtrado y si es posible lavado antes del secado.

Con este método se logra un mayor control sobre la dispersión y distribución de las especies activas. El porcentaje metálico está gobernado por la concentración de sitios de adsorción en el soporte óxido por lo tanto existe una cantidad limitada de fase activa.

EXPERIMENTAL: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

SOPORTE

Para la preparación de todos los catalizadores se usó como soporte γ - Al_2O_3 (Cyanamid Ketjen CK-300, volumen de poro = $0.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $S_g = 180 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 35-80 mesh) calcinada 4 h a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ en aire ($10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). Las principales impurezas de esta la alúmina son Na (5 ppm), Fe (150 ppm), y S (50 ppm).

COIMPREGNACIÓN

Catalizador base Pt-Re/ Al_2O_3

Fue preparado por el método de coimpregnación. Primeramente se agregó HCl (0.2 M) $1.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ al soporte y se dejó 1 h en reposo, luego se adicionaron las sales precursoras: H_2PtCl_6 (aq) y NH_4ReO_4 (aq). Nuevamente se dejó 1 h en reposo a fin de permitir la distribución uniforme de los precursores en el interior de los pellets de la alúmina. Se secó hasta obtener un polvo seco a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y luego se dejó durante una noche en la estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, se calcinó (aire, $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, 4 h) y se redujo (H_2 , $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, 4 h). Este catalizador con 0.3 % de Pt y 0.3% de Re se denomina catalizador base y se indica como PtRe.

La utilización de HCl 0.2 M se debe a que los iones Cl^- que se producen por la disociación del ácido compiten con los aniones de Re y Pt por los sitios de adsorción fuerte de la alúmina. De acuerdo a Ardiles et al. [37] la concentración de 0.2 M de HCl

es suficiente para permitir una distribución uniforme de los precursores metálicos en el interior de las partículas de alúmina.

Catalizadores trimetálicos

Se siguió el mismo procedimiento descrito en la preparación del catalizador base. En este caso las sales precursoras adicionadas fueron: H_2PtCl_6 (aq.), NH_4ReO_4 (aq.) y GeCl_4 (aq.) o SnCl_2 (aq.), de modo de obtener 0.3 % de cada uno de los metales en el catalizador a preparar. Estos catalizadores se designan PtReGe o PtReSn CCR (coimpregnación, calcinado y reducido). Las condiciones de activación fueron las mismas que la del catalizador base.

También se prepararon catalizadores en los que la reducción se llevó a cabo sin calcinación previa, se los denomina PtReGe o PtReSn CR (coimpregnación, reducido). Se usaron las mismas condiciones de activación que las del catalizador base (H_2 , $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h).

IMPREGNACIÓN SUCESIVA DEL TERCER METAL

Catalizadores trimetálicos

Al catalizador base se añadió HCl 0.2 M ($1.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) se dejó reposar 1 h y se adicionó GeCl_4 (aq) o SnCl_2 (aq) en cantidad suficiente para obtener un 0.3% de Ge o un 0.3% de Sn. Después de 1 h de reposo, se secó a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta lograr un polvo seco. Luego se dejó en estufa una noche. Posteriormente, se calcinó (aire, $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h) y por último se redujo (H_2 , $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h). Estos catalizadores se indican PtReGe o PtReSn ISCR (impregnación sucesiva, calcinado, reducido).

También se prepararon catalizadores en los que la activación se realizó por reducción directa sin calcinación previa, se los denomina PtReGe o PtReSn ISR (impregnación sucesiva, reducido). Se emplearon las mismas condiciones de reducción de los catalizadores previamente calcinados.

Nota: se realizó impregnación húmeda. Los volúmenes de solución utilizados para la preparación de 5 g de catalizador por coimpregnación o impregnación sucesiva fueron:

H_2PtCl_6 (9.52 mgPt/ml) = 1.57 ml

NH_4ReO_4 (20.18 mgRe/ml) = 0.74 ml

GeCl_4 (2.79 mgGe/ml) = 5.37 ml

SnCl_2 (5 mgSn/ml) = 3 ml

REDUCCIÓN CATALÍTICA

Descripción del equipo

El equipo de preparación consta de un reactor provisto de una placa porosa donde se coloca el catalizador base. El equipo cuenta con un accesorio (ampolla superior) que permite el desgasado de la solución de impregnación a fin de eliminar oxígeno disuelto. Además, posee una válvula de tres vías que posibilita el burbujeo de hidrógeno o nitrógeno a través del lecho del reactor o de la ampolla. En la Figura 7 se muestra un esquema del reactor.

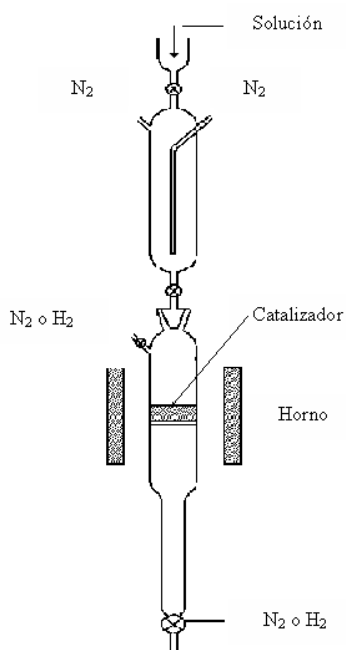


Figura 7: esquema del reactor empleado en la preparación de catalizadores mediante reducción catalítica.

Solución de impregnación

Los medios de impregnación utilizados fueron H₂O destilada, solución amoniacal (pH \cong 10) y una solución de HCl 0.2 M.

De acuerdo al tercer metal a depositar y a la cantidad nominal del mismo (0.1, 0.3, 1 y 2 %) a los distintos medios de impregnación se agregaron soluciones: GeCl_4 o SnCl_2 , constituyéndose así la solución de impregnación. Volumen de solución de impregnación empleado: 25 ml. Si bien se varió la cantidad de solución de precursor y la cantidad de solvente, el volumen total fue el mismo para todas las preparaciones.

Catalizadores trimetálicos

En primer lugar se colocó una muestra (2.5 g) de catalizador base sobre la placa porosa del reactor de lecho fijo de vidrio. Luego el catalizador base se redujo en H_2 ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 1 h, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de calentamiento: $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$); y después se enfrió a temperatura ambiente (con circulación de H_2). Previo desgasado (por burbujeo de N_2 , 10 min), la solución de impregnación, se puso en contacto con el catalizador base durante una hora, acompañado de un flujo de H_2 de $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Después de la reacción, se eliminó la solución y se realizó un enjuague con H_2O destilada. Posteriormente, se secó con pasaje H_2 ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, 12 h). Finalmente se realizó la activación del catalizador por reducción, durante 2 h con H_2 ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (rampa de calentamiento $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$).

A los catalizadores así preparados se los designa PtReGe ó PtReSn (número; medio de impregnación); el número representa el porcentaje nominal de Ge ó Sn a depositar.

Se prepararon los siguientes catalizadores $\text{PtReGe}(0.1, 0.3, 1, 2; \text{H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{NH}_3)$ y $\text{PtReSn}(0.1, 0.3, 1, 2; \text{H}_2\text{O}, \text{HCl})$. No se empleó solución amoniacal como medio de impregnación en la preparación de catalizadores PtReSn , debido a la precipitación de sales de Sn.

Catalizadores bimetálicos sometidos al proceso de reducción catalítica

Experiencias previas y resultados encontrados por otros investigadores mostraron que el método de reducción catalítica modifica a la fase metálica y al soporte de los catalizadores base [49]. A fin de determinar la influencia del medio de impregnación sobre las propiedades del catalizador base, este fue sometido al mismo tratamiento de preparación de un catalizador trimetálico, pero sólo se agregó una solución de H_2O , HCl o NH_3 en ausencia del tercer metal. Estos catalizadores, se indican respectivamente como $\text{PtRe}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{PtRe}(\text{HCl})$ y $\text{PtRe}(\text{NH}_3)$.

RESUMEN DE NOMENCLATURA DE CATALIZADORES

En la Tabla I, se presentan a modo de resumen los catalizadores preparados, en todos los casos el porcentaje de Pt y de Re es de 0.3 %.

Tabla I: resumen de los catalizadores estudiados.

CATALIZADOR	MÉTODO DE PREPARACIÓN	% NOMINAL DE TERCER METAL
PtRe	Coimpregnación	---
PtReGe CCR PtReSn CCR	Coimpregnación, calcinado y reducido	0.3
PtReGe CR PtReSn CR	Coimpregnación, reducido	0.3
PtReGe ISCR PtReSn ISCR	Impregnación sucesiva, calcinado y reducido	0.3
PtReGe ISR PtReSn ISR	Impregnación sucesiva, reducido	0.3
PtRe (H ₂ O)	Reducción catalítica, medio de impregnación: H ₂ O	---
PtReGe (0.1, H ₂ O) PtReSn (0.1, H ₂ O)		0.1
PtReGe (0.3, H ₂ O) PtReSn (0.3, H ₂ O)		0.3
PtReGe (1, H ₂ O) PtReSn (1, H ₂ O)		1
PtReGe (2, H ₂ O) PtReSn (2, H ₂ O)		2
PtRe (HCl)		Reducción catalítica, medio de impregnación: HCl 0.2 M
PtReGe (0.1, HCl) PtReSn (0.1, HCl)	0.1	
PtReGe (0.3, HCl) PtReSn (0.3, HCl)	0.3	
PtReGe (1, HCl) PtReSn (1, HCl)	1	
PtReGe (2, HCl) PtReSn (2, HCl)	2	
PtRe (NH ₃)	Reducción catalítica, medio de impregnación: NH ₃ (pH ≈ 10)	
PtReGe (0.1, NH ₃)		0.1
PtReGe (0.3, NH ₃)		0.3
PtReGe (1, NH ₃)		1
PtReGe (2, NH ₃)		2

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Las caracterizaciones son útiles para las siguientes aplicaciones:

- ❑ Corroborar que la técnica de preparación permite preparar repetitivamente un catalizador con las mismas propiedades.
- ❑ Obtener información sobre actividad y selectividad; efectuar un seguimiento de la performance del catalizador y ajustar condiciones para mantener las especificaciones durante más tiempo de operación.

La caracterización de catalizadores de reformado principalmente involucra:

- ❑ Medida de la cantidad, fuerza y distribución de la función ácida.
- ❑ Dispersión de la fase metálica.
- ❑ Medida de la actividad de la función metálica. Para catalizadores que contienen dos o más metales este punto presenta mayores dificultades.

Además de diversas técnicas de caracterización, pueden emplearse las reacciones que ocurren en el reformado catalítico de nafta ya que estas son útiles para evaluar las propiedades de las funciones ácida y metálica del catalizador [50].

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

DETERMINACIÓN DE Ge, Sn Y Cl

La composición de la función metálica se determinó por espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES).

El cloro retenido en el soporte se determinó por el método de Volhard Charpentier modificado [51].

FUNCIÓN METÁLICA

Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica consiste en la reducción de una muestra sólida inmersa en una corriente de gas, acompañado por un cambio controlado de temperatura del sistema. Comúnmente el gas reductor es H₂ (mezclado con un inerte) y el análisis radica en registrar el consumo de H₂ como una función de la temperatura. Del estudio se obtiene una curva continua de señal del detector en función de la temperatura, los picos en esta

curva se asocian a la reducción de especies o componentes químicos del sólido. La posición del pico en el perfil determina la naturaleza química y el entorno de la especie, mientras que el área del pico manifiesta la concentración del componente presente en el sólido.

Los parámetros experimentales a tener en cuenta son:

- a) Velocidad de calentamiento.
- b) Cantidad inicial de especies reducibles (información útil para determinar la masa de la muestra a emplear).
- c) Caudal de la mezcla de gas reductor.
- d) Concentración de H_2 en la mezcla reductora.

Esta técnica permite el análisis de la reducibilidad de la función metálica y del grado de interacción de los metales entre sí y de los metales con el soporte. No provee una medida directa de la estructura química o del estado químico. Tampoco proporciona información directa sobre la especie que está siendo reducida. Sin embargo, de acuerdo a la temperatura en que ocurre la reducción se puede inferir de qué especies se trata si se dispone de curvas de TPR de materiales de referencia obtenidas en iguales condiciones. Como los resultados están influenciados por variaciones en las condiciones experimentales, para obtener información útil sobre la reducibilidad de especies presentes en las muestras se debe trabajar en las mismas condiciones experimentales [52,53].

Puede considerarse a los perfiles de TPR como “la huella dactilar” de los catalizadores metálicos de Pt [54]. Por ejemplo, en la referencia [55] al estudiar la reducción de Pt-, Ir-, y Pt-Ir/ Al_2O_3 , se concluyó que la reducción de Pt en un catalizador Pt/ Al_2O_3 ocurre en un amplio rango de temperaturas con un pico alrededor de los 250 °C; el óxido de iridio se reduce en un estrecho rango de temperatura centrado en los 550 °C. En el caso de Pt-Ir/ Al_2O_3 la curva de reducción no es una composición de las curvas de los componentes individuales si no que la reducción ocurre a una menor temperatura. Esta información es consistente con la formación de una aleación Pt-Ir sobre el soporte, sin embargo esto no puede determinarse con esta técnica [9].

Las curvas de TPR de los catalizadores Pt/ Al_2O_3 y Re/ Al_2O_3 muestran que el Pt se reduce a una temperatura muy inferior a la del Re. En caso de los catalizadores Pt-Re/ Al_2O_3 cuando los dos metales están en interacción se presenta un solo pico de reducción a una temperatura ligeramente superior a la del Pt solo. Este resultado se explica considerando el rol catalítico del Pt durante la reducción del Re [56-61].

Algunos autores consideran que la aparición de un solo pico de TPR no es sinónimo de una fuerte interacción entre el Pt y el Re, porque el Pt puede catalizar la reducción del Re por un efecto de spillover [58].

Experimental: reducción a temperatura programada

La reducción se realizó con una mezcla 5% H₂/Ar, desde temperatura ambiente hasta 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Previamente la muestra de 400 mg se calcinó en aire a 400 °C (10 °C min⁻¹, 1 h) y el aire se evacuó con flujo de Ar durante 15 min. La caracterización se realizó empleando un equipo Ohkura TP2002S equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Para fijar las condiciones experimentales, esta técnica también se realizó con las siguientes variantes: muestras de 200 mg y calcinación previa a 250 °C (2 °C min⁻¹, 1h).

Quimisorción de CO y de H₂

La utilización de esta técnica proporciona una medida de la dispersión de las partículas de Pt en la superficie del catalizador.

La dispersión puede definirse como la razón entre el número de átomos en la superficie expuesta (N_s) y el número total de átomos presentes en el catalizador (N_{total}). Si bien N_{total} puede ser determinado con precisión, la determinación experimental de N_s se dificulta.

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

La parte experimental de los métodos volumétricos concluye con la medición de la cantidad de gas quimisorbido sobre el metal al completar la monocapa. Este volumen de monocapa, combinado con un correcto conocimiento de la estequiometría de

adsorción gas-metal, permite determinar la dispersión metálica. En la práctica debe tenerse en cuenta fundamentalmente:

a) *El gas a utilizar como adsorbato.* Debe seleccionarse de manera que produzca una rápida y selectiva adsorción sobre el metal, minimizando la adsorción sobre el soporte y evitando cualquier fenómeno de adsorción o interacción en multicapas. Los gases más utilizados en quimisorción son H₂, O₂ y CO. El método de quimisorción dinámica requiere pequeñas inyecciones o pulsos de cantidades precisamente conocidas de adsorbato, en una corriente de gas inerte que fluye a través del lecho de la muestra. Los pulsos se inyectan hasta alcanzar la saturación de la muestra.

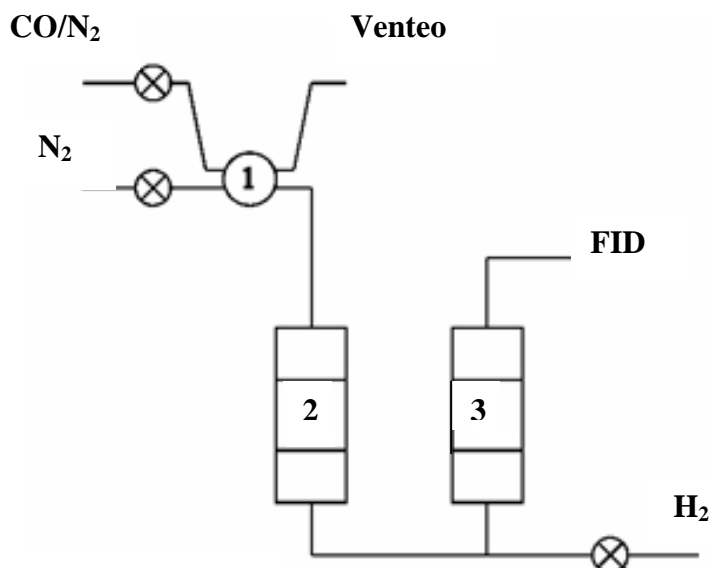
b) *Las condiciones en que se efectúa la quimisorción.* Es necesario elegir las condiciones de temperatura y presión que para un sistema dado hagan máxima la diferencia de adsorción sobre el metal y el soporte sin interferir en la definición del punto de monocapa.

c) *Información adecuada de la estequiometría de la adsorción del adsorbato sobre el metal.*

Los dos primeros factores se seleccionan en la parte experimental. El tercero es esencial para la etapa posterior de cálculo.

Experimental: quimisorción de CO

Se realizó en un equipo dinámico de adsorción, inyectando pulsos hasta lograr la saturación. En primer lugar se efectuó la reducción de la muestra de 400 mg a 500 °C (10 °C min⁻¹) durante 1 hora. Luego se hizo circular N₂ durante 1 hora a 500 °C con el objeto de eliminar todo el H₂ adsorbido. Finalmente se enfrió hasta temperatura ambiente en presencia de N₂ y se inyectaron pulsos de 0.6 μmoles de CO con una frecuencia de 5 min. La Figura 8 muestra un esquema del equipo utilizado.



Referencias:

- 1- Válvula de muestreo
- 2- Reactor
- 3- Metanador

Figura 8: equipo de quimisorción de CO.

Experimental: quimisorción dinámica de H₂

A diferencia del CO que presenta una adsorción lineal sobre el Pt, el H₂ se adsorbe disociativamente.

En este caso, la muestra (350 mg) se redujo durante 1 hora a 500 °C (caudal de H₂: 50 cm³ min⁻¹) se alcanzó esta temperatura a una velocidad de 10 °C min⁻¹. Se trató con flujo de Ar (50 cm³ min⁻¹), 1 hora a 500 °C y se enfrió hasta temperatura ambiente con circulación de Ar manteniendo el mismo caudal. Se efectuaron pulsos de 5 % de H₂ en Ar. Se empleó un equipo Micromeritics AutoChen II RS232 Status.

FUNCIÓN ÁCIDA

Desorción a temperatura programada (TPD) de piridina

Esta técnica permite estudiar la cantidad y fuerza de sitios ácidos. Cuando una base como la piridina es adsorbida sobre los sitios ácidos de una superficie, el enlace entre las moléculas adsorbidas sobre sitios ácidos fuertes es muy fuerte y son necesarias altas temperaturas para desorber la base. En el caso de las moléculas de piridina

adsorbidas sobre sitios ácidos débiles, la desorción ocurre a bajas temperaturas. La medición de base evacuada en función de la temperatura proporciona información sobre la distribución de la fuerza ácida.

Como la piridina se adsorbe indistintamente sobre los sitios de acidez Brønsted y Lewis permite medir la acidez total del catalizador.

El proceso de desorción puede enmascarse por:

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

Experimental: desorción a temperatura programada de piridina

Muestras de 200 mg de catalizador se impregnaron con exceso de piridina (Merck, 99.9%). El exceso de piridina fue evaporado bajo campana a temperatura ambiente hasta obtener un polvo seco. Luego se colocaron en un microreactor de cuarzo con flujo de nitrógeno $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. La piridina débilmente adsorbida se eliminó a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora. Luego la temperatura se varió de 110 a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ calentando a una velocidad de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. La piridina desorbida se midió conectando la salida del reactor de cuarzo a un detector de ionización de llama (FID).

FUNCIÓN ÁCIDA O METÁLICA

Absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de CO y de piridina

La espectroscopia infrarroja (IR) brinda información cualitativa acerca del modo en que las moléculas se adsorben o enlazan a la superficie, así como información estructural sobre sólidos [62]. También puede usarse para medir la cantidad de material adsorbido, y en algunos casos, puede usarse para estudiar la velocidad con que ocurren ciertos procesos superficiales.

En el caso de la quimisorción de CO, IR puede usarse para detectar el número de átomos metálicos enlazados al CO por observación de las frecuencias correspondientes de las distintas especies. Los cambios en la frecuencia de absorción, también son importantes en la dilucidación de la interacción del CO-metal.

También la acidez de un soporte puede ser caracterizada por la adsorción de una molécula sonda sobre su superficie. La adsorción de piridina permite diferenciar los sitios ácidos de Brønsted (banda piridinium PyH^+ 1540 cm^{-1}) y los sitios ácidos de Lewis (banda Py-Lewis 1451 y 1455 cm^{-1}).

Experimental: absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de piridina

Para el análisis se usaron pastillas de 16 mm de diámetro y $20\text{-}25 \text{ mg}$. Cada pastilla se pretrató con H_2 a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ($2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) durante 12 horas y en vacío a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Luego se enfrió a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y se inyectó piridina al sistema (2.5 atm , 10 s). El exceso no adsorbido se eliminó por aplicación de vacío ($2 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$, 60 s). El espectro de absorción IR se registró en un espectrofotómetro Nicolet 750 Magna IRTM con transformada de Fourier (resolución 2 cm^{-1}).

A fin de evaluar la fuerza de los sitios ácidos, las medidas de termodesorción se efectuaron también a 250 , 350 , 450 y $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

La cantidad total de sitios ácidos de Lewis (Q) a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, se calculó mediante la siguiente expresión:

$$Q = \frac{A * S * 1000}{\varepsilon * m}$$

Donde: A = área integrada de la banda de infrarrojo en unidades de absorbancia (cm^{-1});

ε = coeficiente de extinción molar ($1.28 \text{ cm } \mu\text{mol}^{-1}$, para la banda Py-L [63]);

S = superficie de la pastilla (cm^2);

m = masa de la pastilla (mg);

Experimental: absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de CO

Se utilizó esta técnica para registrar el espectro de adsorción infrarroja de CO adsorbido sobre las especies de Pt, Re, Ge y Sn.

Se obtuvo el espectro FTIR de los distintos catalizadores, en el rango $4000\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente en un espectrómetro Shimadzu Prestige-21 con una resolución de 4 cm^{-1} . En primer lugar se redujo una muestra de catalizador a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) con flujo de H_2 durante 30 min y después se desgasó a $2 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$ y $400 \text{ }^\circ\text{C}$

por 30 min. Luego de registrar el espectro IR (I), se puso en contacto la muestra con 30 Torr de CO durante 5 min y se obtuvo el espectro (II). La absorbancia del CO quimisorbido de los catalizadores se obtuvo por diferencia entre el espectro (I) y (II).

REACCIONES TEST

Debido a que la catálisis aún no tiene los elementos necesarios para predecir la actividad, selectividad y estabilidad de un catalizador a partir de información de caracterización estructural es necesario evaluar la actividad catalítica por medio de reacciones modelo. Esto permite correlacionar la actividad real en reacción con las propiedades del catalizador posibilitando la preparación de catalizadores más activos y selectivos.

FUNCIÓN METÁLICA

Deshidrogenación de ciclohexano

La deshidrogenación de ciclohexano es la más rápida de las reacciones que ocurren durante el reformado. Esta reacción es endotérmica y es catalizada por la función metálica de los catalizadores soportados. Tiene la particularidad de ser **insensible a la estructura** del catalizador [64]. Por esta razón, puede ser empleada como un método indirecto para caracterizar los sitios metálicos.

La velocidad de reacción es proporcional al número de átomos metálicos activos superficiales. Tanto el Ge como el Sn son inactivos en esta reacción, la medida de la actividad específica permite evaluar la interacción Ge-fase activa y Sn-fase activa.

Experimental: deshidrogenación de ciclohexano (CH)

El catalizador (50 mg) se introdujo en un reactor de vidrio de lecho fijo. Se activó con H₂ a 500 °C (36 ml min⁻¹, 1 h). La reacción se realizó a 300 °C, a presión atmosférica y con una relación molar H₂/CH = 30 (flujo de H₂ = 80 cm³ min⁻¹). Se efectuaron inyecciones cada 5 min durante 2 h de reacción. Los productos se analizaron por cromatografía gaseosa (Varian 3400CX y columna capilar Phenomenex ZB-1, FID).

La actividad específica (AE) se define del siguiente modo:

$$AE = \frac{\tau_0 * D}{m}$$

Donde: τ_0 = conversión a tiempo cero, se obtiene por extrapolación a tiempo cero de reacción de la parte lineal de la curva de conversión a benceno (único producto en las condiciones de reacción) en función del tiempo.

D = flujo molar inyectado (mol h^{-1}).

m = masa del catalizador (g).

Hidrogenólisis de ciclopentano

Durante la hidrogenólisis se produce la ruptura de enlaces C-C y la formación de enlaces C-H. Es una reacción muy exotérmica.

La determinación de la actividad hidrogenolítica de los catalizadores puede ser utilizada como una medida indirecta de la interacción de los componentes de la fase metálica de catalizadores multimetálicos. La hidrogenólisis de ciclopentano es una reacción demandante [65-67] que se produce preferencialmente sobre ensamble de átomos. La reacción es sensible a la estructura y la distribución de los productos depende del tamaño de la partícula metálica [68].

El tamaño del cristal de Pt incide en la distribución de productos de hidrogenólisis. Para una muy alta dispersión de metal (cristales ≤ 2 nm) la ruptura del anillo no es selectiva, es decir, todos los enlaces C-C del anillo tienen la misma probabilidad de romperse. La ruptura de enlaces C-C es selectiva cuando se presentan cristales más grandes que 2 nm y no se produce n-hexano [9].

Se requieren ensambles más grandes para la hidrogenólisis que para la isomerización y la deshidrociclización [69]. Barbier y Marécot [70] estudiaron la hidrogenólisis de ciclopentano sobre Pt/Al₂O₃ y encontraron que la actividad por átomo de Pt disminuye cuando la dispersión del metal aumenta. Los cristales pequeños son menos activos debido a que no tienen el número de átomos requeridos. Un efecto similar al de la disminución del tamaño de partícula se obtuvo por sulfuración de Pt o por formación de aleaciones entre el Pt y un átomo inactivo (Au, Sn, Pb) [71]. En el caso de Pt-Re/Al₂O₃ no sulfurados se obtuvo una alta actividad hidrogenolítica, considerada una característica de la formación de aleación [69]. Esta propiedad indeseable puede eliminarse presulfurando al catalizador. El S adsorbido sobre el Re

reduce el número efectivo de átomos de Pt contiguos disponibles requeridos para la hidrogenólisis. Catalizadores del tipo Pt-Sn/Al₂O₃ y Pt-Ge/Al₂O₃ no requieren presulfuración porque el Sn y el Ge producen una disminución en el tamaño de ensambles de Pt apropiados para la hidrogenólisis.

En el caso del Pt y del Re, existe un efecto sinérgico en la reacción de hidrogenólisis, debido a que el calor de adsorción de los precursores de la hidrogenólisis sobre los ensambles es un parámetro decisivo en la formación del complejo que conduce a la ruptura del enlace C-C. A valores bajos de calor de adsorción, la velocidad de reacción global está limitada por la baja adsorción, mientras que a valores muy altos está limitado por la baja velocidad de desorción. Un ensamble de átomos de Pt tiene bajo calor de adsorción, mientras que para el Re puro es alto y posee un valor intermedio para los ensambles de Pt-Re. Es por ello que un ensamble de Pt y Re tiene mayor actividad que los metales por separado, por lo tanto puede tomarse a la hidrogenólisis como una medida indirecta de la interacción Pt-Re [72].

Experimental: hidrogenólisis de ciclopentano

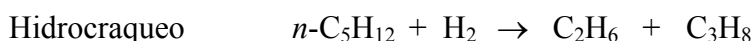
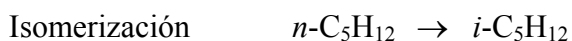
Las muestras de 150 g de catalizador previamente se redujeron en H₂ (40 cm³ min⁻¹, 500 °C, 1 h) en un reactor de lecho fijo. La reacción se llevó a cabo durante 2 horas a 350 °C (H₂ = 40 cm³ min⁻¹, ciclopentano = 0.48 cm³ h⁻¹). Los productos se analizaron por cromatografía gaseosa (Varian 3400CX) usando una columna capilar Phenomenex ZB-1.

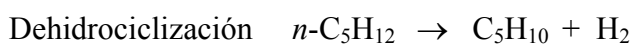
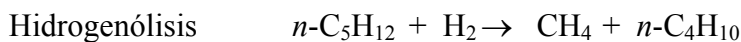
FUNCIÓN ÁCIDA

Isomerización de n-C₅

Esta reacción permite evaluar la función ácida del catalizador; a medida que la acidez aumenta, la actividad es mayor.

Las reacciones típicas, en orden decreciente de conversión de *n*-pentano, son las siguientes:





La isomerización puede tener lugar por un mecanismo “bond shift” [73] que involucra sólo a la función metálica del catalizador o por un mecanismo bifuncional donde el *n*-alcano primero es deshidrogenado por la función metálica, luego el alqueno formado es isomerizado por la función ácida a un *i*-alqueno y finalmente el *i*-alqueno es hidrogenado a *i*-alcano sobre la función metálica [74]. Los resultados de muchos estudios muestran que la isomerización puede considerarse controlada por la función ácida del catalizador [50]. Esto está de acuerdo con las conclusiones de Sinfelt [75] y Sterba y Haensel [76] quienes sostienen que bajo las condiciones industriales de reformado, la velocidad de isomerización sobre los sitios metálicos es despreciable comparada con la velocidad del mecanismo bifuncional. El hidrocrqueo bifuncional de *n*-pentano que produce C₃H₈ también se considera controlada por la función ácida del catalizador. Las reacciones de hidrogenólisis y deshidrociclización ocurren mediante un mecanismo metálico monofuncional [77]. Con respecto a las reacciones controladas por la función ácida, el craqueo requiere sitios ácidos más fuertes que la isomerización [78].

Experimental: isomerización de n-C₅

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio de lecho fijo. Previa reducción con H₂ (23 ml min⁻¹, 1 h, 500 °C, 1 atm) de la muestra de 150 mg, se llevó a cabo la reacción durante 4 h utilizando una relación molar H₂/*n*-C₅ = 6 y una velocidad espacial WHSV = 4.5 h⁻¹. Los productos se analizaron en línea mediante cromatografía gaseosa (Varian 3400Cx columna provisto de una columna capilar Phenomenex ZB-1 y detector FID).

Las fórmulas utilizadas para el cálculo de la conversión y selectividad de la reacción son las siguientes:

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

Donde: $n\text{C}_5^i$ = concentración de *n*-C₅ a la entrada del reactor,

$n\text{C}_5^0$ = concentración de *n*-C₅ a la salida del reactor.

La selectividad a cada producto *i* (*S_i*) está definida como:

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

Donde: A_i = área del pico cromatográfico de producto i ,

f_i = factor de respuesta de i ,

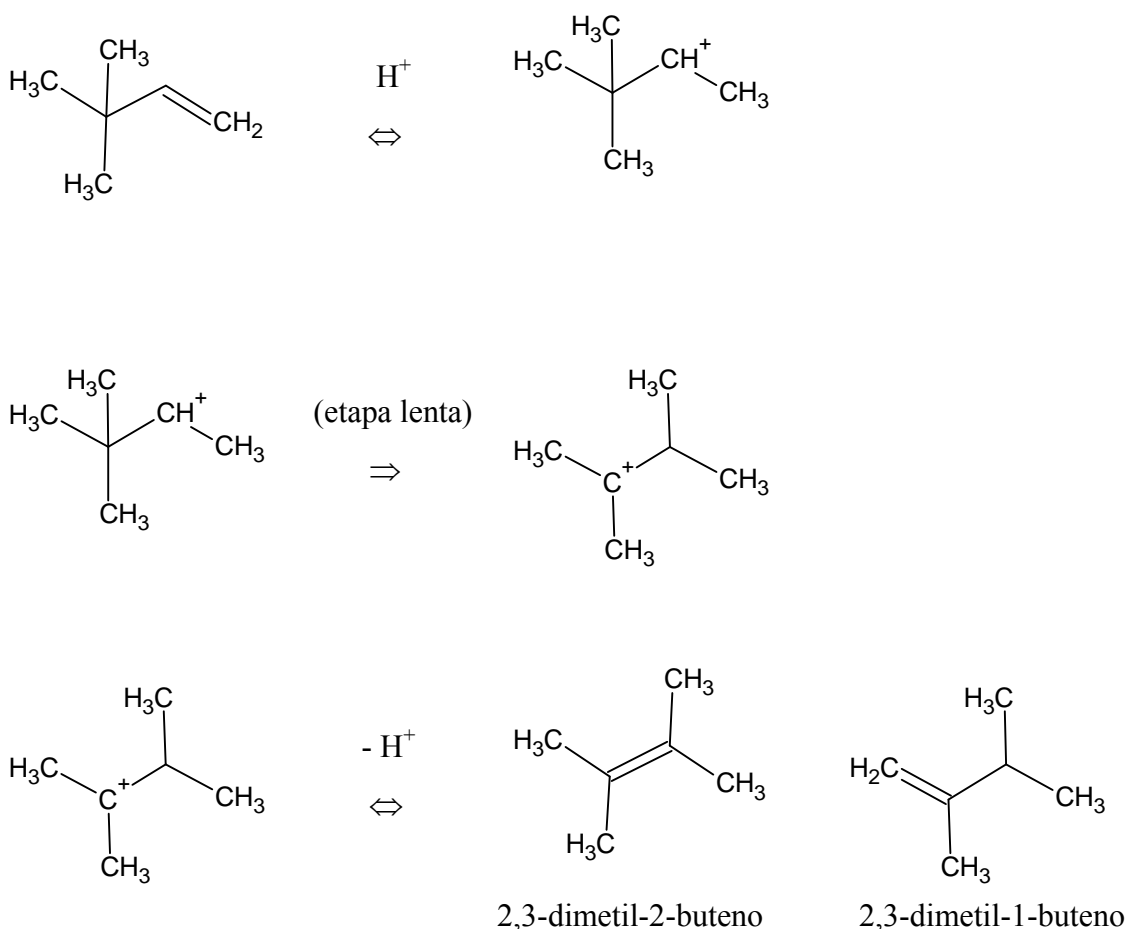
n_i = número de átomos de carbono de i ,

M_i = masa molecular de i .

Isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno

Para caracterizar la acidez Brønsted se emplea la reacción de isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno (33DM1B). Kemball et al. [79, 80] demostraron que los centros Lewis de la alúmina no están involucrados en esta reacción.

La isomerización del 33DM1B ocurre mediante un mecanismo protónico puro [81-83]. El mecanismo de reacción que se presenta a continuación pasa por la formación de un carbocatión secundario que conduce a la producción de dos isómeros.



Experimental: isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno

Las medidas se efectuaron en un microreactor dinámico, constituido por un saturador termostatzado (baño de hielo) que contiene el reactivo líquido y un sistema de dos by pass que permiten el tratamiento in situ del catalizador depositado en un reactor. El catalizador (100 mg), se redujo (H_2 , 60 ml min^{-1} , $500 \text{ }^\circ\text{C}$). Luego se calcinó (aire, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$) a fin de desactivar la fase metálica. La muestra se enfrió en N_2 ($30 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$) hasta la temperatura de reacción, $250 \text{ }^\circ\text{C}$. A esta temperatura el reactor fue aislado de manera de hacer circular el N_2 por el saturador. De este modo el reactivo es arrastrado por el pasaje de N_2 sobre la muestra. Las condiciones de reacción fueron: temperatura del saturador $0 \text{ }^\circ\text{C}$; presión parcial de reactivo 20.9 kPa , y caudal de reactivo 15.2 mmol h^{-1} . Los productos se analizaron por cromatografía gaseosa en línea (Varian 3900, Squalane de 100 m de longitud, FID). La inyección del reactivo se efectuó automáticamente mediante una válvula de 6 vías a intervalos de tiempos regulares. Debido a la rápida desactivación del catalizador, las inyecciones después del 2^{do} minuto de reacción se realizaron con intervalos de 2 min.

Los datos de actividad global (AG) se obtuvieron del siguiente modo:

$$AG = \frac{D * TTG}{100 * S}$$

Donde: D = flujo molar de reactivo (mmol h^{-1})

S = superficie del óxido (m^2)

TTG = tasa de conversión, expresada en porcentaje y calculada como:

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

FUNCIÓN METÁLICA Y FUNCIÓN ÁCIDA***Reformado de n-C₇***

Las principales reacciones de parafinas que requieren catalizadores bifuncionales son las siguientes: deshidrogenación a olefinas, isomerización, deshidrociclización a aromáticos o naftenos, craqueo o hidrogenólisis a parafinas livianas. Los hidrocarburos nafténicos son alquilciclopentanos y alquilciclohexanos y las posibles reacciones son deshidroisomerización de alquilciclopentanos y

deshidrogenación de alquilciclohexanos para producir aromáticos, isomerización y apertura de anillo para producir parafinas. Las cadenas parafínicas de alquilaromáticos pueden ser parcial o totalmente craqueadas y el anillo también puede ser craqueado para generar una parafina.

Es una reacción modelo en el reformado de nafta, produce tolueno, isómeros de C_7 y parafinas livianas. Se utiliza para caracterizar ambas funciones catalíticas (ácida y metálica). Fung et al. [84] determinaron que en el reformado de *n*-heptano sobre un catalizador de Pt-Re/ Al_2O_3 no sulfurado se producen naftenos de 5 miembros que son los precursores de coque más importantes. Proponen un mecanismo de reacción para el reformado de *n*-heptano para Pt/ Al_2O_3 y Pt-Re/ Al_2O_3 .

Considerando, que el *n*-heptano es un componente típico de la nafta, en la Figura 9 se muestra un esquema de sus reacciones sobre un catalizador de reformado.

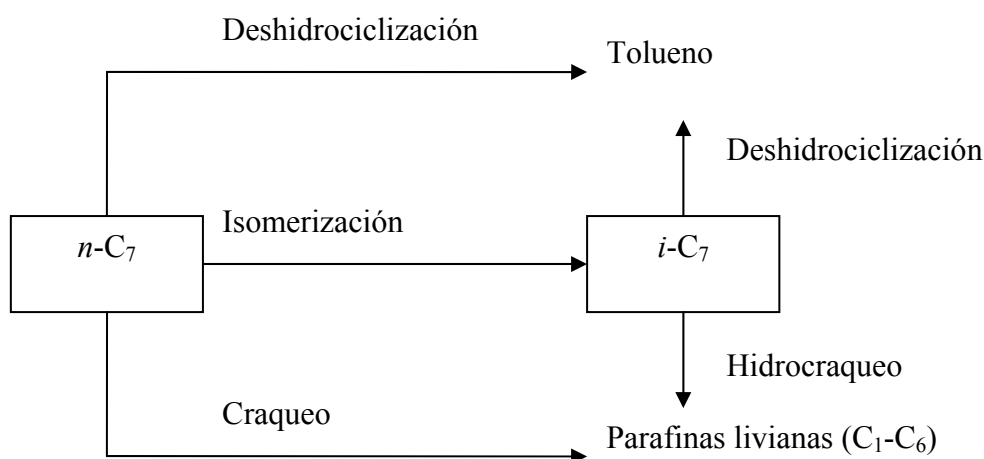


Figura 9: esquema de reacciones de *n*-heptano sobre un catalizador de reformado.

La reacción deseada, es la deshidrociclización de *n*-heptano a tolueno, pero simultáneamente se producen *i*-heptano y parafinas livianas. El *i*-heptano es un producto intermedio. La selectividad del catalizador y el tiempo de contacto determinan la distribución de productos. Al mismo tiempo que tienen lugar estas reacciones, se producen depósitos carbonosos sobre el catalizador.

Experimental: reformado de n-C₇

A fin de estudiar la influencia de la presión de operación sobre la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores preparados la reacción se realizó a dos diferentes presiones, a alta presión (5 atm) y a presión atmosférica.

A alta presión

Las experiencias de reformado de *n*-C₇ se realizaron en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable. La muestra de catalizador se redujo previamente en H₂ (1 g catalizador, 500 °C, 60 ml min⁻¹, 1 h). La reacción se llevó a cabo durante 20 horas, en un reactor continuo de lecho fijo, en las siguientes condiciones: 5 atm, 500 °C, relación molar H₂/*n*-C₇ = 7.5 y WHSV = 2 h⁻¹. El análisis en línea de los productos se realizó por cromatografía en fase gaseosa.

A partir de los datos cromatográficos el rendimiento de los productos fue calculado. El rendimiento al producto *i* (*R_i*) es el porcentaje de *n*-C₇ convertido en ese producto y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$R_i = \frac{\%C_i * 100 * X}{\sum \%C_i}$$

Siendo: X = conversión total,

C_i = concentración del compuesto *i* en los productos de la reacción.

Nota: la suma de los compuestos *C_i* incluye a todos los productos de la reacción (el *n*-C₇ no está incluido).

A presión atmosférica

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, en las siguientes condiciones: presión atmosférica, 500 °C, H₂/*n*-C₇ (molar) = 6, WHSV = 4 h⁻¹. El catalizador, se redujo previamente con circulación de H₂ (12 cm³ min⁻¹) durante una hora a 500 °C. El análisis y cuantificación de los productos de reacción se realizó mediante cromatografía gaseosa (columna capilar ZB-1) con un detector FID.

En este caso, para los cálculos de conversión y selectividad se emplearon las siguientes expresiones:

$$\text{Conversión } n\text{-C}_7 = \frac{nC_7^i - nC_7^0}{nC_7^i}$$

Donde nC_7^i es el número de moléculas de $n\text{-C}_7$ a la entrada del reactor y nC_7^0 es el número de moléculas de $n\text{-C}_7$ a la salida del reactor.

$$S_i = \frac{\text{producción}_i}{\text{conversión}_{nC_7}} = \frac{A_i f_i n_i}{M_i \left(\sum \frac{A_i f_i n_i}{M_i} \right)_{\text{conversión}_{nC_7}}} * 100$$

Experimental: sulfuración

Para evitar la hiperactividad hidrogenolítica que exhiben los catalizadores de Pt-Re [85] antes de las reacciones de reformado de $n\text{-C}_7$ el catalizador bimetálico de PtRe/ Al_2O_3 fue sulfurado usando una mezcla de 5% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ durante 1 hora a 500 °C. Luego se dejó durante 8 h con pasaje de hidrógeno a la misma temperatura a fin de eliminar el S reversiblemente unido a la fase metálica del catalizador [86]. La cantidad de S retenida en la función metálica depende tanto de la presión parcial del H_2S como de la temperatura. La adsorción de S se incrementa a medida que aumenta la presión parcial de H_2S y disminuye con el aumento de la temperatura.

De acuerdo al procedimiento mencionado, los catalizadores PtRe y PtRe (H_2O , HCl, NH_3) se sulfuraron antes de ser testeados mediante la reacción de $n\text{-C}_7$ a alta presión.

DESACTIVACIÓN DE CATALIZADORES

El proceso de desactivación del catalizador puede ser rápido o lento. Si la desactivación es rápida y causada por la descomposición o degradación de reactivos o productos sobre la superficie del catalizador, el proceso se denomina *ensuciamiento*. En este caso el depósito se forma sobre la superficie o en los poros del catalizador bloqueando una porción del catalizador.

Si la actividad del catalizador es lentamente modificada por quimisorción de materiales que no son fácilmente removidos, el proceso de desactivación se denomina

envenenamiento. Esto es usualmente causado por la adsorción preferencial de pequeñas cantidades de impurezas (venenos) presentes en la alimentación.

Existe otro tipo de proceso de desactivación llamado *envejecimiento*. Involucra una pérdida de área específica que puede ser debida a la contracción del volumen de poros y sinterización de cristales. Este proceso se hace más rápido a medida que la temperatura aumenta.

Además, los catalizadores de reformado se desactivan a causa de pérdida de fase activa o promotor (*volatilización*). Típicamente es la pérdida de cloro debido a la humedad excesiva de la nafta. Se compensa inyectando compuestos clorados con la carga.

Experimental: desactivación por formación de coque

Este método se usa para depositar coque sobre ambas funciones catalíticas. Se trató de depositar cantidades importantes de coque para luego estudiar su eliminación por combustión con oxígeno y con ozono.

Se tomaron muestras de 1g de catalizador. Previa reducción en H_2 ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 1h) se alimentó ciclopentano ($1.2 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, con circulación de H_2 ($30 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$) durante 7 horas en un reactor de lecho fijo.

Se usó ciclopentano debido a que es un reactivo de la formación de coque muy potente [87-89].

DETERMINACIÓN DE COQUE

Oxidación a temperatura programada (TPO)

La principal causa de desactivación de los catalizadores de reformado es la formación de depósitos carbonosos sobre los sitios activos del catalizador [90, 91]. El coque se acumula simultáneamente sobre la función metálica y sobre la función ácida [92-95], su cantidad y su naturaleza dependen de las características del catalizador [96-99], de la composición de la alimentación [98, 100, 101] y de las condiciones de operación [92, 93].

La técnica de TPO permite realizar un análisis cuantitativo y cualitativo de la deposición de coque. Es posible diferenciar el coque depositado sobre el metal de aquel

depositado sobre el soporte [91, 102-105]. Pueden observarse dos picos en el perfil de TPO: el primero a baja temperatura (250-300 °C) corresponde al coque depositado sobre la función metálica, el segundo alrededor de los 400-550 °C se atribuye al coque depositado sobre la función ácida [91, 102-105].

La medición del oxígeno y del dióxido de carbono consumidos, permite determinar el tenor de hidrógeno del depósito carbonoso y deducir la relación H/C. Si el coque se deposita sobre la función metálica esta relación es aproximadamente 1. Si el coque se encuentra sobre la función ácida, dependiendo de las condiciones de operación, varía entre 0.3 y 0.5 [97].

Experimental: oxidación a temperatura programada (TPO)

Una muestra de 40-60 mg de catalizador coqueado se cargó en un reactor de cuarzo. Luego, el coque fue continuamente oxidado con una corriente ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) de 5% O_2/N_2 (vol vol⁻¹). La temperatura del reactor se aumentó desde 30°C hasta 650 °C con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Los gases de salida se alimentaron a un metanador donde el CO_2 y el CO cuantitativamente se transformaron en CH_4 sobre un catalizador de Ni/Kieselgur en presencia de H_2 . La salida del metanador se conectó directamente al FID y la señal fue continuamente monitoreada. La concentración de carbón del catalizador se calculó a partir del área del diagrama del TPO por calibración de los experimentos de TPO con muestras estándar de contenidos conocidos de carbón.

El esquema del equipo en el que se realizaron las experiencias se presenta en la Figura 10.

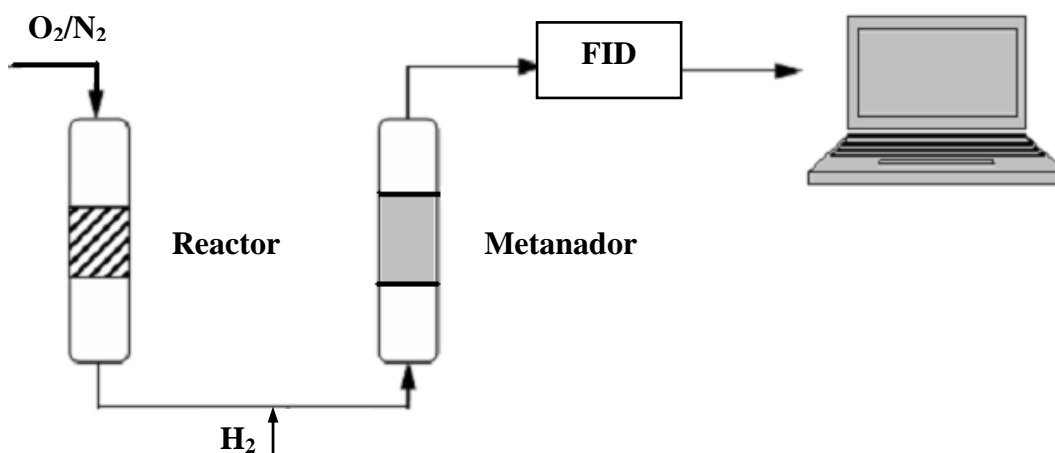


Figura 10: diagrama de equipo de TPO montado en el laboratorio.

REGENERACIÓN

EXPERIMENTAL: REGENERACIÓN CON O₃

Dicha regeneración se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a 125 °C. Se varió el tiempo de regeneración (0.5, 1 y 2 h). Hasta alcanzar la temperatura fijada se hizo circular aire (40 cm³ min⁻¹), posteriormente se cambió a flujo de ozono. Se emplearon muestras de 500 mg de catalizador previamente desactivado.

La baja temperatura de regeneración usada para eliminar el coque usando ozono fue determinada en trabajos anteriores donde se encontró que la temperatura óptima de quemado usando ozono es de 125 °C [106]. Esto fue explicado considerando que la reactividad del ozono aumenta con la temperatura. Por otro lado, temperaturas elevadas producen la eliminación del ozono sin llegar a reaccionar con el coque.

EXPERIMENTAL: REGENERACIÓN CON O₂/N₂

Se tomaron muestras de 500 mg de catalizador previamente coqueado. La regeneración se efectuó en un reactor de lecho fijo a 450 °C (10 °C min⁻¹). La muestra se calentó hasta la temperatura fijada con flujo de N₂. Una vez alcanzada la temperatura de regeneración se cambió a flujo de O₂/N₂ (5 % O₂ 40 cm³ min⁻¹). Este proceso se realizó a los siguientes tiempos: 0.5, 2 y 4 h.



REFERENCIAS

- [1] J. W. Geus, G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacobs (Eds.), Preparation of Catalysts III; Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 16, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 1.
- [2] P. T. Cardew, R. J. Davey, P. Ellitt, A. W. Nienow, J. P. Winterbottom, B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, G. Poncelet (Eds.), Preparation of Catalysts IV, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 31, Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 15.
- [3] C. Perego, P. L. Villa, Catal. Today 34 (1997) 281.
- [4] J. F. Le Page, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 1, Wiley/VCH, New York/Weinheim, 1997, p. 49.

- [5] J. T. Richardson, *Principles of Catalyst Development*, Plenum Press, New York, 1989.
- [6] M. V. Twigg (Ed.), *Catalyst Handbook*, 2^o ed., Wolfe, London, 1989.
- [7] D. Papee, R. Tertian, *J. Chim. Phys.* 341 (1958).
- [8] B. C. Lippens, *Chem. Week B1* 6 (1966) 366, D. C. Cocke, E. D. Jonson, R. P. Merrill, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 26 (1984) 163.
- [9] J. M. Parera, N. S. Fígoli, G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera (Ed.), *Catalytic Naptha Reforming: Science and Tecnology*. New York: Marcel Dekker Inc (1995).
- [10] W. M. H. Sachtler, *J. Mol. Catal.* 25 (1984) 1.
- [11] *Inorganic chemistry*, 2 da Ed. A. Shriver Patkins, Langford (1994).
- [12] Webb, A. N., *I. E. C.*, 49 (1957) 261.
- [13] H. P. Boehm, *Adv. Catal.* 16 (1966) 179.
- [14] P. Berteau, B. Delmon, *Catal. Today* 5 (1989) 121.
- [15] J. He, J. Al, K. Wu, X. Luo, 5th Nat. Conf. Petrol. Petrochem., Shandong. China, 1989.
- [16] N. Tanaka, S. Ogasawara, *J. Catal.* 16, 157-163 (1970); *J. Catal.* 16 (1970) 164.
- [17] E. Garbowski, J. P. Candy, M. Primet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 79 (1983) 835.
- [18] A. Melchor, E. Garbowski, M. Mathieu, M. Primet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans T.* 82 (1986) 1893.
- [19] R. G. Mc Clung, I.S. Sopko, R. Kramer, D. G. Casey. NPRA Annual Meeting, San Antonio, 1990.
- [20] A. Goble, P. A. Lawrence, *Proc. 3rd Int. Congr. Catal.*, Amsterdam. 1964, 320.
- [21] B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*. McGraw-Hill, New York (1979).
- [22] J. P. Brunelle, *Pure Appl. Chem.* 50 (1978) 1211.
- [23] J. A. Schwarz, *Catal Today* 15 (1992) 395.
- [24] M. J. D'Aniello Jr., *J. Catal.* 69 (1981) 9.
- [25] C. P. Huang and W. Stumm, *J. Colloid Interf. Sci.* 43 (1973) 409.
- [26] J. A. Davis, R. O. James and J. O. Leckie, *J. Colloid Interf. Sci.* 63 (1978) 480.
- [27] H. Hohl and W. Stumm, *J. Colloid Interf. Sci.* 55 (1976) 281.
- [28] A. M. Ahmed, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 3546.
- [29] B. J. K. Acres, A. J. Bird, J. W. Jenkins, F. King, The desing and preparation of support catalysts, *Specialist Periodical Reports Catalysis* 4 (1981) 1.

- [30] A. T. Bell, *Catalyst Desing, Process and Perspectives*. Wiley-Interscience, New York, 1987.
- [31] A. K. Aboul-Gheit, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 29 (1979) 480.
- [32] L. J. Jacimovic, J. Stevovic, S. Veljkovic, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 3625.
- [33] S. Sivasanker, A. V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *Stud. Sci. Catal., Preparation of Catalysts II*, B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, G. Poncelet (1979), p. 185.
- [34] E. Borello, G. Della Gatta, Bice Fubini, C. Morterra, G. Venturello, *J. Catal.* 35 (1977) 1.
- [35] E. Santacesaria, D. Gelosa, S. Carra, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 16 (1977) 45.
- [36] S. R. De Miguel, G. T. Baronetti, A. A. Castro, O. A. Scelza, *Appl. Catal.* 45 (1988) 61.
- [37] D. R. Ardiles, S.R. de Miguel, A. A. Castro, O. A. Scelza, *Appl. Catal.* 24 (1986) 175.
- [38] A.K. Smith, A. Theolier, J. M. Basset, R. Ugo, D. Commereuc, Y. Chauvin, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2590.
- [39] J. F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J. P. Franck, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. Van Landeghem, *Applied Heterogeneous Catalysis: Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts*, Technip, Paris, 1987.
- [40] M. Che, O. Clause, Ch. Marcilly, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, Wiley/VCH, New York/Weinheim, 1997, p. 191.
- [41] H. Knözinger, E. Taglauer, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, Wiley/VCH, New York/Weinheim, 1997, p. 216.
- [42] J. W. Geus, J. Van Dillen, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 1, Wiley/VCH, New York/Weinheim, 1997, p. 240.
- [43] C. Montassier, J.C. Menezo, J. Moukolo, J. Naja, C.C. Hoang, J Barbier, *J. Molec. Catal.* 70 (1991) 65.
- [44] J. C. Menezo, N. F. Denanot, S. Peyrovi, J. Barbier, *Appl. Catal.* 15 (1985) 353.
- [45] J. C. Menezo, L. C. Hoang, C. Montassier, J. Babier, *React Kinet. Catal. Lett.* 461 (1992) 1.
- [46] C. L. Pieck; P. Marécot; J. Barbier *Appl. Catal. A* 134 (1996) 319.
- [47] C. L. Pieck, P. Marécot, J. Barbier, *Appl. Catal. A* 143 (1996) 283.

- [48] C. L. Pieck, Thesis, Poitiers (1994) France, C. L. Pieck, P. Marecot, J. M. Parera, J. Barbier, Actas XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis, Concepción, Chile, 263.
- [49] A. Doudah, P. Marécot, S. Labruquere, J. Barbier, Appl. Catal. A 210 (2001) 111.
- [50] J. M. Parera, N. S. Fígoli, Catalysis-Special Periodical Report 9 (1992) 65.
- [51] N. S. Fígoli, M. R. Sad, J. N. Beltramini, E. L. Jablonsky, J. M. Parera, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 15 (1990) 545.
- [52] J. Falconer, J. Schuwarz. Catal. Rev.-Sci. Eng. 25 (2) (1983) 141.
- [53] D. Vermaire, P. van Berge, J. Catal. 116 (1989) 309.
- [54] S. Subramanian, J. A. Schwarz, Appl. Catal. 68 (1991) 131.
- [55] C. Defossé “Characterization of Heterogeneous Catalysts”, F. Delannay (Ed.), Marcel Dekker, New Cork, 1984. p 225.
- [56] N. Wagstaff, R. Prins, J. Catal. 59 (1979) 434.
- [57] S. M. Augustine, W. M. H. Sachtler, J. Catal. 116 (1989) 184.
- [58] P. Malet, G. Munuera, A. Caballero, J. Catal. 115 (1989) 567.
- [59] B. H. Isaac, E. E. Petersen, J. Catal. 77 (1982) 43.
- [60] B. H. Isaac, E. E. Petersen, J. Catal. 85 (1984) 8.
- [61] L. Chen, Y. Li, J. Zang, L. Lin, X. Luo, D. Cheng, J. Catal. 145 (1994) 132.
- [62] G. Hellar. Catal. Rev.-Sci. Eng. 23 (1981) 477.
- [63] M. Guisnet, P. Ayrault, C. Coutanceau, M.F. Alvarez, J. Datka, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93 (1997) 1661.
- [64] M. Boudart, Adv. Catal. Rel. Subj. 20 (1969) 153.
- [65] M. Boudart, A. Aldog, J. E. Benson, N. A. Dougharty, G. F. Harkins, J. Catal. 6 (1966) 92.
- [66] V. Ponce, “Advances in Catalysts”, Academic Press, New Cork, 16 (1977) 69.
- [67] J. Biswas, G. M. Bickle, P. G. Gray, D. D. Do, J. Barbier, Catal. Rev.-Scie. Eng. 30 (2) (1988) 161.
- [68] F. G. Gault, Adv. Catal 30 (1981) 1.
- [69] V. K. Shum, J. B. Butt, W. M. H. Sachtler, J. Catal. 99 (1986) 126.
- [70] J. Barbier, P. Marécot, Nouv. J. Chim. 5 (1981) 393.
- [71] W. M. H. Sachtler, R. A. van Santen, Adv. Catal. 26 (1977) 69.
- [72] S. M. Augustine, W. M. H. Sachtler, J. Catal. 106 (1987) 417.
- [73] Z. Paál, P. Tétenyi, Catalysis, Specialist Periodical Report 5 (1981) 80.
- [74] J. H. Sinfelt, H. Hurwitz, J. C. Rohrer, J. Phys. Chem 64 (1962) 337.
- [75] J. H. Sinfelt, “Catalysis Science and Technology”, Vol. 1, Ed., J. R. Anderson, M.

- Boudart, Springer-Verlag, Berlin, 1981. p. 257.
- [76] M. J. Sterba, V. Haensel, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 15 (1976) 2.
- [77] B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill, New York, 1979, cap. 3.
- [78] A. Corma, B. W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 27 (1985) 29.
- [79] C. Kemball, H. F. Leach, B. Skundric, K. C. Taylor, *J. Catal.* 27 (1972) 416.
- [80] C. S. John, C. Kemball, R. A. Rajadharsha, *J. Catal.* 57 (1979) 264.
- [81] H. J. Pines, *J. Catal.* 78 (1982) 1.
- [82] J. L. Lemberton, G. Perot, M. Guisnet, *J. Catal.* 89 (1984) 69.
- [83] D. Martin, D. Duprez, *J. Mol. Catal. A* 118 (1997) 113.
- [84] K. Liu, S. C. Fung, T. C. Ho, D. R. Rumschitzki, *J. Catal.* 169 (1997) 455.
- [85] J. M. Parera, E. L. Jablonski, R. A. Cabrol, N. S. Figoli, J. C. Musso, R. J. Verderone, *Appl. Catal.* 12 (1984) 125.
- [86] C. L. Pieck, P. Marécot, J. Barbier, *Appl. Catal. A* 145 (1996) 323.
- [87] Y. M. Zhorov, G. M. Panchekov, Y. N. Kartashev, *Kinet. Catal.* 21 (3) (1980) 776.
- [88] B. J. Cooper, D. L. Trimm, "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1980, p.63.
- [89] C. A. Querini, N. S. Figoli, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 32 (1987) 133.
- [90] B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill, New York, 1979, p. 194.
- [91] J. R. Franck, G. Martino, "Deactivation and poisoning of Catalysts", J. Oudar, H. Wise (Eds.), Marcel Dekker, New York 1985, p. 205.
- [92] J. Barbier, P. Marecot, N. Martin, L. Ellassal, R. Laurel, "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1980, p. 53.
- [93] N. S. Figoli, "Coke Formation on Metal Surfaces", L. F. Albright and R. T. Baker (Eds.), A. C. S. Symposium Series N° 202 (1982) 239.
- [94] N. S. Figoli, J. N. Beltramini, E. E. Martinelli, M. R. Sad, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 5 (1983) 19.
- [95] J. M. Parera, N. S. Figoli, E. M. Traffano, J. N. Beltramini, E. E. Martinelli, *Appl. Catal.* 5 (1983) 33.
- [96] J. N. Beltramini, E. J. Churin, E. M. Traffano, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 19 (1985) 203.
- [97] J. Barbier, "Catalysts Deactivation 1987", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 1.

- [98] J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, *Appl. Catal.* 16 (1985) 169.
- [99] A. Parmaliana, F. Frusteri, G. A. Nesterov, E. A. Pukshitis, N. Giordano, "Catalyst Deactivation 1987", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Amsterdam, 1987, p. 197.
- [100] J. M. Zharov, G. N. Pachenkov, Y. N. Kartashew, *Kinet. Catal.* 21 (3) (1980) 580.
- [101] J. M. Parera, R. J. Verderone, C. A. Querini, "Catalyst Deactivation 1987", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1987, p. 135.
- [102] F. Carusso, E. L. Jablonski, J. M. Grau, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 61 (1989) 195.
- [103] B. B. Zharkov, L. B. Galperin, V. L. Medzkinskii, L. Boutochnikova, A. N. Frasilnikov, I. D. Yukova, *React. Kinet. Catal. Lett.* 32 (1986) 457.
- [104] J. Barbier, E. J. Churin, J. M. Parera, J. Rivieri, *React. Kinet. Catal. Lett.* 29 (1985) 323.
- [105] C. L. Pieck, E. L. Jablonski, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 70 (1991) 19.
- [106] C. L. Pieck, E. L. Jablonski, J.M. Parera. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 88 (1994) 289.

CAPÍTULO III

REDUCCIÓN CATALÍTICA: INFLUENCIA DEL MEDIO DE IMPREGNACIÓN

*El azar en campo de la observación, favorece a las mentes
preparadas.*

OBJETIVOS

- Evaluar la incidencia del medio de impregnación: H₂O destilada, NH₃ en H₂O (pH \cong 10) y una solución de HCl 0.2 M, en la actividad y selectividad de los catalizadores base tratados por reducción catalítica.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Trabajos reportados en la literatura mostraron que el método de reducción catalítica produce modificaciones sobre el catalizador bimetálico base aún en ausencia de un promotor [1]. Por esta razón se realizaron experimentos denominados blancos, en los cuales el catalizador (base) de PtRe fue sometido al procedimiento de reducción catalítica, sin el agregado de un tercer metal.

REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

En primer lugar, resulta conveniente considerar algunos resultados de reducción a temperatura programada (TPR) de catalizadores monometálicos de Pt y Re [2]. Se determinó que el catalizador de Pt/Al₂O₃ produce un gran pico de consumo de hidrógeno centrado alrededor de los 250 °C. Este pico puede deconvolucionarse en tres; el primero a 228 °C corresponde a la reducción de grandes cristales de óxidos de Pt en interacción débil con el soporte. El segundo pico a 257 °C se asigna a la reducción de la mayor parte del óxido de Pt, el cual está distribuido en pequeños cristales con una interacción media con el soporte. El tercer pico de reducción a 293 °C se atribuye a la reducción de especies de oxiclорuros (PtCl_xO_y) de Pt altamente dispersas en el soporte y en fuerte interacción con la alúmina. Por otro lado, se determinó que el Pt se reduce totalmente a Pt metálico. El perfil de TPR del catalizador de Re presentó un pico de reducción centrado a los 580 °C con un pequeño hombro a menor temperatura, que posiblemente represente a partículas que poseen menor interacción con el soporte

debido a su gran tamaño. El área bajo la curva del TPR indica que el 90 % de los óxidos de Re se reduce a Re^0 .

La Figura 1 muestra los perfiles TPR del catalizador PtRe sin tratar y tratado en agua destilada (H_2O), solución ácida (HCl) y solución básica (NH_3) siguiendo el procedimiento de reducción catalítica.

Se observa que el catalizador base presenta tres zonas de reducción, la primera a $250\text{ }^\circ\text{C}$ corresponde a la reducción del Pt y a una parte del Re en fuerte interacción con el Pt. La segunda zona a $350\text{ }^\circ\text{C}$ se asigna a la reducción del Re por acción catalítica del Pt. La tercera a $570\text{ }^\circ\text{C}$ se asocia a la reducción de Re segregado.

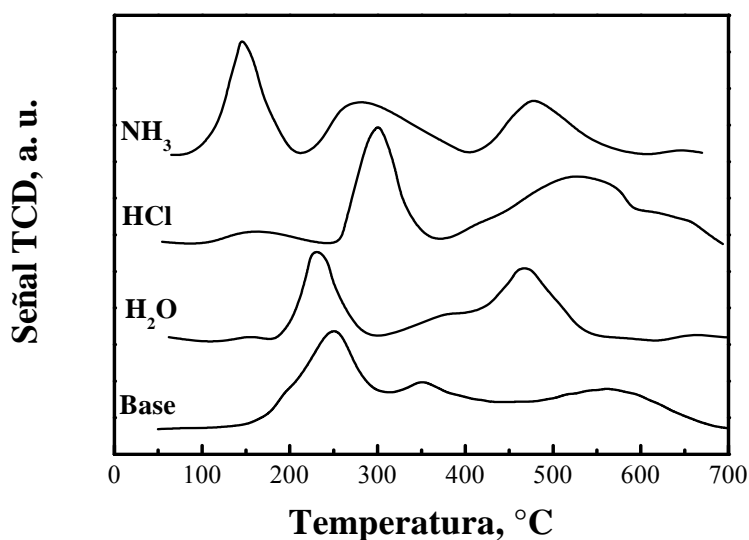


Figura 1: perfiles TPR del catalizador base y los catalizadores PtRe (H_2O , HCl , NH_3)

En el caso del catalizador PtRe(HCl) se observa un corrimiento de los picos de reducción a mayor temperatura respecto al catalizador base. Esto se atribuye al aumento del contenido de Cl, que incrementa la interacción metal-soporte y por ende la temperatura de reducción. Un efecto contrario se observa en el catalizador PtRe(NH_3) donde la pérdida de Cl produce un desplazamiento de los picos de reducción a menor temperatura. El catalizador PtRe(H_2O) muestra un comportamiento intermedio.

DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO

La deshidrogenación de ciclohexano es una reacción catalizada por la función metálica y es insensible a la estructura del catalizador [3]. La velocidad de reacción es proporcional al número de átomos metálicos superficiales activos. En la Tabla I se presenta la actividad específica (AE) de los distintos catalizadores.

El catalizador PtRe, como se observa en la Tabla I, presenta un mayor valor de actividad específica respecto de los catalizadores modificados. Por otra parte, a medida que el pH de la solución de impregnación disminuye, la AE de los catalizadores aumenta. La actividad en deshidrogenación de ciclohexano depende de la dispersión metálica y del grado de interacción entre el Pt y el Re. A mayor interacción Pt-Re menor es la actividad deshidrogenante [4]. Esto puede explicarse considerando que el Re posee una muy baja actividad deshidrogenante. Si el Re se deposita sobre el Pt puede bloquear los átomos de Pt activos (efecto geométrico) o disminuir su actividad por modificación de la estructura electrónica del Pt (efecto electrónico). En el caso del catalizador PtRe(HCl) se producen compuestos oxiclорados de Pt y Re en fuerte interacción con el soporte que impiden la interacción entre estos elementos después de la reducción [5]. Cuando se usa NH_3 , el bajo tenor de Cl permite lograr una mayor interacción entre el Pt y el Re. Los perfiles TPR muestran que en este caso existe una débil interacción metal-soporte que permite que las especies superficiales de Pt y Re migren y se co-reduzcan. Dado que el Re posee menor actividad deshidrogenante, este elemento bloquea los sitios activos del Pt. El catalizador tratado en H_2O presenta un comportamiento intermedio.

Tabla I: actividad específica de los catalizadores Pt-Re base y Pt-Re (H_2O , HCl, NH_3).

Catalizador	Actividad específica ($mol\ h^{-1}\ g^{-1}$)
PtRe (base)	2.10
PtRe (HCl)	1.99
PtRe (H_2O)	1.83
PtRe (NH_3)	1.56

QUIMISORCIÓN DE CO

En la Figura 2 se muestran los resultados de la quimisorción de CO en función del porcentaje de conversión de ciclohexano. Analizando la serie de catalizadores preparados en distintos medios de impregnación se observa que una mayor dispersión de las partículas de Pt, i.e. mayor quimisorción de CO, se corresponde con una menor conversión de ciclohexano. La mayor interacción Pt-Re impide la deshidrogenación de ciclohexano pero no afecta del mismo modo a la quimisorción del CO sobre el Pt. Esto se explica considerando que la reacción de deshidrogenación necesita al menos dos átomos contiguos de Pt mientras que la quimisorción lineal de CO necesita solo uno.

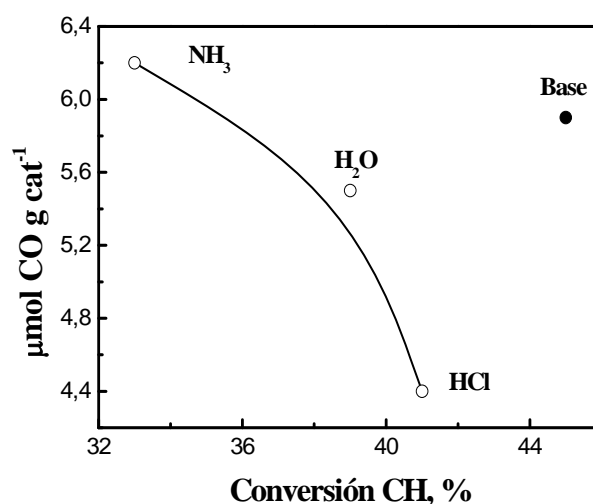


Figura 2: µmoles de CO/g catalizador en función del porcentaje de conversión promedio de ciclohexano.

HIDROGENÓLISIS DE CICLOPENTANO

La actividad hidrogenolítica proporciona una medida indirecta de la fase metálica, debido a que requiere una determinada configuración de átomos metálicos.

Los resultados que se muestran en la Figura 3, permiten corroborar la mayor interacción de la fase metálica en el caso del catalizador tratado en una solución amoniacal como medio de impregnación ya que presenta una mayor conversión de ciclohexano. Previamente se señaló (Capítulo II) que en el caso del Pt y del Re existe un efecto sinérgico en la reacción de hidrogenólisis, por ello el ensamble de Pt y Re tiene mayor actividad que los metales por separado. De acuerdo a lo expresado

anteriormente el catalizador PtRe(HCl) presenta una menor interacción de la fase metálica, que explica la menor conversión de ciclopentano.

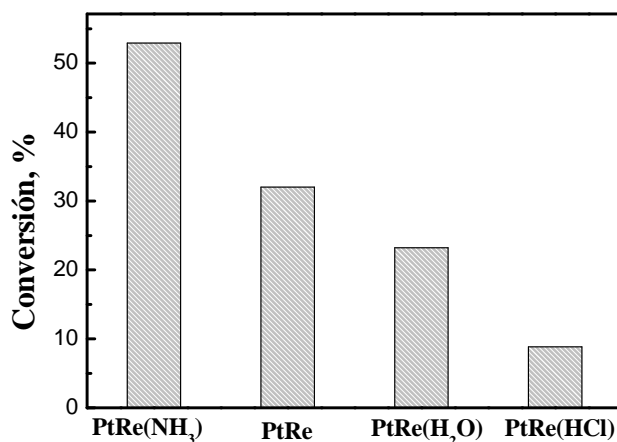


Figura 3: conversión a los 5 min de reacción de hidrogenólisis de ciclopentano para los catalizadores PtRe, PtRe(H₂O), PtRe(HCl) y PtRe(NH₃).

DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE PIRIDINA

Se puede observar en la Tabla II que durante el tratamiento de reducción catalítica se modifica la acidez total del catalizador base. En medio alcalino la acidez disminuye. En medio ácido aumenta y en agua no se modifica sustancialmente. Estos valores están de acuerdo con los porcentajes de cloro de los catalizadores.

Tabla II: pH del medio de impregnación, porcentaje de Cl y áreas de TPD de piridina de los catalizadores PtRe base y PtRe (H₂O, HCl, NH₃) referidas al catalizador base.

Catalizador	Cl (%)	Área de TPD	pH
PtRe (base)	1.10	1.00	-
PtRe (HCl)	1.32	1.44	2.2
PtRe (H ₂ O)	1.10	1.08	5.0
PtRe (NH ₃)	0.20	0.33	9.8

La Figura 4 muestra los resultados de los experimentos de desorción a temperatura programada de piridina. En el caso del catalizador PtRe(HCl) es notable el aumento de la acidez en la zona de 220-320 °C debido a la presencia de sitios de acidez fuerte. En el caso del catalizador PtRe(H₂O) la distribución de los sitios ácidos prácticamente no se modifica respecto al catalizador base. En el catalizador PtRe(NH₃) se confirma que el agregado de NH₃ durante la preparación disminuye la acidez de la alúmina. Esto se debe a la eliminación de Cl debido a la formación de NH₄Cl durante la etapa de lavado.

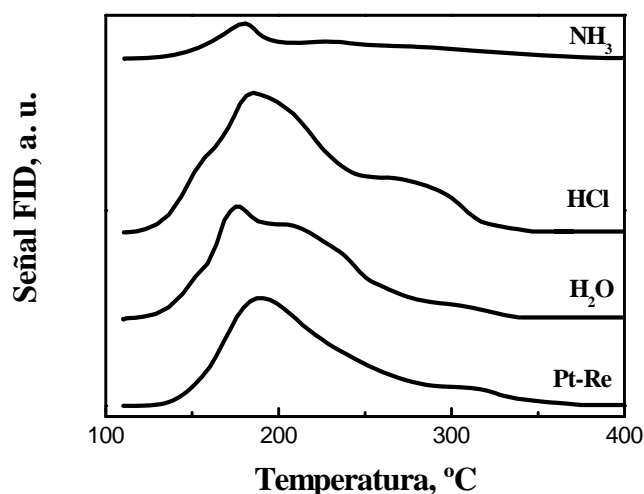


Figura 4: perfiles de TPD de los catalizadores PtRe y PtRe (H₂O,HCl,NH₃)

ABSORCIÓN INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER DE PIRIDINA

La acidez del soporte se estudió mediante espectroscopía FTIR de piridina (Py) adsorbida. Esta técnica permite distinguir sitios ácidos de Brønsted y de Lewis. Los picos correspondientes al ión piridinium (PyH⁺ 1540 cm⁻¹) no fueron detectados por esta técnica. La ausencia de la banda a 1540 cm⁻¹, en dichos espectros posiblemente se deba a que los sitios ácidos de Brønsted son demasiado débiles para obtener el ión piridinium. Las bandas a 1451 y 1455 cm⁻¹ corresponden a piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis únicamente. A fin de evaluar la fuerza de los sitios ácidos se efectuaron medidas de termodesorción a 150, 250, 350, 450 y 500 °C. A partir de dichas medidas (los espectros se muestran en el Anexo A) se determinó que los sitios ácidos de Lewis registrados a 1451 cm⁻¹ son sitios fuertes ya que a temperaturas superiores a 250 °C la base es aún retenida.

Los espectros IR en el rango 1700-1200 cm^{-1} de número de onda, se muestran en la Figura 5. Del análisis de esta figura puede inferirse que la acidez Lewis del soporte no se ve afectada significativamente por el medio de impregnación empleado. La cantidad total de sitios ácidos (Q) a 150 $^{\circ}\text{C}$, para los catalizadores preparados en los distintos medios de impregnación, varía entre 235 y 250 $\mu\text{mol g}^{-1}$. En el rango 1612–1630 cm^{-1} se encuentran los picos de absorción IR de compuestos ciclo aromáticos fuertes. Las bandas presentes en la región entre 3621 y 3749 cm^{-1} corresponden a los distintos tipos de OH^- de la Al_2O_3 , (en el Anexo A se presentan los espectros que incluyen dicha región). Considerando que la acidez Lewis no se modifica por los tratamientos de impregnación, las variaciones de acidez total determinadas por TPD de piridina se atribuyen a modificaciones de la acidez Brønsted.

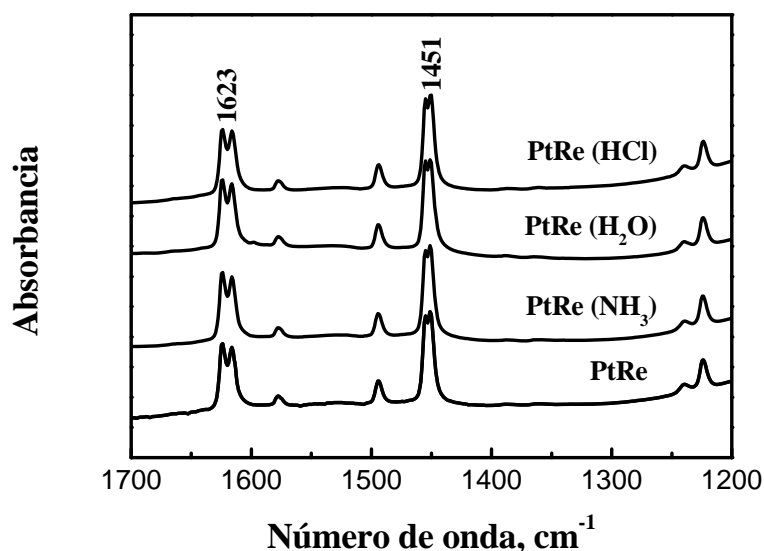


Figura 5: espectros FTIR a 150 $^{\circ}\text{C}$ de los catalizadores PtRe y PtRe (H_2O , HCl , NH_3).

ISOMERIZACIÓN DE $n\text{-C}_5$

La reacción de isomerización de $n\text{-C}_5$ permite evaluar la función ácida del catalizador. A medida que la acidez aumenta, la actividad es mayor. Los resultados de la Figura 6, conversión de $n\text{-C}_5$ en función del tiempo, concuerdan con los valores

de acidez mostrados en la Tabla II. El catalizador de mayor acidez, PtRe(HCl), es el más activo mientras que el de menor acidez, PtRe(NH₃), es el menos activo. El catalizador base sufre una fuerte desactivación debido a la deposición de coque. Esto puede explicarse considerando que el catalizador base posee la mayor actividad deshidrogenante. Por lo tanto, produce más compuestos deshidrogenados que son precursores de coque y se depositan sobre los sitios activos del catalizador [6].

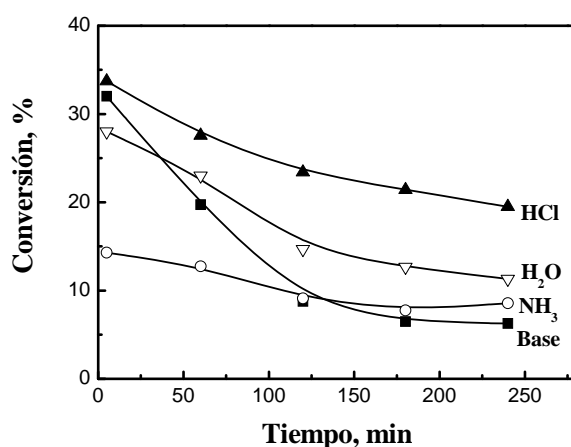


Figura 6: conversión de *n*-C₅ en función del tiempo.

Las Figuras 7 y 8 presentan los valores de selectividad a metano e *i*-C₅ en función del tiempo respectivamente. El catalizador PtRe(NH₃) posee la menor selectividad a *i*-C₅ mientras que el catalizador PtRe(H₂O) es el más selectivo a *i*-C₅. El catalizador PtRe(HCl) presenta un comportamiento intermedio. Estos resultados se relacionan con la acidez adquirida por el catalizador al ser tratado en distintos medios. El catalizador PtRe(NH₃) posee baja selectividad a *i*-C₅ debido a su baja acidez. El catalizador PtRe(HCl) posee una acidez suficientemente alta como para craquear parte de las olefinas con lo cual disminuye la selectividad a *i*-C₅. Aparentemente el catalizador tratado en agua posee el balance ácido-metal adecuado para la reacción de isomerización de *n*-C₅.

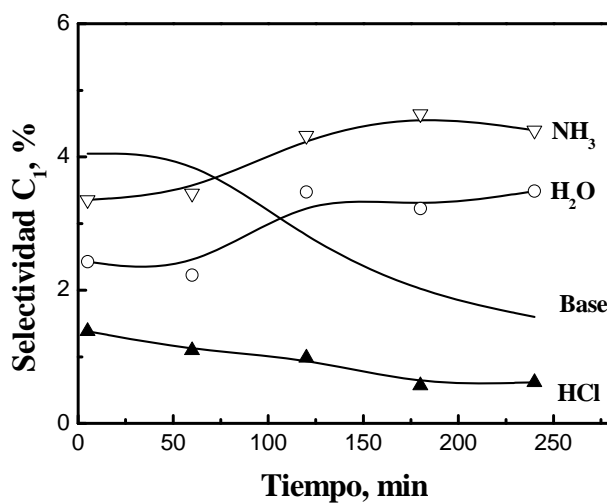


Figura 7: selectividad a C₁ en función del tiempo.

El comportamiento de la selectividad a metano puede explicarse considerando que el metano se forma por hidrogenólisis sobre los sitios metálicos. En esta reacción tiene un rol decisivo el grado de interacción entre Pt y Re. El catalizador PtRe(NH₃) posee la mayor selectividad a metano. Esto se correlaciona con los resultados de TPR, quimisorción de CO y deshidrogenación de CH que muestran la mayor interacción Pt-Re del catalizador tratado en NH₃.

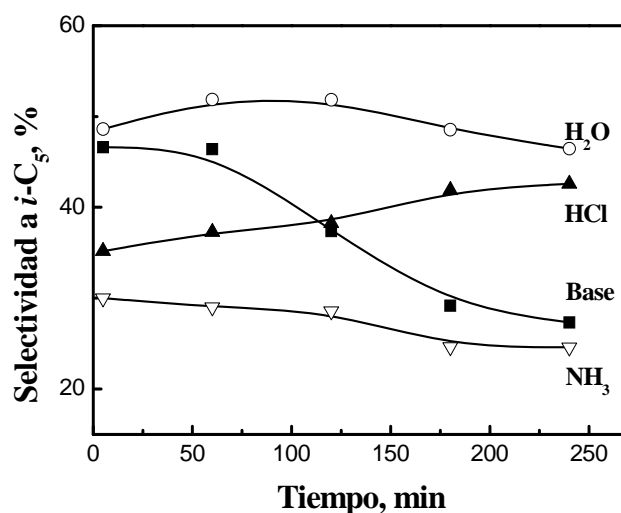


Figura 8: selectividad a *i*-C₅ en función del tiempo.

OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

A partir de las curvas de TPO y los correspondientes porcentajes de carbón hallados en los catalizadores PtRe y PtRe (H₂O, HCl, NH₃) luego de la isomerización de *n*-C₅ presentadas en la Figura 9, puede explicarse la gran desactivación que sufre el catalizador PtRe durante la reacción. Teniendo en cuenta que, la baja temperatura de combustión (250-300 °C) corresponde al coque depositado sobre la fase metálica, mientras que la segunda zona (400-450 °C) se atribuye al coque depositado sobre el soporte [7-10] y que dichas zonas se encuentran desplazadas a menores temperaturas en el caso de los catalizadores estudiados; puede observarse en la Figura 9 que el coque se encuentra depositado mayoritariamente sobre el soporte, según el área de los picos de oxidación encontrados entre los 300 y 400 °C.

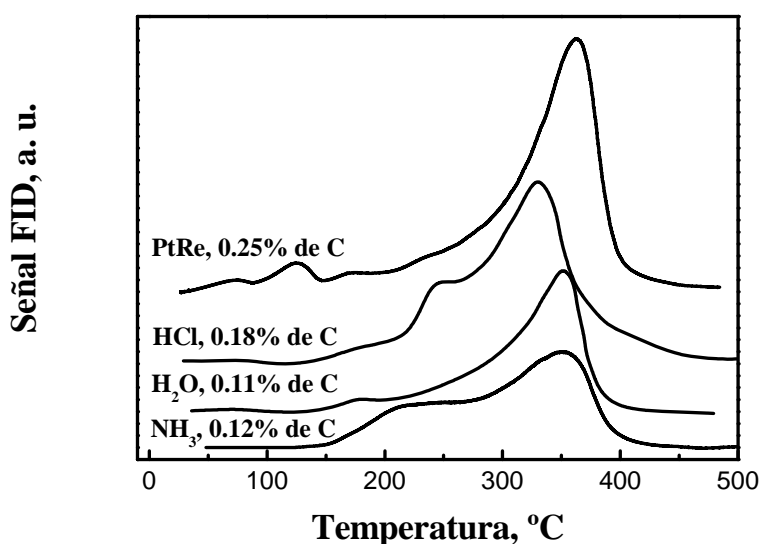


Figura 9: perfiles de TPO y porcentaje de carbón de los catalizadores PtRe y PtRe (H₂O, HCl, NH₃) después de la reacción de isomerización de *n*-C₅.

REACCIÓN DE *n*-C₇ A ALTA PRESIÓN

Los catalizadores Pt-Re/Al₂O₃ tienen una fuerte actividad hidrogenolítica, con efectos indeseables como la producción de metano y el aumento de la temperatura de reacción [11]. Por este motivo los catalizadores se pasivaron por sulfuración antes de las reacciones test con *n*-C₇. Así se obtuvo una selectividad a metano en todos los

catalizadores estudiados menor al 1% (resultados no mostrados). Los resultados de conversión, rendimiento a tolueno y a C₁-C₄ a 6 y 20 h de reacción se presentan en la Tabla III (la evolución temporal de estos resultados se encuentran en el Anexo A). Se observa que el catalizador base es el más activo y el más estable, mientras que los catalizadores PtRe(HCl) y PtRe(NH₃) poseen la menor actividad y estabilidad. El catalizador PtRe(H₂O) es el menos afectado. Estos resultados pueden explicarse considerando las modificaciones producidas por los tratamientos en diferentes medios sobre las funciones metálica y ácida del catalizador base. El mejor desempeño exhibido por el catalizador base puede deberse a un adecuado balance metal-ácido [12]. Un exceso o defecto de sitios ácidos modifican este balance tornando al catalizador menos activo y estable. Un exceso de sitios ácidos beneficia la deposición de coque, desfavoreciendo la estabilidad del catalizador. La baja acidez del catalizador PtRe(NH₃) explica su menor actividad, ya que sus pocos sitios ácidos son bloqueados por coque. El catalizador PtRe(H₂O) sufre la menor modificación de la acidez (ver Tabla II), por lo tanto su actividad es menos afectada que los otros catalizadores.

Tabla III: resultados de la reacción test *n*-C₇ a 5 atm de los catalizadores PtRe base y PtRe (H₂O, HCl, NH₃) presulfurados.

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)	Rendimiento a tolueno (%)	Rendimiento a C ₁ -C ₄ (%)
PtRe (base)	6	94.7	41.2	27.4
	20	91.4	33.9	28.3
PtRe(H ₂ O)	6	93.6	30.1	32.8
	20	88.5	25.1	32.2
PtRe(HCl)	6	87.4	39.5	34.0
	20	76.3	21.7	28.2
PtRe(NH ₃)	6	87.2	32.1	19.0
	20	79.3	23.4	16.6

Al analizar los valores de rendimiento a tolueno presentados en la Tabla III debe considerarse que la reacción de deshidrociclización de *n*-C₇ procede a través de un mecanismo bifuncional metal-ácido. La velocidad de reacción es controlada por la función ácida. El catalizador PtRe(NH₃) presenta el menor rendimiento a tolueno, mientras que el catalizador PtRe(HCl) posee inicialmente un rendimiento a tolueno

similar al del catalizador base, y debido a la formación de coque pierde selectividad a tolueno. Es importante señalar que el coque se deposita sobre los sitios ácidos y metálicos del catalizador. El catalizador PtRe(H₂O) presenta un bajo rendimiento a tolueno a pesar de poseer una acidez ligeramente mayor al catalizador base. Esto puede justificarse considerando los rendimientos a C₁-C₄ que muestran que este catalizador posee una fuerza ácida excesiva para la reacción de *n*-C₇ que conduce al craqueo y desfavorece la formación de tolueno.

Los compuestos deshidrogenados producidos por la función metálica se transforman sobre la función ácida en productos más livianos (C₁-C₄) por la reacción de craqueo, en isómeros de C₇ por la reacción de isomerización o en tolueno por la reacción de deshidrociclización. La fuerza ácida requerida para las reacciones de craqueo es mayor que la requerida para la isomerización o deshidrociclización, por lo tanto un exceso de acidez conduce a la producción de compuestos livianos.

CONCLUSIONES

Mediante reducción a temperatura programada se determinó que el medio de impregnación influye sobre las interacciones metal-soporte. Cuando se usa NH₃ aq., el catalizador retiene menos Cl y los metales son reducibles a menor temperatura indicando una débil interacción metal-soporte. Lo contrario sucede cuando se utiliza HCl como medio de impregnación, obteniéndose un comportamiento intermedio en el caso del H₂O.

A partir de la reacción de deshidrogenación de ciclohexano se puede concluir que el grado de interacción Pt-Re disminuye a medida que el pH de la solución de impregnación disminuye dado que la actividad específica aumenta. La reacción de hidrogenólisis de ciclopentano corrobora la mayor interacción Pt-Re de los catalizadores tratados en NH₃.

Con respecto a la acidez de los catalizadores, se pudo establecer por desorción a temperatura programada que la acidez total del catalizador disminuye a medida que el pH de la solución de impregnación aumenta; y por FTIR de piridina que la acidez Lewis del soporte no se ve modificada significativamente por la variación del medio de impregnación.

La función ácida de los catalizadores preparados se evaluó mediante la reacción de isomerización de *n*-C₅ y se corroboró una mayor conversión en el caso de los catalizadores de mayor acidez (medio de impregnación de menor pH). También al evaluar la selectividad a metano se verificó una mayor interacción Pt-Re a medida que el pH de la solución de impregnación aumenta, manifestado en el incremento de la selectividad a metano.

Empleando la reacción test de *n*-C₇, se determinó que la actividad y estabilidad del catalizador base son semejantes a las del catalizador tratado en H₂O. Tanto la actividad como la estabilidad son menores para los catalizadores tratados en HCl y NH₃. Debido a la formación de coque en los catalizadores tratados en H₂O, HCl aq. y en NH₃ aq. poseen menor rendimiento a tolueno respecto al catalizador base.



REFERENCIAS

- [1] A. Doudiah, P. Marécot, S. Labruquere, J. Barbier, *Appl. Catal. A* 210 (2001) 111.
- [2] L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, J. M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera; *Appl. Catal. A* 269 (2004) 91.
- [3] M. Boudart, *Adv. Catal. Rel. Subj.* 20 (1969) 153-166.
- [4] C. L. Pieck, C. A. Querini, J. M. Parera, P. Marécot, J. Barbier, *Appl. Catal. A* 133 (1995) 281-292.
- [5] P. Malet, G. Munuera, A. Caballero, *J. Catal.*, 115 (1989) 567.
- [6] P. Marécot, J. Barbier, *Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology*, G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera (Eds.), Marcel Dekker, Inc, New York (1995).
- [7] J. Barbier, P. Marécot, N. Martin, L. Ellassal, R. Maurel, *Catalyst Deactivation*, B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 53.
- [8] R. Bacaud, H. Charcosset, M. Guénin, R. Torrescas-Hidalgo, L. Tournayan, *Appl. Catal.* 1, 81 (1981.)
- [9] N. S. Fígoli, *Coke Formation on Metal Surfaces*, L. F. Albright, R. T. K. Baker (Eds.), ACS Symposium Series N° 202, 1982, p. 239.

- [10] J. M. Parera, N. S. Fígoli, E. M. Traffano, *J. Catal.* 79, 481 (1983.)
- [11] J. M. Parera, E. L. Jablonski, R. A. Cabrol, N. S. Fígoli, J. C. Musso, R. J. Verderone, *Appl. Catal.* 12 (1984) 125.
- [12] R. J. Verderone, C. L. Pieck, M. R. Sad, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 21 (1986) 239.

ANEXO A

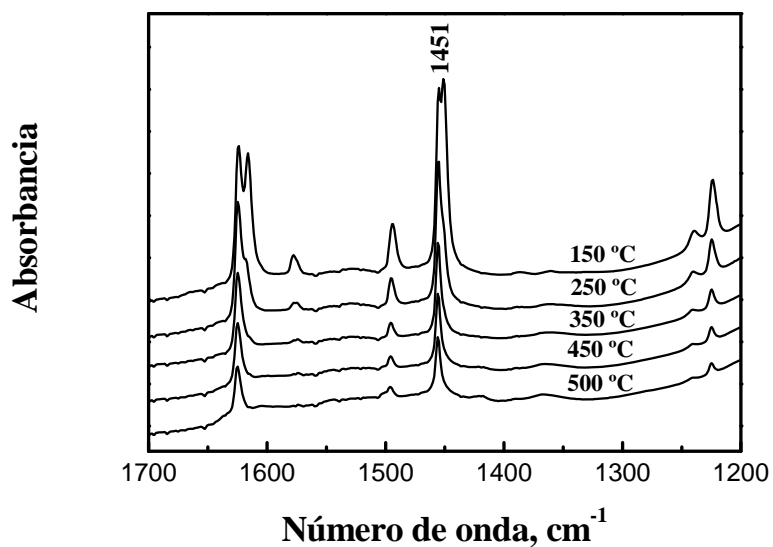


Figura 1: espectro FTIR del catalizador PtRe a distintas temperaturas de desorción.

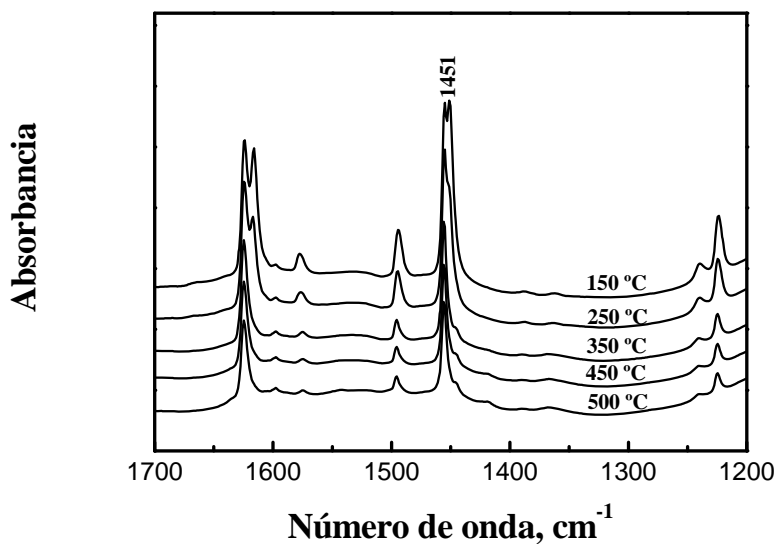


Figura 2: espectro FTIR del catalizador PtRe(H₂O) a distintas temperaturas de desorción.

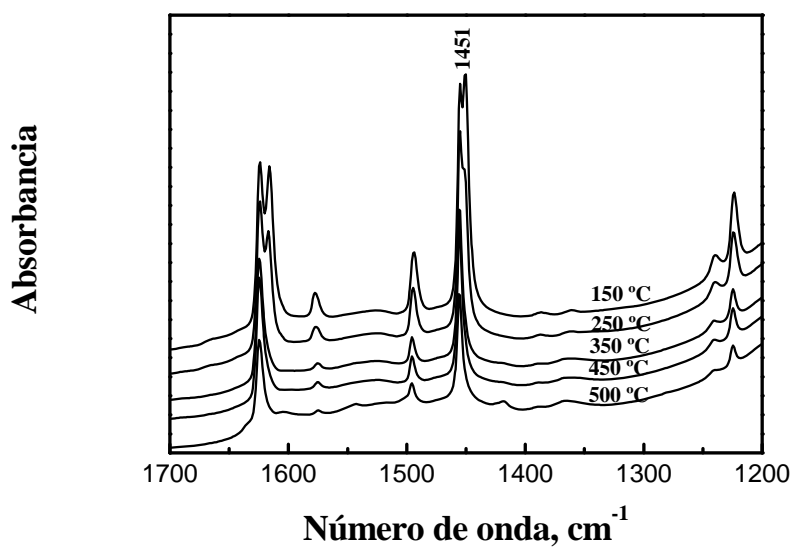


Figura 3: espectro FTIR del catalizador PtRe(HCl) a distintas temperaturas de desorción.

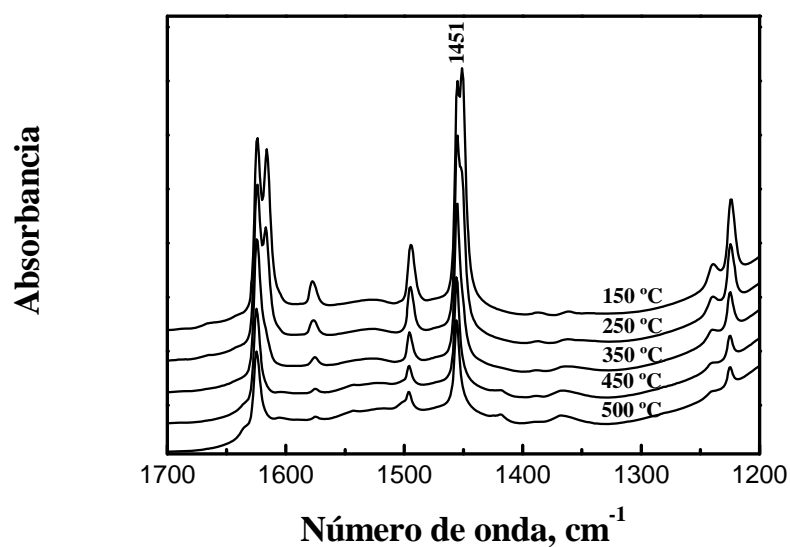


Figura 4: espectro FTIR del catalizador PtRe(NH₃) a distintas temperaturas de desorción.

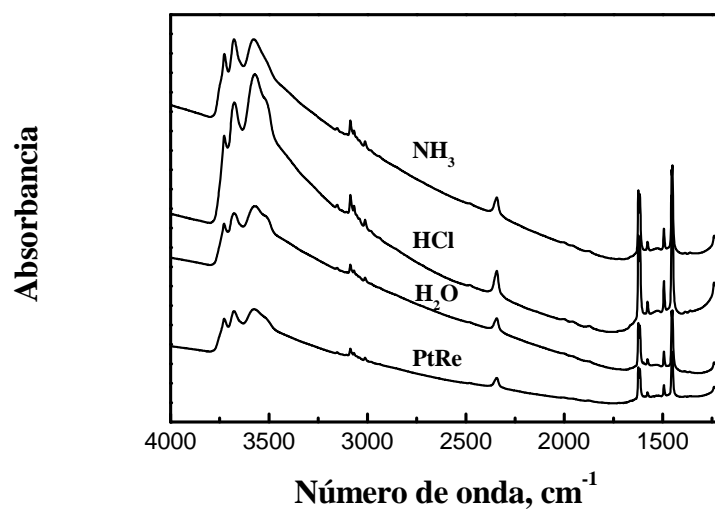


Figura 5: espectro FTIR de los catalizadores PtRe y PtRe (H₂O, HCl, NH₃) a 150 °C.

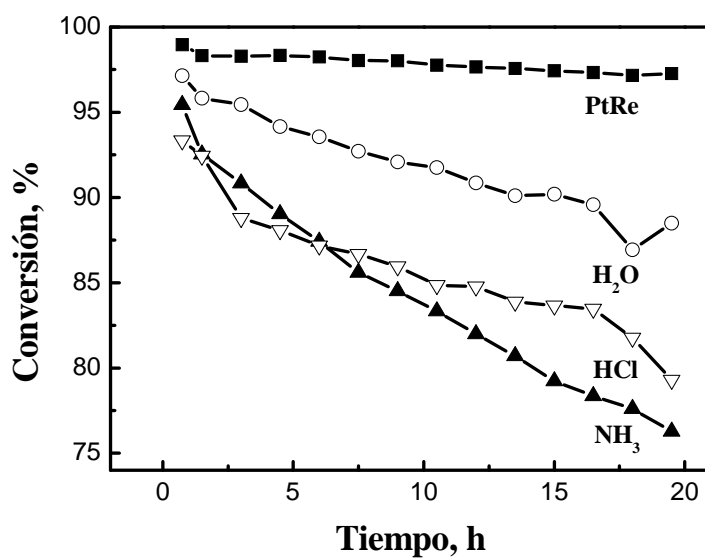


Figura 6: conversión de *n*-C₇ a 5 atm en función del tiempo, para los catalizadores PtRe y PtRe (H₂O, HCl, NH₃).

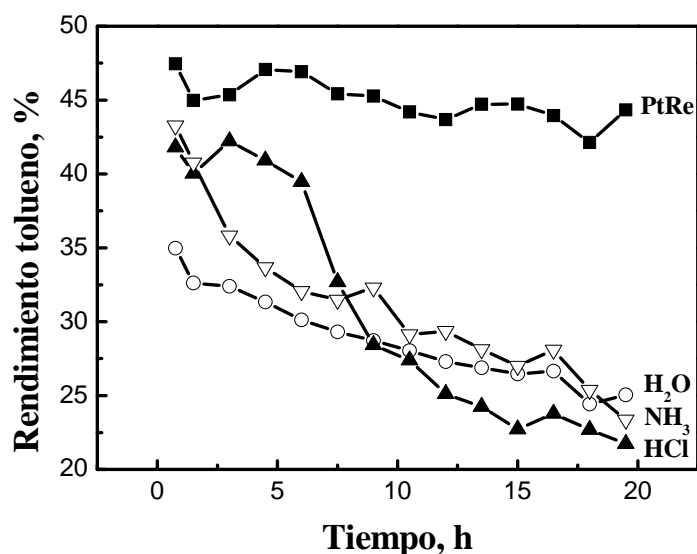


Figura 7: porcentaje de rendimiento a tolueno en la reacción test de $n\text{-C}_7$ a 5 atm en función del tiempo, para los catalizadores PtRe y PtRe (H_2O , HCl , NH_3).

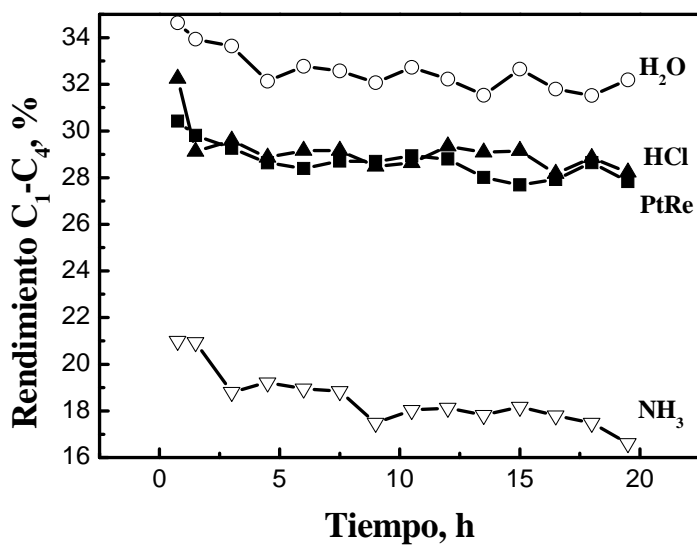


Figura 8: porcentaje de rendimiento a $\text{C}_1\text{-C}_4$ en la reacción test de $n\text{-C}_7$ a 5 atm en función del tiempo, para los catalizadores PtRe y PtRe (H_2O , HCl , NH_3).

CAPÍTULO IV

REDUCCIÓN CATALÍTICA: INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE Ge

La realización de todos los posibles a la vez es imposible.

OBJETIVOS

- ▶ Determinar la influencia del Ge depositado, mediante reducción catalítica desde diferentes medios de impregnación.
- ▶ Estudiar la actividad y selectividad de los catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; H₂O, HCl, NH₃)

ANÁLISIS DE RESULTADOS**DEPOSICIÓN DE Ge EN LOS DISTINTOS MEDIOS DE IMPREGNACIÓN**

En la Figura 1 se compara el porcentaje de Ge depositado en función del porcentaje de Ge nominal en los distintos medios de impregnación empleados (H₂O, HCl y NH₃). Se observa que a medida que aumenta el porcentaje nominal de Ge, en los tres medios de impregnación estudiados, aumenta el porcentaje de Ge depositado.

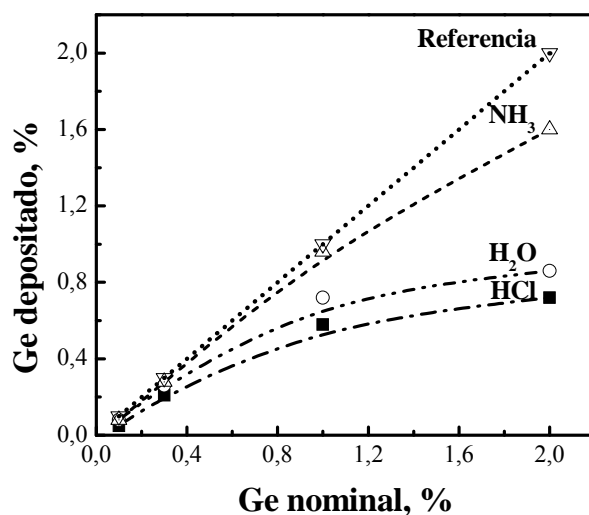


Figura 1: porcentaje de Ge depositado en función del porcentaje nominal de Ge a distintos pH en catalizadores Pt-Re.

Es importante señalar que los rangos de pH de la solución de impregnación fueron $3.84 < \text{pH} < 4.31$ y $2.04 < \text{pH} < 2.16$ para H_2O y HCl respectivamente, mientras que para NH_3 el pH fue de 9.5. Además, se observa que el aumento del pH favorece la deposición de Ge. Este hecho se advierte particularmente a altos contenidos de Ge.

PORCENTAJE DE Cl

La Figura 2 muestra la variación del porcentaje de Cl de los catalizadores en función del porcentaje nominal de Ge agregado para los distintos pH estudiados. Se observa que a medida que aumenta el tenor en Ge, el contenido de Cl aumenta para las tres series de catalizadores. Esto puede deberse a la incorporación de Cl como consecuencia del precursor usado, GeCl_4 . Por otro lado, es notable que el contenido de Cl dependa fuertemente del medio usado en la impregnación de Ge.

El porcentaje de Cl determinado en los catalizadores preparados usando tanto H_2O como HCl en la impregnación está comprendido entre 1.1 y 1.3, respectivamente. Mientras que al emplear NH_3 este valor disminuye al 0.2 % y tiene un valor máximo de 0.4%.

El bajo tenor en Cl de los catalizadores preparados en NH_3 se debe posiblemente a la formación de NH_4Cl que es eliminado durante la etapa de lavado que se realiza luego de la impregnación.

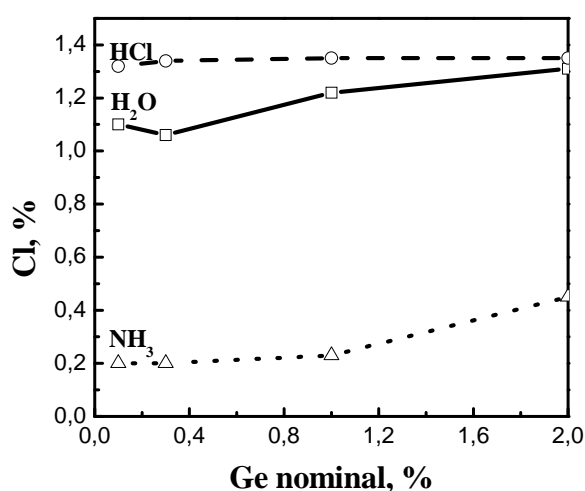


Figura 2: porcentaje de Cl en función del porcentaje de Ge nominal a distintos pH, catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; H_2O , HCl , NH_3).

REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

En la Figura 3 se presentan las curvas de TPR del catalizador PtRe (base) y de los catalizadores preparados en distintos medios con el propósito de depositar 1 % de Ge. Es importante recordar que la curva de TPR del catalizador de Pt/Al₂O₃ presenta un gran pico de consumo de hidrógeno centrado alrededor de los 250 °C. Dicho pico puede deconvolucionarse en tres; a 228, 257 y 293 °C que corresponden a la reducción de especies de Pt con distinto grado de interacción con el soporte. Todo el Pt presente se reduce a Pt°. El perfil de TPR del catalizador de Re posee un pico de reducción centrado a los 580 °C con un pequeño hombro a menor temperatura. El perfil de TPR del catalizador monometálico de Ge presenta un ancho pico de reducción centrado alrededor de 600 °C (resultado no mostrado). En la Figura 3 se observa que en todos los casos el pico que se encuentra alrededor de los 600 °C es mayor comparado con el catalizador base, esto se debe a la reducción de Ge segregado. La zona de reducción entre 240 °C y 480 °C del catalizador preparado en HCl, indica una fuerte interacción Pt-Re-Ge. Además el catalizador PtReGe(1; NH₃) presenta el menor pico en la zona de reducción intermedia, esto puede atribuirse a la menor interacción entre los metales. Comportamientos similares se observan al analizar los perfiles de TPR del resto de los catalizadores. Se concluye que la interacción de la fase metálica presenta el siguiente orden: HCl > H₂O > NH₃.

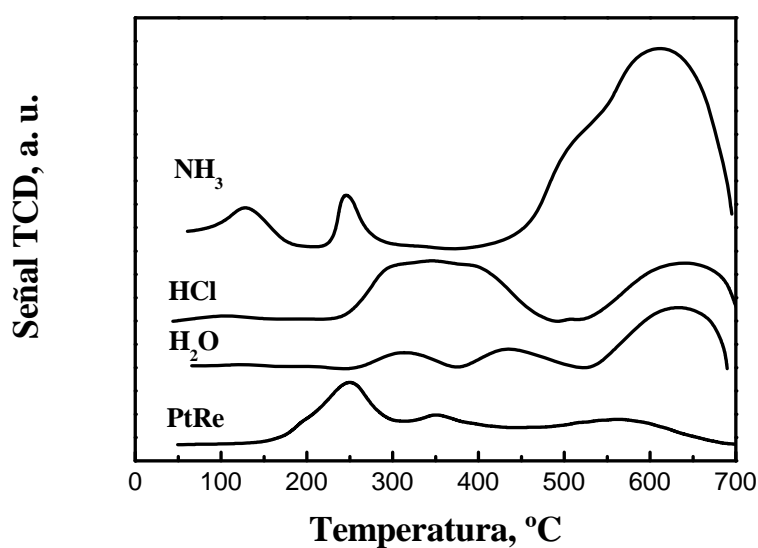


Figura 3: perfiles de TPR de catalizadores PtRe y PtReGe(1; H₂O, HCl, NH₃).

Para analizar la incidencia del agregado de distintas cantidades de Ge, se seleccionó como solución de impregnación HCl 0.2 M. Las curvas de TPR se muestran en la Figura 4.

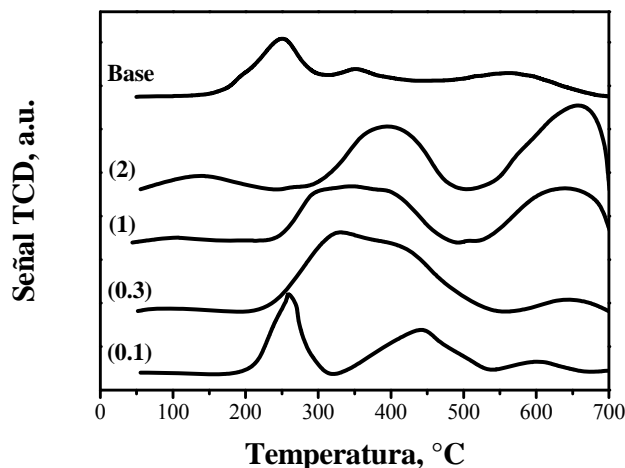


Figura 4: perfiles de TPR de catalizadores PtRe y PtReGe (0.1, 0.3, 1, 2; HCl)

Se observa que el pico de reducción del Pt (que se encuentra a 250 °C en el catalizador Pt-Re) se desplaza a mayor temperatura a medida que aumenta el contenido de Ge. Este retraso se debe a la interacción o cubrimiento del Pt por el Ge. Además, se observa un notable crecimiento del tamaño del pico correspondiente a la zona media de reducción (350-500 °C) atribuido a la reducción de Ge depositado en la proximidad del Pt. Por último, es remarcable el crecimiento del pico de reducción a temperaturas superiores a 600 °C, este se asigna a la reducción de Ge segregado. Estos resultados indican que parte del Ge se deposita sobre el metal ó en su proximidad y parte en el soporte, es decir, segregado del Pt.

Resultados similares se encontraron al analizar los perfiles de TPR de los catalizadores impregnados en H₂O y en NH₃ con distinta carga de Ge.

HIDROGENÓLISIS DE CICLOPENTANO

La hidrogenólisis de ciclopentano es una reacción sensible a la estructura. Requiere un conjunto de átomos de metal con una dada configuración. Si se tienen cristales muy dispersos la actividad hidrogenolítica es baja [1]. Como se señaló en el

Capítulo II en el caso de Pt-Re existe un efecto sinérgico que hace que los ensambles de Pt-Re posean mayor actividad hidrogenolítica que los metales por separado.

Debido a que el catalizador sufre una rápida desactivación a causa de la formación de coque, en la Figura 5 se muestran los resultados de conversión de ciclopentano a los 5 min de reacción. La Figura 5 permite mostrar el efecto pasivante del Ge. La disminución de la actividad a medida que el porcentaje de Ge aumenta, refleja el bloqueo del ensamble Pt-Re. Al emplear catalizadores que contienen 1 % de Ge nominal, el grado de conversión de ciclopentano es inferior al 1%. Estos resultados también muestran que catalizador PtReGe(0.1, NH₃) posee menor interacción del Ge con la fase activa que los catalizadores del mismo tenor de Ge pero preparado usando otro medio de impregnación. Los resultados concuerdan con los hallados por TPR donde se encontró que el pico de reducción a 600 °C correspondiente al Ge segregado es mayor en los catalizadores preparados en NH₃.

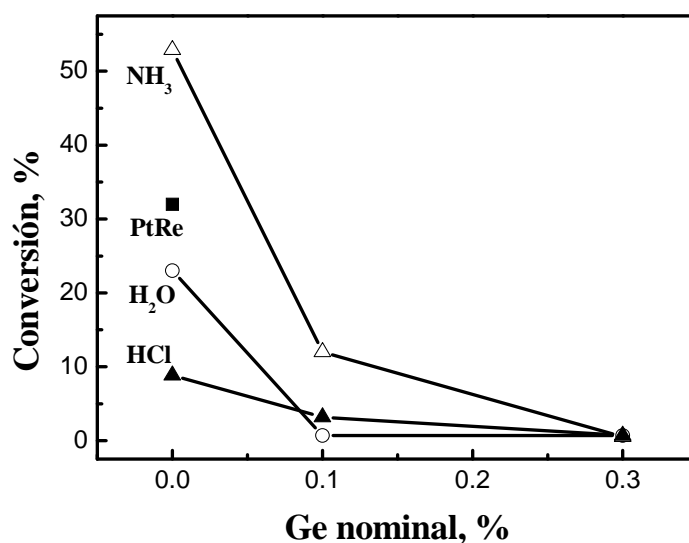


Figura 5: conversión de ciclopentano a los 5 min de reacción, en función del contenido nominal de Ge.

DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO

La deshidrogenación de ciclohexano es catalizada por la función metálica de los catalizadores soportados. Tiene la particularidad de ser considerada insensible a la estructura del catalizador [2]. El Ge es inactivo en esta reacción, la medida de la

actividad específica permite evaluar la interacción Ge-fase activa. El Re en las condiciones de reacción usadas posee una actividad insignificante, entonces su influencia sobre la actividad del Pt es pequeña [3]. Por lo tanto, los cambios de la actividad se asignan a la acción del Ge.

En la Figura 6 se presenta la conversión promedio de ciclohexano en función del porcentaje de Ge nominal, empleando los catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3, 1; H₂O, HCl, NH₃). De acuerdo a lo observado en la Figura 6, a medida que aumenta el contenido de Ge, depositado por reducción catalítica, la actividad disminuye. Esto puede atribuirse a una fuerte interacción entre el Ge y la fase activa. A altos tenores de Ge (1 %) todos los catalizadores poseen una muy baja actividad independientemente del medio de impregnación usado. Esto se explica considerando que un exceso de Ge agregado bloquea casi todos los sitios activos del catalizador. A menores contenidos de Ge (≤ 0.3) los catalizadores exhiben distinta actividad dependiendo del medio de impregnación usado. La actividad de los catalizadores con 0.1 % de Ge referida al catalizador blanco de cada serie es 40, 74 y 80 % usando H₂O, HCl, NH₃ respectivamente. Estos resultados indican que el Ge se depositó preferentemente sobre la fase metálica al usar H₂O y mayoritariamente sobre el soporte al emplear NH₃. Debe notarse que en el caso de emplear HCl también se logra una buena interacción del Ge con el resto de los metales y que el catalizador con 0.3 % de Ge tiene menor actividad que el preparado en agua de igual tenor de Ge.

Tanto en la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano como en la de deshidrogenación de ciclohexano se produce una pérdida de actividad por agregado de Ge. Comparando la evolución de la actividad con el tenor de Ge en las Figuras 5 y 6, se concluye que la reacción de hidrogenólisis es más afectada. Esto se justifica considerando que la reacción de hidrogenólisis es demandante mientras que la deshidrogenación es no demandante. Así, la hidrogenólisis es fuertemente afectada por la interacción de pocos átomos de metal inerte con la fase activa. Se espera que la deshidrogenación disminuya linealmente con el agregado de Ge. Sin embargo, una deposición selectiva del Ge sobre la fase activa puede provocar una caída abrupta para bajos porcentajes de Ge y luego mayores agregados de Ge no modifican marcadamente la actividad. En el caso de los catalizadores preparados en NH₃ se observa una disminución casi lineal de la actividad deshidrogenante con el agregado de Ge, lo cual indica una deposición no selectiva del Ge. Puede deducirse que en los catalizadores

preparados en H₂O y en HCl la deposición de Ge se realizó en forma selectiva sobre la función metálica.

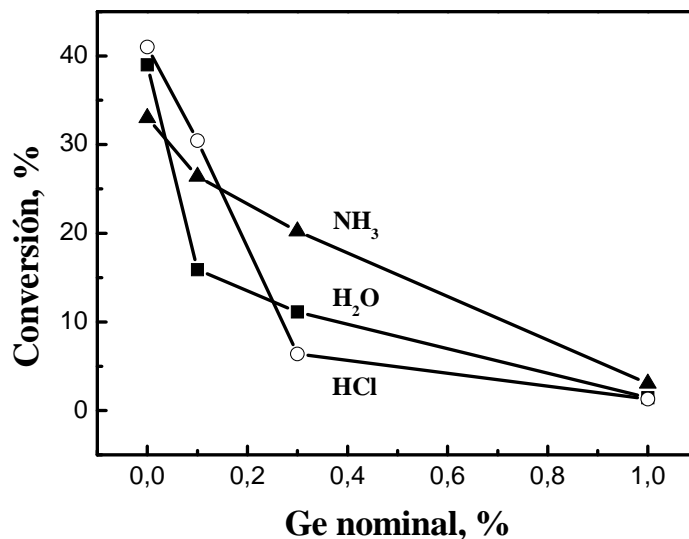


Figura 6: conversión promedio de ciclohexano en función del porcentaje de Ge nominal.

QUIMISORCIÓN DE CO

Los resultados de quimisorción de CO de algunos catalizadores se muestran en la Tabla I. A medida que se adiciona Ge al catalizador, la cantidad de átomos de Pt capaces de quimisorber CO disminuye. Esto puede explicarse considerando un efecto geométrico del Ge sobre el Pt (simplemente el Ge bloquea los átomos superficiales) o un efecto electrónico (el Ge modifica la densidad electrónica del Pt) que trae aparejado una disminución de la capacidad del Pt para adsorber CO. Se debe tener en cuenta que resultados previos mostraron que tanto el Ge como el Re no quimisorben CO en las condiciones usadas. No se espera obtener una relación lineal entre la quimisorción de CO y la deshidrogenación de ciclohexano [4, 5].

Tabla I: relación atómica CO/Pt obtenida por quimisorción de CO.

Catalizador	CO/Pt
PtRe	0.47
PtReGe(0.1, H ₂ O)	0.45
PtReGe(2, H ₂ O)	0.31
PtReGe(0.1, NH ₃)	0.50
PtReGe(2, NH ₃)	0.39
PtReGe(0.1, HCl)	0.44
PtReGe(2, HCl)	0.26

DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD) DE PIRIDINA

La piridina debido a su carácter básico se adsorbe sobre sitios ácidos. Su desorción a bajas temperaturas se relaciona a sitios ácidos débiles, mientras que la desorción a altas temperaturas corresponde a sitios ácidos fuertes. De este modo, mediante experiencias a temperatura programada se obtiene una distribución de la fuerza ácida. Evaluando el área bajo los perfiles de TPD se puede tener una medida de la acidez total del catalizador.

La Figura 7-a presenta los perfiles de TPD de piridina del catalizador base PtRe y de los tratados en los diferentes medios de impregnación sin el agregado de Ge. Se observa que el método de reducción catalítica (sin agregar Ge) produce un aumento de la acidez respecto al catalizador base en el caso de usar H₂O o HCl como medio de impregnación, siendo notable el aumento de la acidez en la zona de 220-520 °C, debido a sitios de mayor fuerza ácida. Además se confirma que el agregado de NH₃ durante la preparación disminuye la acidez de la alúmina debido a la eliminación de Cl.

En la figura 7-b se presentan los resultados de TPD de los catalizadores con 0.1 % de Ge nominal preparados en distintos medios. Se observa el mismo fenómeno de la Figura 7-a, respecto de la influencia del pH, además puede apreciarse que el agregado de pequeñas cantidades de Ge no modifica significativamente los perfiles de TPD respecto al catalizador base tratado por el método de la reducción catalítica.

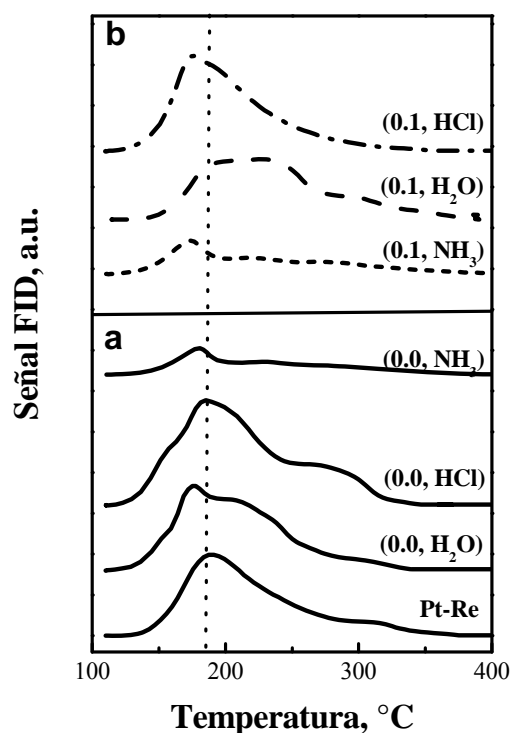


Figura 7: perfiles de TPD de catalizadores (a) PtRe y PtReGe(0.0; H₂O, HCl, NH₃); (b) PtReGe(0.1; H₂O, HCl, NH₃)

La Figura 8 muestra los resultados de las curvas de TPD de piridina de los catalizadores preparados en NH₃ con distintos contenidos de Ge. Se observa que el agregado de Ge incrementa la acidez del catalizador, lo cuál concuerda con el aumento de Cl al agregar Ge (Figura 2). Sin embargo, los sitios de acidez fuerte (300-400 °C) no son modificados significativamente.

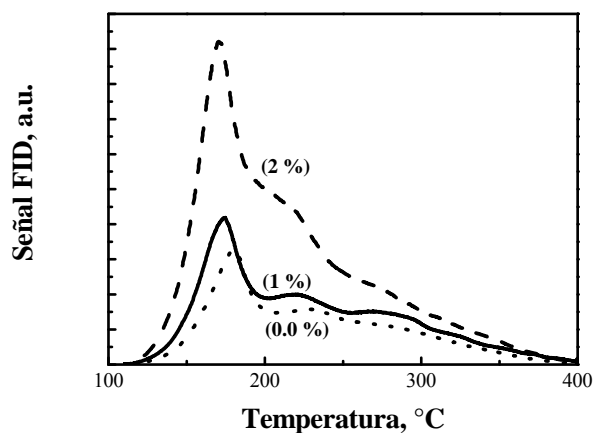


Figura 8. perfiles de TPD de piridina de catalizadores PtReGe(0.0, 1, 2; NH₃)

En la Figura 9 se presentan las áreas bajo la curva de los TPD de piridina referidas al catalizador base de los catalizadores preparados por reducción catalítica en estudio.

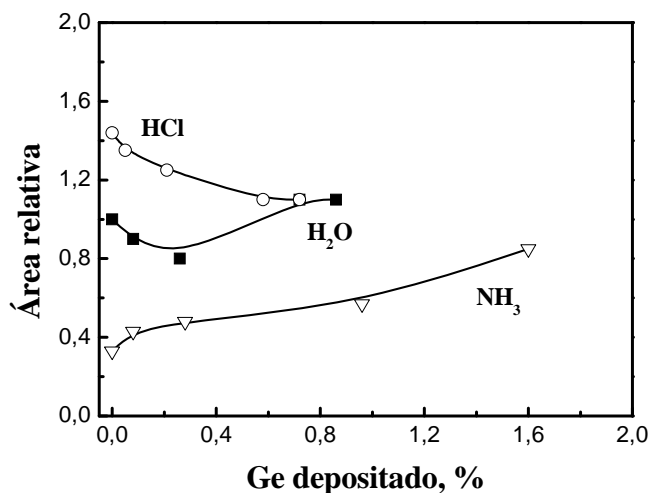


Figura 9: relación de áreas de TPD de piridina, área [PtReGe(0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; H₂O, HCl, NH₃)] según corresponda/área[PtRe].

Se observa que el agregado de Ge en NH₃ produce un aumento marcado de la acidez del catalizador, mientras que en agua este aumento es menor. Por otro lado, en el caso de los catalizadores preparados en HCl se observa una disminución en la acidez con el agregado de Ge. Esto puede explicarse considerando en forma simultánea el efecto del Cl y del Ge sobre la acidez de la alúmina. En el caso de los catalizadores preparados en NH₃, el contenido de Cl varía entre 0.2 y 0.4 %, al incrementar el porcentaje de Ge al 2 % nominal aumenta la acidez debido a la acción conjunta del Cl y de los óxidos de Ge (ácidos débiles). En los catalizadores preparados en HCl, el tenor de Cl permanece prácticamente constante alrededor del 1.3 % por lo tanto la variación de la acidez sólo puede atribuirse al óxido de Ge. La disminución de la acidez es consecuencia de la débil acidez del óxido de Ge, que probablemente bloquee un sitio de acidez fuerte del soporte. Los catalizadores preparados en agua presentan un comportamiento intermedio entre los preparados en HCl y NH₃.

ABSORCIÓN INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

A fin de complementar los estudios de acidez se efectuaron experiencias de espectroscopia FTIR de piridina. La adsorción de piridina (Py) permite diferenciar los sitios ácidos de Brønsted (banda piridinium PyH^+ 1540 cm^{-1}) y los sitios ácidos de Lewis (bandas Py-L 1451 y 1455 cm^{-1}). En la Figura 10 se presentan los espectros IR de los catalizadores con distintos porcentajes de Ge nominal, preparados empleando H_2O como medio de impregnación. La ausencia de la banda a 1540 cm^{-1} , en dichos espectros indica que la fuerza de los sitios ácidos de Brønsted es demasiado débil para obtener el ión piridinium. Este mismo resultado se obtuvo para los catalizadores preparados en HCl y en NH_3 (los resultados se muestran en el Anexo B).

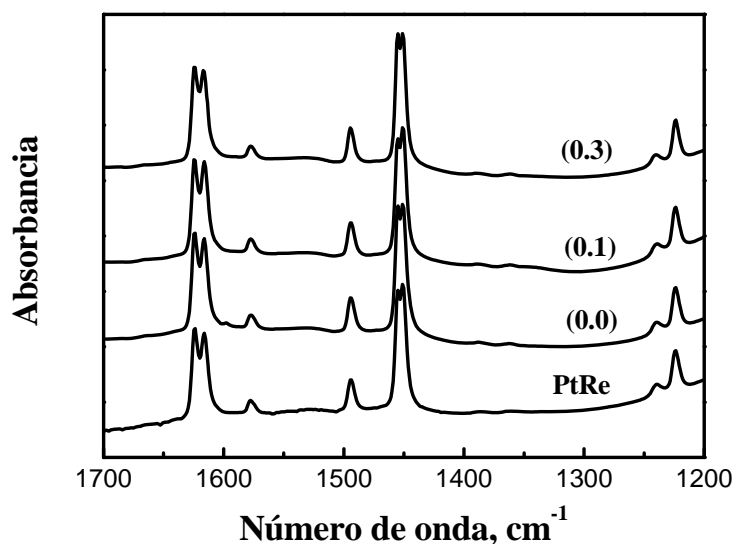


Figura 10: espectros FTIR de piridina adsorbida de los catalizadores PtRe base y PtReGe(0.0, 0.1, 0.3; H_2O) a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

En el rango de longitudes de onda $1612\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ se encuentran los picos de compuestos ciclo aromáticos fuertes.

Las bandas presentes en la región de número de onda comprendida entre 3621 y 3749 cm^{-1} , corresponden a los distintos tipos de OH^- de la Al_2O_3 (los espectros en un rango más amplio de número de onda se muestran en el Anexo B).

Para los catalizadores preparados en los distintos medios de impregnación y con distintos porcentajes de Ge, la cantidad de sitios Lewis (Q) a $150\text{ }^\circ\text{C}$ toma valores comprendidos entre 235 y $250\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$. A partir del análisis de los espectros obtenidos

puede decirse que la acidez Lewis del soporte no se modifica significativamente por el agregado de pequeñas cantidades de Ge, así como tampoco por el medio de impregnación empleado.

También se realizaron medidas de termodesorción a 150, 250, 350, 450 y 500 °C con el objeto de evaluar la fuerza de los sitios ácidos. Considerando que un sitio fuerte retiene la base a alta temperatura, se determinó que los sitios ácidos de Lewis registrados a 1455 cm^{-1} corresponden a sitios ácidos débiles debido a su ausencia a temperaturas superiores a 250 °C (espectros mostrados en el Anexo B).

ISOMERIZACIÓN DE 3,3-DIMETIL-1-BUTENO

Mediante FTIR se determinó que la fuerza de los sitios ácidos de Brønsted es demasiado débil para obtener el ión piridinium, por lo tanto para caracterizar dicha acidez se empleó la reacción de isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno (33DM1B). En la Tabla II se presentan los datos de actividad global (AG), de los catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; H_2O , HCl, NH_3).

Tabla II: actividad global de los catalizadores referida al catalizador PtRe ($AG = 605 \mu\text{mol h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ [flujo molar de reactivo por superficie de óxido]).

Contenido nominal de Ge, % peso	Actividad global referida al catalizador base		
	H_2O	HCl	NH_3
0.0	0.91	0.96	0.84
0.1	0.71	0.75	0.67
0.3	0.68	0.71	0.55

La tendencia que puede observarse en la Tabla II, indica una disminución en la acidez Brønsted, empleando cualquiera de los medios de impregnación, a medida que el contenido de Ge depositado sobre el soporte aumenta. La acidez Brønsted de los catalizadores preparados en HCl es ligeramente superior a los preparados en H_2O . Teniendo en cuenta los valores de Cl reportados en la Figura 2 puede decirse que los catalizadores de mayor contenido de cloro poseen mayor acidez Brønsted.

Los sitios ácidos de Lewis de la alúmina se producen por eliminación de agua durante la etapa de calcinación o reducción. Se llevan a cabo reacciones de

deshidratación que deja algunos átomos superficiales de aluminio con un déficit parcial de carga electrónica, los cuales se comportan como ácidos de Lewis. También aparecen en la superficie átomos de oxígeno con un exceso parcial de carga electrónica (bases de Lewis) que actúan en forma simultánea y coexisten con los sitios ácidos de Lewis. Sin embargo los sitios ácidos de Lewis son los más importantes desde el punto de vista catalítico ya que a ellos se unen las partículas del metal soportado [6]. Los sitios de acidez Brønsted se deben a las especies Al-OH. Su acidez es aumentada por efecto inductivo del Cl [7, 8].

De acuerdo a los resultados de FTIR de piridina, la acidez Lewis no es afectada por el contenido de Ge ni por el medio de impregnación. Esto se debe a que el grado de hidratación de la alúmina es el mismo en todos los catalizadores dado que el tratamiento de activación (tiempo y temperatura) es el mismo independiente del medio de impregnación usado. Por lo tanto, la superficie de la alúmina posee el mismo grado de hidratación. La acidez Brønsted depende del contenido de cloro y de la carga metálica. El Ge se deposita parte en el soporte y posee características de ácido débil, consecuentemente influye sobre la acidez total del soporte. La disminución de la acidez a medida que aumenta el contenido de Ge puede explicarse considerando que el Ge reemplaza al cloro de los sitios de aluminio que generan fuerte acidez por otros sitios de aluminio donde el cloro se torna un simple espectador [9].

REACCIÓN *n*-C₇ A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Se muestra en la Figura 11 la variación de la conversión de *n*-C₇ en función del tiempo empleando los catalizadores: PtRe y preparados por reducción catalítica PtReGe (0.1; H₂O, HCl, NH₃). Se observa que el catalizador de Pt-Re posee una conversión inicial del 80 % y la misma disminuye a medida que transcurre el tiempo de reacción. Esto se debe a la formación y acumulación progresiva de coque que se deposita tanto sobre la función metálica como sobre la función ácida del catalizador [3,4]. El mismo fenómeno de desactivación ocurre en los catalizadores con Ge. Sin embargo, presenta un comportamiento diferente según el medio en que se depositó el Ge. Si la deposición de Ge se realiza en agua se mejora la actividad catalítica, si la deposición se realiza en medio alcalino (NH₃) la actividad respecto al bimetálico de PtRe disminuye, mientras que con el agregado de Ge en HCl el depósito de Ge no modifica apreciablemente la actividad del catalizador de PtRe. Esto puede deberse a dos factores: a) diferente

cantidad de Ge depositado y b) diferente distribución del Ge depositado (sobre las funciones metálica o ácida). Los resultados presentados en la Figura 1 de este capítulo muestran que para 0.1 % de Ge nominal la cantidad de Ge depositada es prácticamente la misma en los distintos medios de impregnación. Esto indica que la distribución del Ge posee una gran importancia sobre la actividad inicial y estabilidad de los catalizadores.

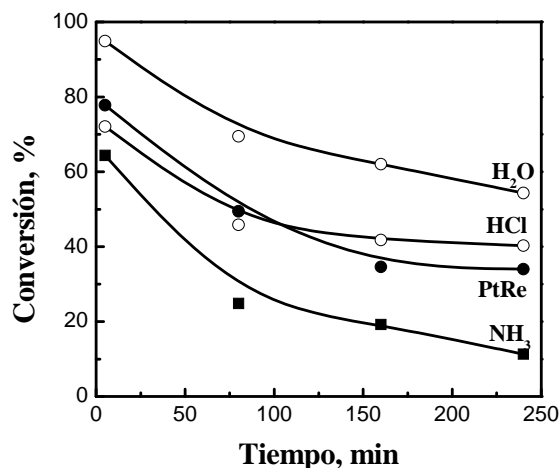


Figura 11: conversión de *n*-C₇ en función del tiempo para catalizadores PtRe y PtReGe (0.1; H₂O, HCl, NH₃).

La Tabla III muestra la conversión a los 240 min de reacción para los distintos catalizadores preparados variando el pH de la solución de impregnación y la cantidad teórica de Ge a depositar. Al aumentar el contenido de Ge la actividad catalítica disminuye, debido a que la mayor deposición de Ge bloquea los sitios activos del catalizador. Los catalizadores más activos se obtienen cuando la impregnación de Ge se realiza en agua, luego en HCl y el menos activo en medio alcalino.

Tabla III: conversión de *n*-C₇ a los 240 min.

Medio de impregnación	Ge, %			
	0.1	0.3	1.0	2.0
H ₂ O	54.6	38.1	23.4	19.2
HCl	40.7	32.1	15.8	12.1
NH ₃	11.8	13.7	9.3	4.20

Los valores de selectividad a tolueno de los diferentes catalizadores a los 240 min de reacción se presentan en la Tabla IV. Considerando que la selectividad a tolueno del catalizador PtRe es de 51.1 %, a partir de los resultados mostrados en la Tabla IV se puede decir que el agregado de pequeñas cantidades de Ge (0.1 %) aumenta la selectividad mientras que mayores cantidades de Ge la disminuyen. De la Tabla IV, puede inferirse que los catalizadores preparados en agua poseen mayor selectividad a tolueno. La menor selectividad a tolueno podría explicarse por la deposición de Ge sobre los ensambles Pt-Re o en sus inmediaciones, lo cual produciría una modificación de la fuerza ácida en el entorno de los metales activos que son los responsables de producir las olefinas que se deshidrociclizan sobre el sitio ácido.

Tabla IV: selectividad a tolueno a los 240 min de reacción test *n*-C₇.

Medio de impregnación	Ge, %			
	0.1	0.3	1.0	2.0
H ₂ O	62.9	59.6	47.8	32.4
HCl	54.3	47.0	47.6	35.6
NH ₃	53.9	47.0	42.3	38.4

La selectividad a gases (C₁-C₄) disminuye con el agregado de Ge (estos resultados no se muestran) debido a que el Ge se deposita, en parte sobre el metal y en parte sobre el soporte; esta última deposición produce una modificación de la fuerza ácida. Como se mencionó anteriormente, en el caso de los catalizadores preparados en NH₃ el aumento de la acidez no modifica apreciablemente los sitios de fuerte acidez que son los responsables del craqueo. Un fenómeno similar explicaría la menor formación de gases de los catalizadores preparados en H₂O y HCl sumado a que en los catalizadores preparados en HCl la acidez total disminuye.

La caída en la formación de gases se debe a que la reacción de craqueo se produce sobre los sitios ácidos del catalizador (principalmente sobre los sitios más fuertes). También debe considerarse que el agregado de Ge destruye los ensambles Pt-Re que producen metano a través de la reacción de hidrogenólisis.

OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

La Figura 12 presenta los valores del porcentaje de carbono obtenido por TPO luego de la reacción de reformado de $n\text{-C}_7$ a presión atmosférica. Se observa que el agregado de Ge disminuye la formación de coque, es decir aumenta la estabilidad del catalizador PtRe. La deposición de coque es el resultado de varios factores entre ellos la producción de precursores (principalmente olefinas) y destrucción de estos precursores por la función metálica mediante las reacciones de deshidrogenación e hidrogenólisis respectivamente. También la fase metálica estabiliza el coque por medio de un mecanismo de spillover inverso. La función ácida interviene en las reacciones de polimerización que conduce a la formación del coque.

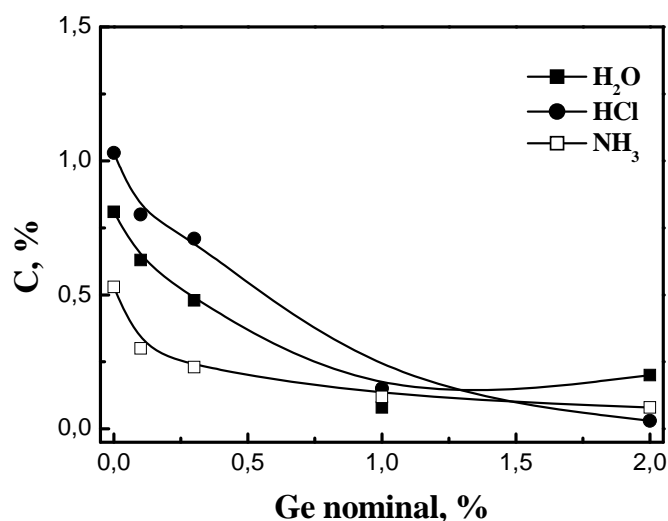


Figura 12: porcentaje de carbono de los catalizadores usados en el reformado de $n\text{-C}_7$ a presión atmosférica.

La disminución de la deposición de coque con el agregado de Ge es el resultado de una menor producción de precursores deshidrogenados y de una menor fuerza ácida. Puede notarse que la mayor acidez del catalizador se corresponde con una mayor deposición de coque (ver Figura 9).

La Figura 13 presenta las curvas de TPO de los catalizadores luego de la reacción de reformado de $n\text{-C}_7$ a presión atmosférica. Se observa que el coque depositado es poco polimerizado debido a su baja temperatura de combustión (< 450

°C). La zona de combustión a temperaturas menores de 200 °C se asigna a la combustión de hidrocarburos adsorbidos durante la reacción.

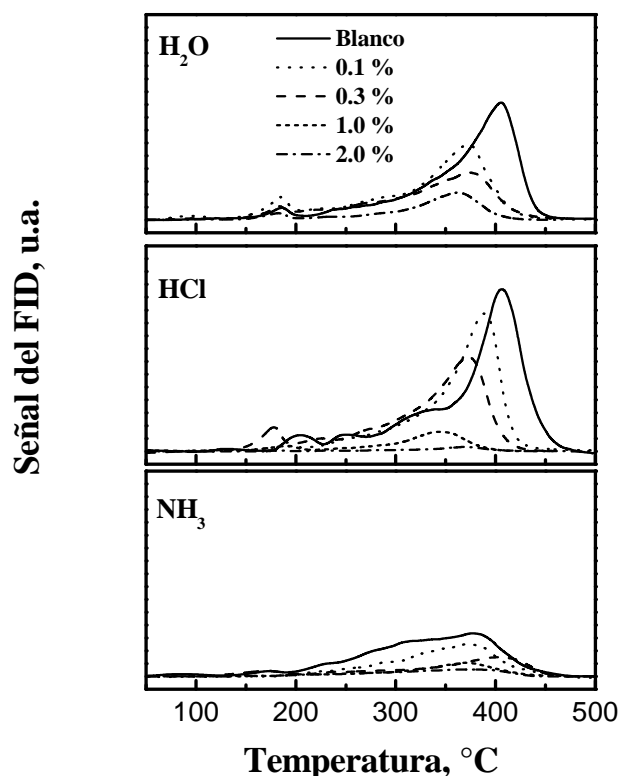


Figura 13: perfiles de TPO de los catalizadores luego de la reacción de reformado de n -C₇ a presión atmosférica.

REACCIÓN n -C₇ A 5 ATM

La Tabla V presenta los valores de conversión, rendimiento a tolueno y rendimiento a gases (C₁, C₃, C₄ y C₁-C₄) y relación molar C₁/C₃ obtenidos en la reacción de reformado de n -C₇ a las 6 y 20 h de reacción; empleando los catalizadores PtRe, PtReGe (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; H₂O) y PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; HCl, NH₃). Los catalizadores bimetalicos fueron sulfurados a fin de eliminar su hiperactividad inicial.

En el Anexo B se incluyen las gráficas de conversión, rendimiento a tolueno y a C₁-C₄ en función del tiempo de reacción de n -C₇ para los catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; H₂O) y PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; HCl, NH₃).

Comparando los catalizadores bimetalicos, el catalizador base es el más activo y el más estable. El tratamiento en HCl reduce estas propiedades en el catalizador en mayor medida que el H₂O. Estos resultados pueden explicarse considerando las

modificaciones producidas por los tratamientos en diferentes medios sobre la función metálica y ácida del catalizador base (ver Capítulo III). El mejor desempeño del catalizador base puede deberse a que posee un adecuado balance metal-ácido [10]. Un exceso de sitios ácidos, beneficia la deposición de coque desfavoreciendo la estabilidad del catalizador.

Tabla V: reacción de reformado de $n\text{-C}_7$ a 5 atm de los catalizadores PtRe base y PtReGe(0.0, 0.1, 0.3; H_2O , HCl, NH_3).

Catalizador	Tiempo (h)	X (%)	C_1/C_3	Rendimiento (%)				
				C_1	Tolueno	$\text{C}_1\text{-C}_4$	C_3	C_4
PtRe(base)	6	94.7	0.26	0.88	41.2	28.4	9.2	6.1
sulfurado	20	91.4	0.25	0.82	33.9	27.8	9.0	6.0
PtRe(H_2O)	6	93.6	0.25	0.97	30.1	32.8	10.6	8.1
sulfurado	20	88.5	0.26	1.00	25.1	32.2	10.5	8.2
PtReGe(0.1; H_2O)	6	92.9	0.23	0.80	32.6	28.5	9.6	6.5
	20	88.3	0.21	0.71	28.1	28.2	9.3	6.4
PtReGe(0.3; H_2O)	6	93.7	0.27	0.87	35.0	27.5	8.9	5.2
	20	92.0	0.25	0.75	33.1	25.2	8.2	4.7
PtReGe(1.0; H_2O)	6	62.4	0.15	0.43	14.2	22.1	7.7	5.2
	20	58.8	0.15	0.34	13.7	18.2	6.4	4.2
PtReGe(2.0; H_2O)	6	9.0	0.26	0.18	1.15	4.3	1.9	0.4
	20	7.1	0.26	0.18	0.74	3.6	1.5	0.5
PtRe(HCl)	6	87.4	0.33	0.76	39.5	29.2	7.6	6.1
sulfurado	20	76.3	0.28	0.80	21.7	28.2	9.4	7.4
PtReGe(0.1; HCl)	6	64.8	0.23	0.77	15.5	27.4	9.3	7.5
	20	53.9	0.23	0.65	10.5	24.4	8.4	6.6
PtReGe(0.3; HCl)	6	80	0.21	0.57	25.1	26.6	8.8	7.0
	20	76.0	0.18	0.56	21.7	26.3	8.7	6.8
PtRe(NH_3)	6	87.2	0.38	0.86	32.1	19.0	6.2	4.6
sulfurado	20	79.3	0.36	0.72	23.4	16.6	5.5	4.0
PtReGe(0.1; NH_3)	6	66.8	0.27	0.57	14.6	17.8	5.9	4.2
	20	57.1	0.23	0.45	11.7	16.0	5.4	3.9
PtReGe(0.3; NH_3)	6	60.3	0.21	0.34	13.8	12.4	4.5	2.9
	20	56.8	0.22	0.34	12.7	12.3	4.3	2.8

Hasta valores iguales a 0.3 % de Ge nominal en los catalizadores preparados en H_2O la conversión se modifica ligeramente. En los catalizadores con alto contenido de Ge (1.0 y 2.0 %) la actividad disminuye drásticamente. Por ello para los catalizadores con estos contenidos de Ge preparados en HCl y NH_3 no se realizaron los ensayos de reacción de $n\text{-C}_7$. Considerando que el catalizador base en las mismas condiciones de reacción no sulfurado posee un rendimiento a metano alrededor del 11 %. Puede decirse que la adición de 0.1% de Ge produce un efecto pasivante similar al del azufre en los

catalizadores de reformado de naftas convencional. Mayores contenidos de Ge disminuyen aún más la actividad hidrogenolítica del catalizador. Estos resultados están de acuerdo con los valores de hidrogenólisis de ciclopentano reportados anteriormente. El rendimiento a gases (C_1 - C_4), el rendimiento a propano (C_3) y el rendimiento a *n*-butano (*n*- C_4) disminuye con el agregado de Ge. El rendimiento a gases livianos, producto de la reacción de craqueo que se lleva a cabo sobre los sitios ácidos del soporte, disminuye a medida que la acidez decrece. Esto concuerda con la disminución de la acidez determinada por TPD de piridina e isomerización de 3, 3-dimetil-1-buteno que se produce a medida que el contenido de Ge aumenta.

El análisis del rendimiento a tolueno en función del contenido de Ge presenta una evolución tipo volcán. A bajos contenidos de Ge (< 0.3 %) el rendimiento a tolueno aumenta mientras que a altos contenidos de Ge disminuye. La reacción de deshidrociclización es una reacción bifuncional y la etapa limitante ocurre en los sitios ácidos del soporte [11]. A medida que la cantidad de Ge depositado se incrementa se produce una drástica disminución de la acidez. Los sitios de acidez fuerte eliminan y se crean nuevos sitios de menor fuerza ácida. En consecuencia se inhibe el craqueo, conduciendo a una menor producción de gases livianos y a una mayor selectividad a productos formados mediante un mecanismo bifuncional. Así, se aumenta el rendimiento a productos de deshidrociclización. A altos contenidos de Ge la cantidad de intermediarios deshidrogenados producidos por los sitios metálicos es muy baja. También la fuerza ácida es muy baja. El efecto global es la disminución de la velocidad de la deshidrociclización.

Algunos autores, como por ejemplo Carvalho et al. [9] proponen la relación C_1/C_3 como una estimación de la relación de actividad de las funciones metálica y ácida. El metano es producto de la reacción de hidrogenólisis sobre la función metálica mientras que el propano se obtiene por craqueo de parafinas sobre la función ácida. Para las tres series de catalizadores, se observa en la Tabla V que a medida que se incrementa el contenido de Ge la relación C_1/C_3 disminuye, indicando que la función metálica es más afectada que la función ácida. Esto señala la deposición preferencial de Ge sobre la función metálica. El catalizador PtRe (NH_3) sulfurado tiene la relación C_1/C_3 más alta de los catalizadores estudiados, esto revela un desbalance entre la función ácida y metálica del catalizador.

En el caso de los catalizadores preparados en HCl, el rendimiento a C_1 es menor que el catalizador sulfurado, mostrando que el método de pasivación fue efectivo. No

obstante, la pasivación con Ge produce una disminución del rendimiento a tolueno y un incremento en la producción de gases livianos. Este último resultado es inesperado debido a que el Ge disminuye la acidez del catalizador.

El rendimiento a gases livianos de los catalizadores preparados en H₂O es mayor que el de los catalizadores preparados en HCl. Esta contradicción puede explicarse considerando que los catalizadores preparados en HCl se desactivan en mayor medida por la formación de coque y entonces su actividad hidrocraqueante disminuye.

El rendimiento a tolueno de los catalizadores preparados en HCl es menor que los preparados en H₂O. Esto puede deberse a un exceso de sitios ácidos en los catalizadores preparados en HCl que conduce a la formación de coque y a su rápida desactivación, disminuyendo su rendimiento a tolueno.

La Figura 14 muestra los valores promedio del rendimiento a isómeros de C₇. Se puede observar que todos los catalizadores poseen un rendimiento superior al del catalizador base, excepto el catalizador PtReGe (2, H₂O). El análisis de la variación del rendimiento a *i*-C₇ se efectúa de igual modo que el análisis de la deshidrociclización (formación de tolueno) dado que ambas reacciones son bifuncionales y la etapa limitante ocurre sobre los sitios ácidos del catalizador. Por lo tanto, el aumento del rendimiento de isómeros de C₇ se debe a una eliminación de los sitios de acidez fuerte y a la creación de sitios de menor acidez. El catalizador PtReGe (2, H₂O) posee baja actividad debido a que la función metálica está fuertemente inhibida, impidiendo la producción de los intermediarios que requiere la función ácida. Es notable la gran formación de *i*-C₇ de los catalizadores preparados en NH₃, su menor fuerza ácida explica la menor producción de gases, y los intermediarios producidos por la función ácida siguen la reacción de isomerización en lugar de la de craqueo. Estos intermediarios pueden ser deshidrociclizados, y aumentar la formación de tolueno. Dado que ocurre la reacción de isomerización y no la de deshidrociclización, se concluye que la fuerza ácida necesaria para la reacción de isomerización es menor que la necesaria para la deshidrociclización. Si bien empleando catalizadores preparados en NH₃ se pueden producir naftas más “ecológicas” su conversión es baja y por lo tanto no se lo considera adecuado para su uso industrial. Los catalizadores preparados en NH₃ poseen el peor desempeño de la serie de catalizadores evaluada. Tienen baja conversión y bajo rendimiento a tolueno, aunque su rendimiento a isómeros de C₇ es alto. El pequeño rendimiento a gases livianos está de acuerdo con su baja acidez.

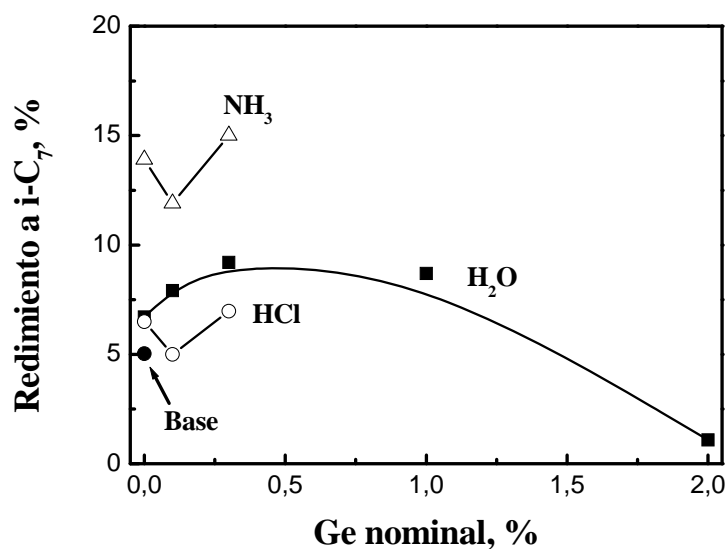


Figura 14: rendimiento promedio a isómeros de C₇ de los catalizadores estudiados.

CONCLUSIONES

El método de reducción catalítica permite depositar diferentes cantidades de Ge sobre los catalizadores de Pt-Re/Al₂O₃. El aumento del pH de la solución de impregnación favorece la deposición de Ge.

Mediante TPR se determinó que la interacción entre el Ge y la fase activa (Pt-Re) depende del medio de impregnación. La interacción sigue el orden siguiente HCl > H₂O > NH₃. También se pudo establecer que el Ge se deposita en parte sobre el Pt y en parte sobre el soporte.

Con respecto a la acidez de los catalizadores el análisis puede dividirse en: a) influencia del medio de impregnación, donde la acidez total del catalizador disminuye a medida que el pH aumenta, b) agregado de Ge, en el caso de usar NH₃ como solución de impregnación cuanto mayor es la cantidad de Ge depositada mayor es la acidez total del catalizador, en HCl el comportamiento es opuesto, sin embargo la acidez media y débil aumentan. Observándose un comportamiento intermedio para el H₂O.

La reacción de isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno permitió determinar que las variaciones de acidez se deben a los sitios Brønsted y por FTIR de piridina se encontró que la acidez Lewis no varía significativamente con el agregado de pequeñas cantidades de Ge.

A partir de los resultados de deshidrogenación de ciclohexano e hidrogenólisis de ciclopentano se concluye que la interacción entre el Ge y la fase activa aumenta a medida que aumenta el contenido de Ge. Como consecuencia de ello se produce una disminución de la actividad de la función metálica.

Los resultados de reformado de $n\text{-C}_7$ a presión atmosférica muestran que a medida que aumenta la cantidad de Ge depositado disminuye la actividad hidrogenolítica y la selectividad a la formación de tolueno. El agregado de Ge modifica tanto la función ácida como la metálica. El catalizador que presenta mejores características catalíticas es el de menor contenido de Ge, preparado empleando agua como medio de impregnación. Los catalizadores con bajos tenores de Ge son más selectivos para la formación de tolueno.

Las experiencias de reformado de $n\text{-C}_7$ a alta presión muestran que el agregado de Ge independientemente del medio usado produce una disminución de la actividad catalítica, menor producción de tolueno y formación de gases. Los catalizadores tratados en agua son más activos y selectivos a tolueno que los preparados en HCl. Los catalizadores preparados en NH_3 poseen la menor conversión.

De acuerdo a los resultados discutidos en este capítulo, la serie de catalizadores preparados en NH_3 y los catalizadores PtReGe(1, 2; H_2O , HCl) se consideran inapropiados para el reformado de naftas.



REFERENCIAS

- [1] B. Biloen, J. N. Helle, H. Verbeek, F. M. Dautzembverg, W. M. H. Sachtler, J. Catal. 63 (1980) 112.
- [2] M. Boudart, Adv. Catal. Rel. Subj. 20 (1969) 153-166.
- [3] V.A. Mazzieri, J.M. Grau, J.C. Yori, C.R. Vera, C.L. Pieck, XV Congreso Argentino de Catálisis, 2007.
- [4] V. A. Mazzieri, C. L. Pieck, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera, J. M. Grau, comunicación personal.
- [5] A. Wootsch, Z. Paál, N. Györffy, S. Ello, I. Boghian, J. Leverd and L. Pirault-Roy, J. Catal. 238 (2006) 67.
- [6] Inorganic chemistry, 2^{da} Edición, A. Shriver patkins. Langford (1994).

- [7] T. Tanaka, S. Owasara, *J. Catal.* 16 (1970) 157
- [8] T. Tanaka, S. Owasara, *J. Catal.* 16 (1970) 164.
- [9] L.S. Carvalho, C.L. Pieck, M.C. Rangel, N.S. Fígoli, C.R. Vera, J.M. Parera, *Applied Catalysis A: General* 269 (2004) 105.
- [10] R. J. Verderone, C. L. Pieck, M. R. Sad, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 21 (1986) 239.
- [11] B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, 1979, p. 184.

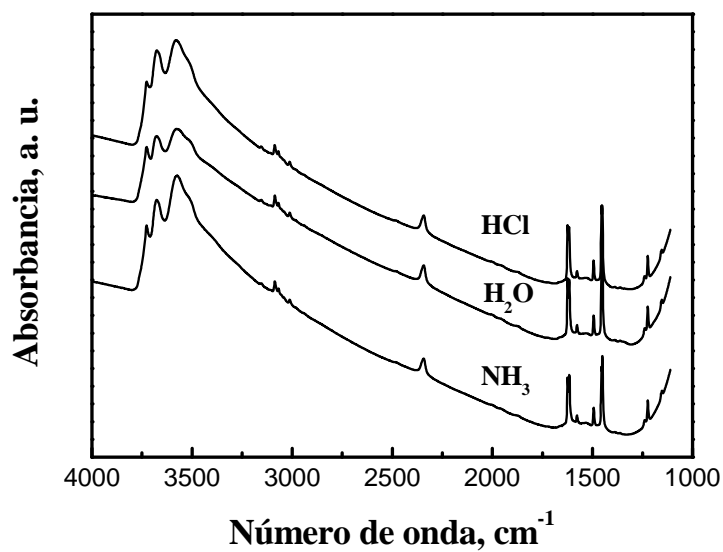
ANEXO B

Figura 1: espectros FTIR de piridina registrados a 150 °C de los catalizadores PtReGe(0.1; H₂O, HCl, NH₃).

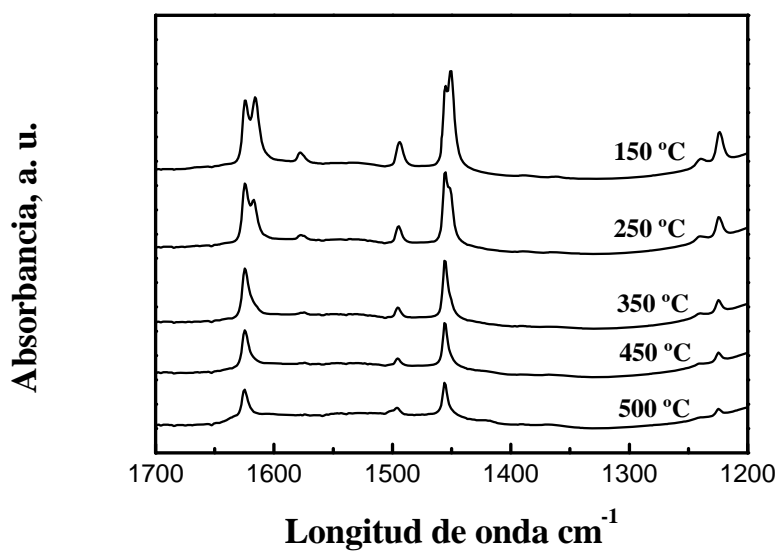


Figura 2: espectros FTIR de piridina del catalizador PtReGe(0.1; NH₃) a distintas temperaturas de termodesorción.

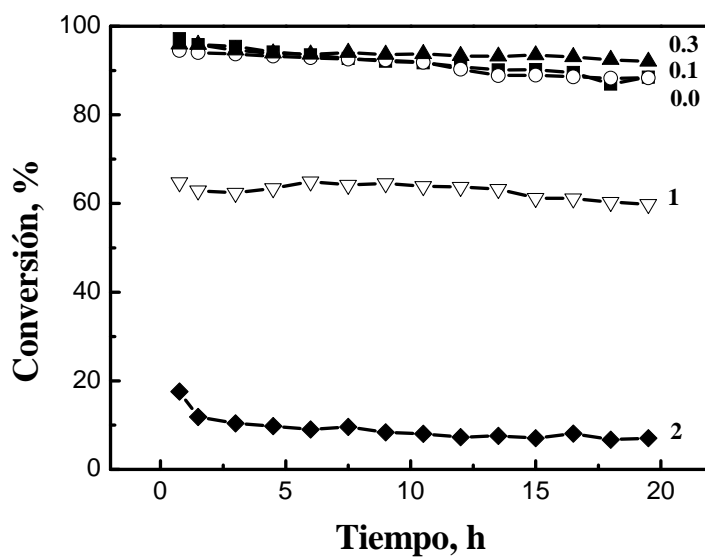


Figura 3: conversión $n\text{-C}_7$ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; H_2O).

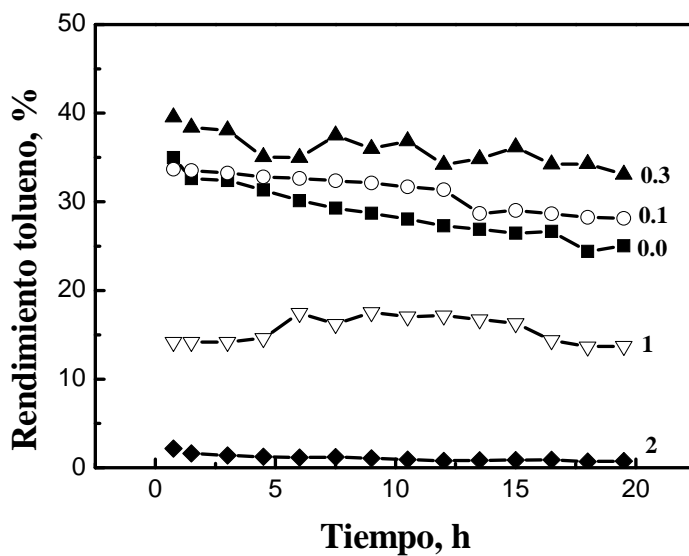


Figura 4: rendimiento a tolueno en la reacción test $n\text{-C}_7$ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; H_2O)

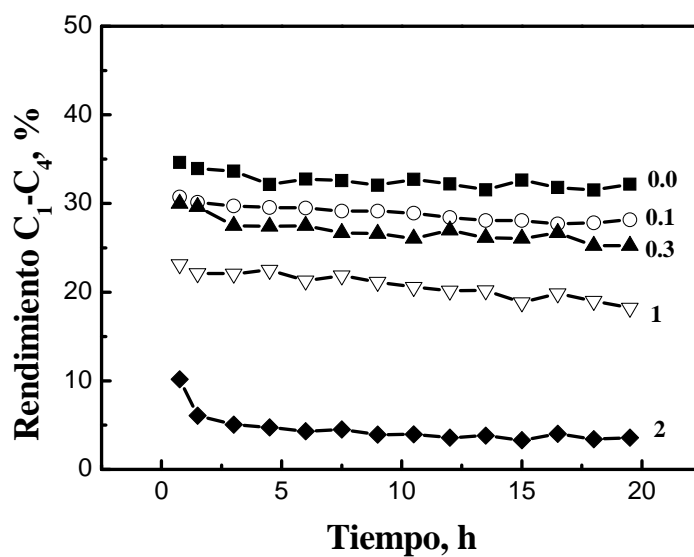


Figura 5: rendimiento a C₁-C₄ en la reacción test *n*-C₇ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; H₂O)

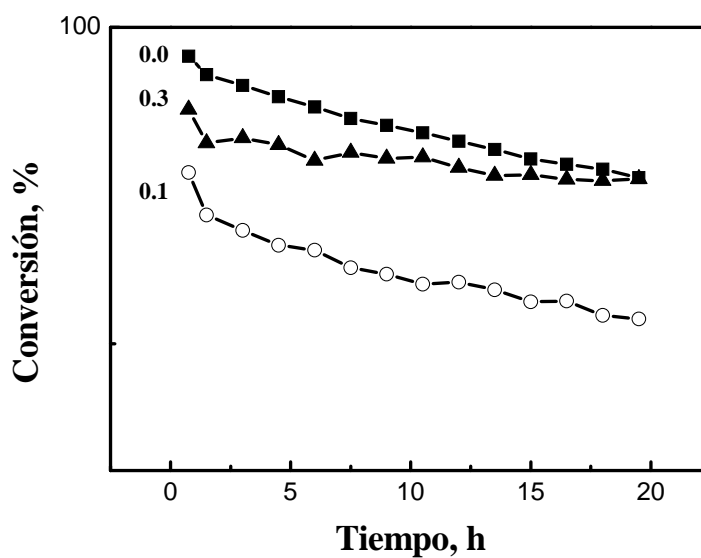


Figura 6: conversión *n*-C₇ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; HCl)

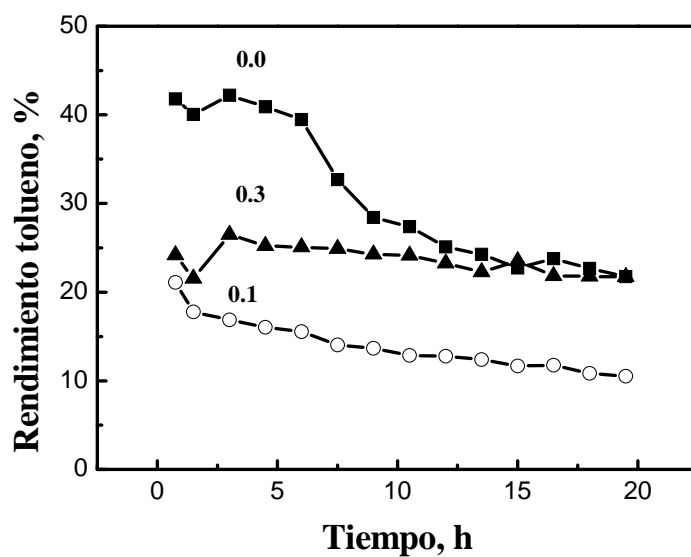


Figura 7: rendimiento a tolueno en la reacción test $n\text{-C}_7$ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; HCl)

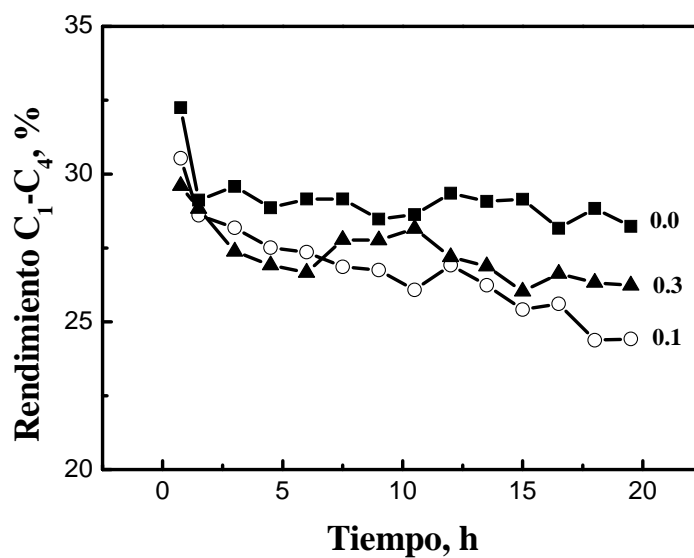


Figura 8: porcentaje de rendimiento a C₁-C₄ en la reacción test $n\text{-C}_7$ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; HCl)

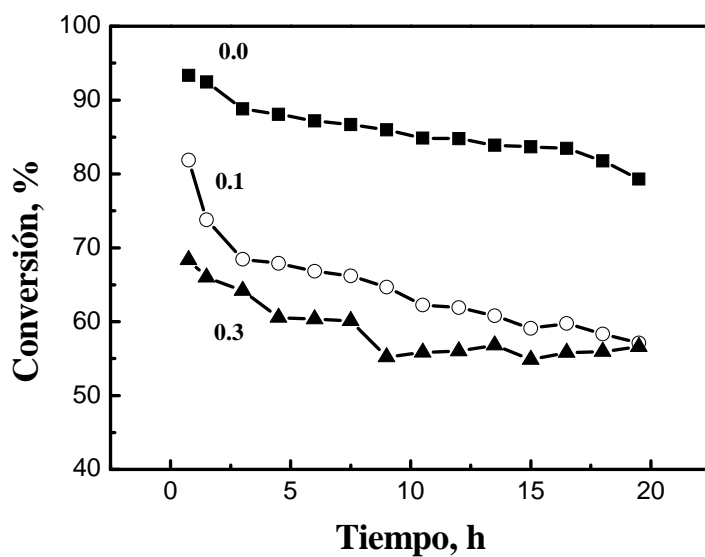


Figura 9: conversión de $n\text{-C}_7$ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; NH_3)

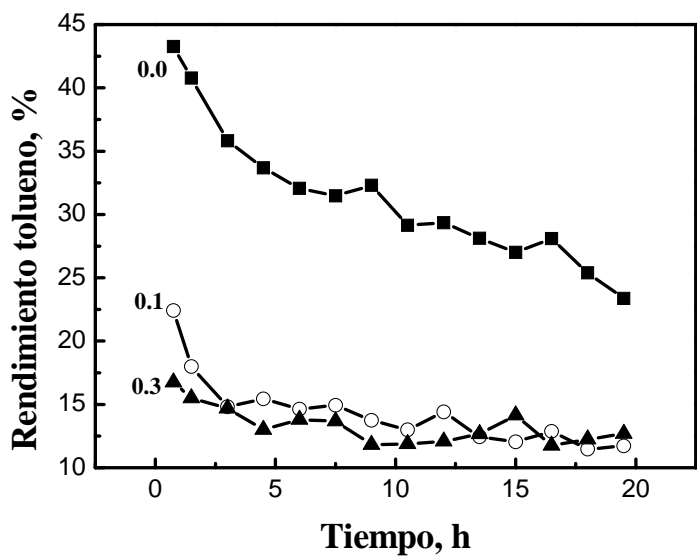


Figura 10: rendimiento a tolueno en la reacción test $n\text{-C}_7$ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; NH_3)

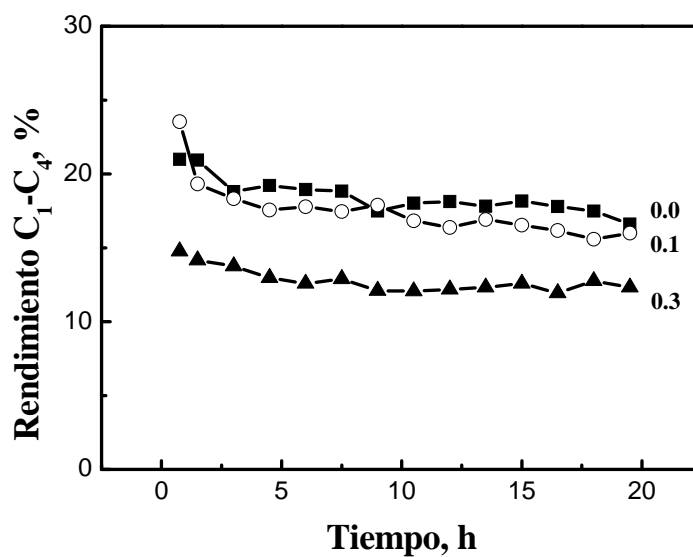


Figura 11: rendimiento a C₁-C₄ en la reacción test *n*-C₇ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; NH₃)

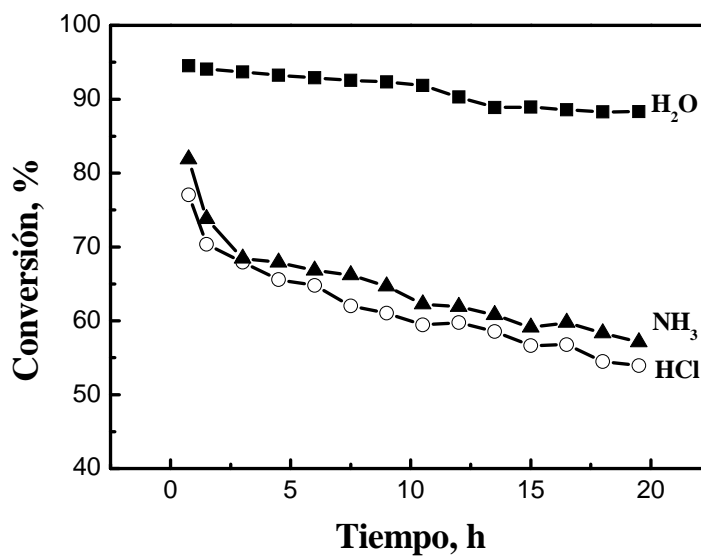


Figura 12: conversión *n*-C₇ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.1; H₂O, HCl, NH₃)

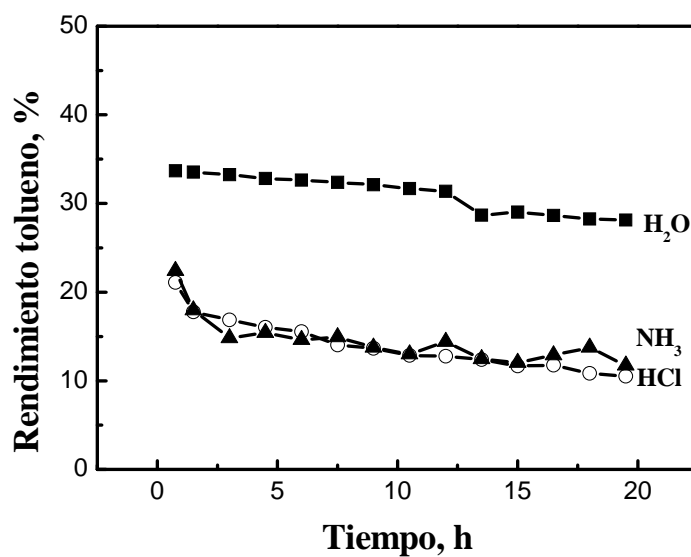


Figura 13: rendimiento a tolueno en la reacción test $n\text{-C}_7$ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.1; H₂O, HCl, NH₃)

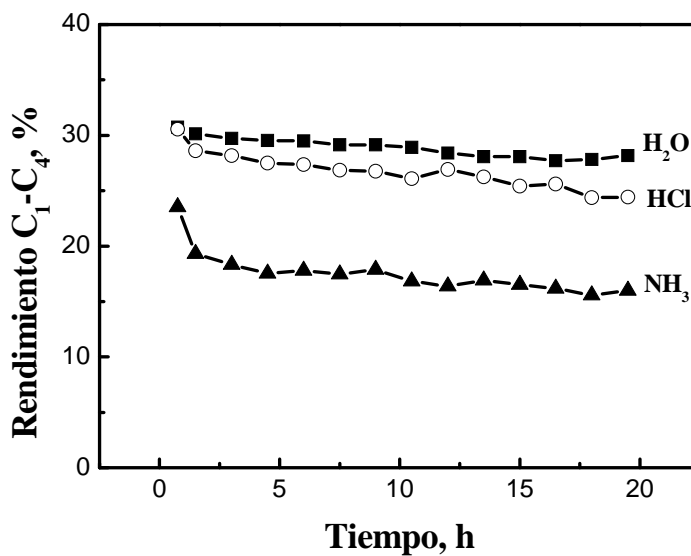


Figura 14: rendimiento a C₁-C₄ en la reacción test $n\text{-C}_7$ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.1; H₂O, HCl, NH₃)

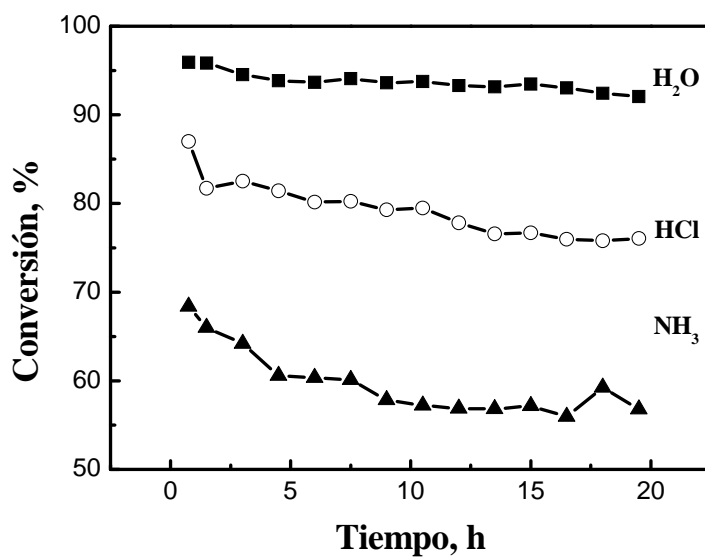


Figura 15: conversión *n*-C₇ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.3; H₂O, HCl, NH₃)

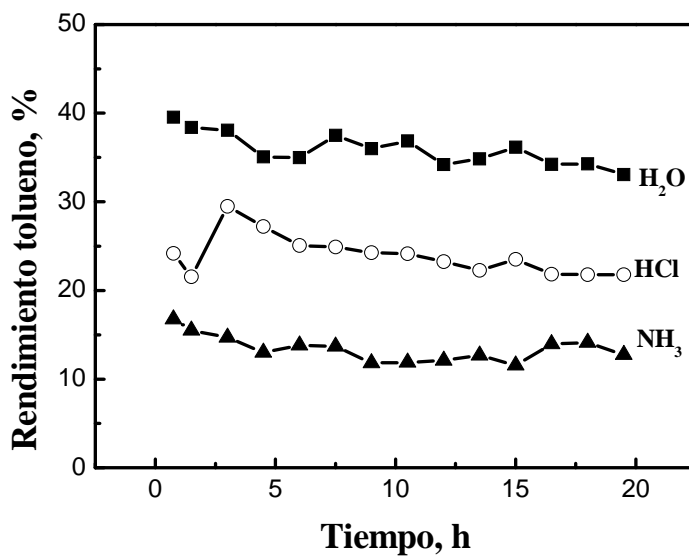


Figura 16: rendimiento a tolueno en la reacción test *n*-C₇ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.3; H₂O, HCl, NH₃)

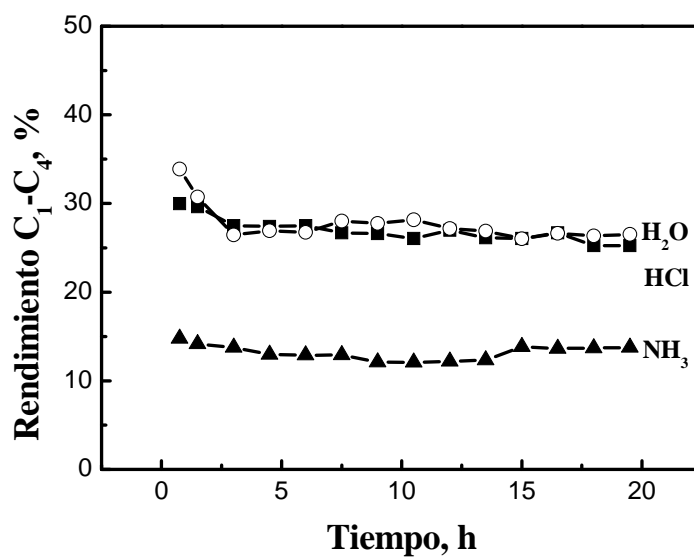


Figura 17: rendimiento a C₁-C₄ en la reacción test *n*-C₇ a 5 atm en función del tiempo; catalizadores PtReGe (0.3; H₂O, HCl, NH₃)

CAPÍTULO V

REDUCCIÓN CATALÍTICA: INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE Sn

Si en cada acción pones tu pensamiento, corregirás tu acción y educarás tu pensamiento.

OBJETIVOS

- ▶ Estudiar la influencia del Sn depositado por el método de reducción Catalítica desde los diferentes medios de impregnación.
- ▶ Estudiar la actividad y selectividad de los catalizadores PtReSn (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; H₂O, HCl)

ANÁLISIS DE RESULTADOS**DEPOSICIÓN DE Sn EN LOS DISTINTOS MEDIOS DE IMPREGNACIÓN**

En la Figura 1 se muestra el porcentaje de Sn depositado en los distintos medios de impregnación en función del porcentaje de Sn nominal. Puede verse que la cantidad de Sn depositada tanto en los catalizadores preparados en H₂O como en los preparados en HCl difiere notablemente de la cantidad teórica a depositar cuando el porcentaje nominal es superior a 0.3 %. Para valores menores o iguales a este valor no se encuentran diferencias considerables.

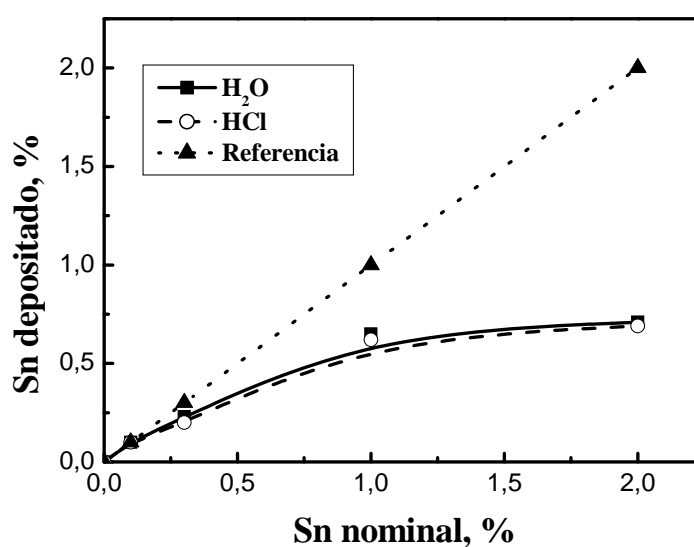


Figura 1: porcentaje de Sn depositado vs Sn nominal.

PORCENTAJE DE Cl

En la Figura 2 se encuentra el porcentaje de Cl en función del porcentaje nominal de Sn. Se observa que, tanto los catalizadores preparados en H₂O como en HCl no presentan grandes variaciones en su porcentaje de Cl con el aumento del contenido de Sn. Por otra parte, los catalizadores preparados en HCl poseen un mayor contenido de Cl que aquellos preparados en H₂O.

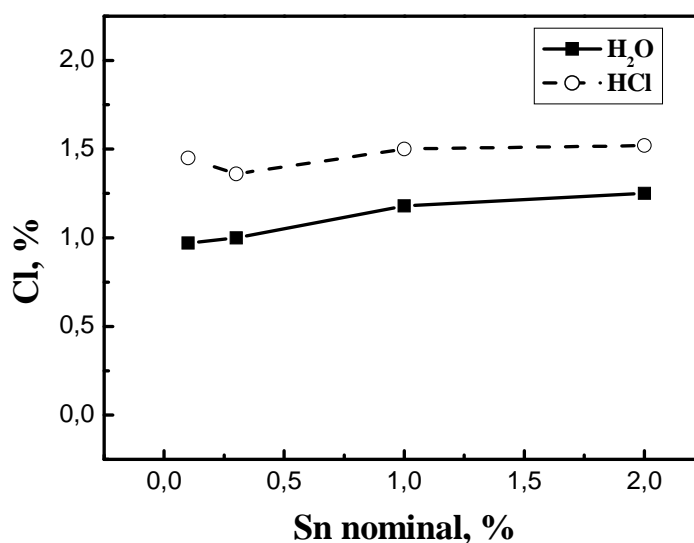


Figura 2: porcentaje de Cl en función del porcentaje de Sn nominal.

REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

El efecto del agregado de 0.1 % de Sn por medio del método de reducción catalítica, se puede analizar a partir de la Figura 3; también puede compararse la incidencia del Sn en los distintos medios de impregnación utilizados. Como se observa en la Figura 3, el perfil de TPR del catalizador PtRe(H₂O) presenta un pico a los 225 °C y una marcada zona de reducción entre 400 y 500 °C. El primer pico corresponde a la reducción de especies de óxido de Pt en débil interacción con la alúmina; y la zona de reducción presente entre 300 y 400 °C se atribuye a especies oxiclорadas de Pt en fuerte interacción con el soporte [1]. También en esta zona se produce la reducción de parte del Re en fuerte interacción con el Pt. Esto se debe a que el Pt cataliza la reducción del Re [2, 3]. La reducción del Re segregado se manifiesta entre los 400 y 500 °C.

Cuando se adiciona 0.1 % de Sn (medio de impregnación: H₂O) el primer pico se encuentra a 250 °C, y se aprecia una amplia zona de reducción comprendida entre 300 y 500 °C. Este leve corrimiento del primer pico a mayor temperatura se obtiene como consecuencia del cubrimiento de Pt por Sn. El incremento de la zona de reducción que presenta el catalizador PtReSn (0.1, H₂O) respecto al PtRe (H₂O), se debe a la reducción del Sn depositado en la proximidad del Pt y a la reducción del Sn segregado. Como reportaron Carvalho et al. [1] el Sn presenta una zona de reducción bastante amplia (150-500 °C) debido a su diferente interacción entre el óxido de Sn y la alúmina. El Sn⁺⁴ se reduce a Sn²⁺ y no a Sn⁰ debido a la fuerte interacción con el soporte [4].

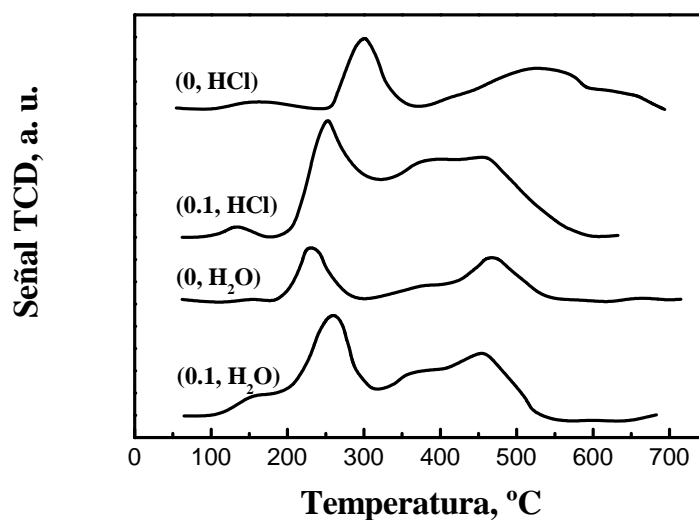


Figura 3: perfiles de TPR de los catalizadores PtReSn (0, 0.1; H₂O, HCl)

La curva de TPR del catalizador PtRe (HCl) mostrada en la Figura 3, presenta un pico de reducción alrededor de los 300 °C y una zona de reducción centrada en los 550 °C con un hombro a los 600 °C. Como se mencionó en el Capítulo III estas mayores temperaturas de reducción respecto catalizador PtRe (H₂O) se deben a la mayor cantidad de Cl que aumenta la interacción metal-soporte y retarda la reducción de las especies oxidadas de Re y Pt.

Comparando el perfil de TPR del catalizador PtRe (HCl) con el del PtReSn (0.1, HCl) es evidente el aumento de la zona de reducción media (300-500 °C) atribuible a la mayor interacción entre el Sn y el soporte. También puede decirse que existe una mayor interacción entre el Pt, Re y Sn, que se manifiesta en la ausencia de la zona de reducción a temperaturas mayores a 550 °C asignada al Re y Sn segregados. Por otra parte, el

primer pico de reducción del catalizador PtRe (HCl) se desplaza a menores temperaturas cuando se agrega Sn, según se observa en el perfil de TPR del catalizador PtReSn (0.1, HCl). Una menor interacción de la fase metálica con el soporte puede justificar dicho comportamiento.

Por último de la Figura 3 puede concluirse, que si se emplea HCl como medio de impregnación en lugar de H₂O el efecto del agregado de Sn es más notable, obteniéndose mayor interacción entre la fase metálica y menor interacción fase metal-soporte.

En la Figura 4 se muestran los perfiles de TPR de los catalizadores preparados empleando H₂O como medio de impregnación y variando la concentración de Sn, que permiten estudiar la influencia del agregado de distintas cantidades de Sn. A grandes cantidades de Sn (1 y 2%) se observa un aumento de Sn segregado, esto se infiere de la extensión de la zona de reducción hasta los 600 °C. El corrimiento del primer pico de reducción a mayores temperaturas (257 °C para el catalizador con 0.1 % y 314 °C para el catalizador con 2 % de Sn) puede atribuirse a un retardo de la reducción de los óxidos de Pt por el Sn. El crecimiento de la zona de reducción media (300-500 °C) a medida que el contenido de Sn aumenta, indica una que parte de Sn se deposita en las inmediaciones del Pt y este cataliza su reducción a menor temperatura.

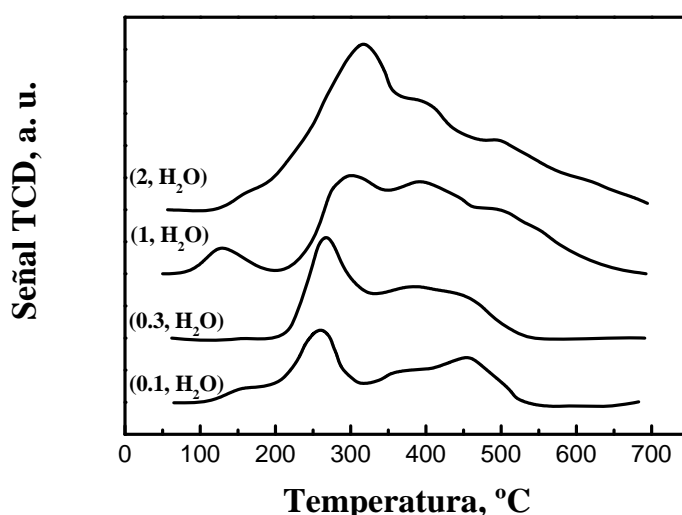


Figura 4: perfiles de TPR de los catalizadores PtReSn (0.1, 0.3, 1, 2; H₂O)

Los perfiles de TPR de la serie de catalizadores preparados empleando HCl como medio de impregnación presentan un comportamiento análogo a los catalizadores preparados en agua, los resultados se muestran en la Figura 5. En este caso, el corrimiento del primer pico de reducción a mayor temperatura también ocurre pero es menos marcado que en los catalizadores preparados en agua. El crecimiento del tamaño del primer pico se debe a la reducción simultánea de óxidos de Pt y de óxidos de Sn en fuerte interacción. También se observa que a medida que aumenta el contenido de Sn aumenta el tamaño de la zona de reducción entre 300 y 500 °C debido a la reducción de parte de los óxidos de Sn en interacción con el Pt y parte sobre el soporte.

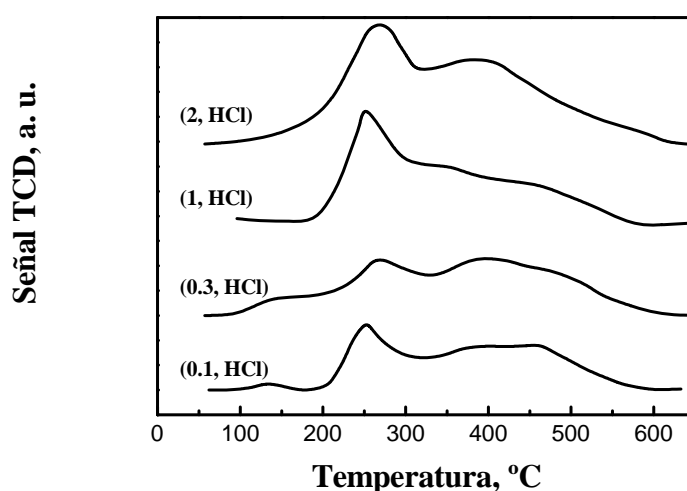


Figura 5: perfiles de TPR de los catalizadores PtReSn (0.1, 0.3, 1, 2; HCl)

HIDROGENÓLISIS DE CICLOPENTANO

Mediante la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano se evalúa la función metálica del catalizador. Se sabe que la adición de Sn destruye ensambles Pt-Re e inhibe la actividad hidrogenolítica [5, 6].

En el Capítulo III se comentó que la diferencia de actividad entre los catalizadores PtRe (H₂O) y PtRe (HCl) se debe a una menor interacción de la fase metálica con el soporte en el caso del catalizador PtRe (H₂O). Esta diferencia, produce durante la reducción, mayor o menor interacción Pt-Re.

En la Figura 6 se observa que pequeñas cantidades de Sn presente sobre la fase metálica son suficientes para destruir o disminuir el tamaño de los ensambles Pt-Re responsable de la ruptura de los enlaces C-C. Esta inhibición de la actividad hidrogenolítica ocurre empleando tanto H₂O como HCl como medio de impregnación. A altos tenores de Sn (≥ 1.0 %) la actividad de los catalizadores es casi nula debido a que el Sn bloquea casi completamente la fase activa de Pt-Re.

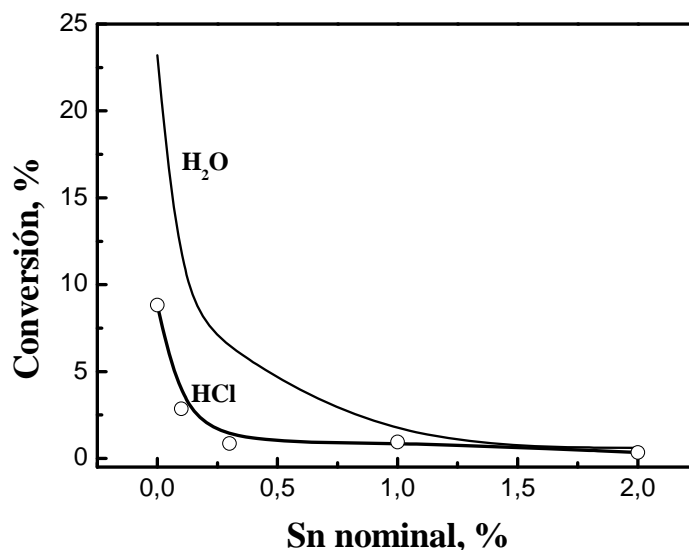


Figura 6: conversión a los 5 min de la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano empleando los catalizadores PtRe y PtReSn (0,0, 0,1, 0,3, 1, 2; H₂O, HCl)

DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO

Esta reacción es catalizada sólo por la función metálica y la velocidad de reacción es proporcional al número de átomos activos en la superficie dado que es una reacción no demandante. En la Figura 7, donde se presenta la conversión de ciclohexano en función del porcentaje nominal de Sn agregado en diferentes medios de impregnación, se hace evidente que la actividad catalítica de la función metálica en la deshidrogenación de ciclohexano disminuye con el aumento del contenido de Sn. El Sn no presenta actividad deshidrogenante en las condiciones de reacción usadas.

Puede observarse en la Figura 7 que a bajos contenidos de Sn se produce una disminución de la conversión casi lineal con el agregado de Sn, siendo los catalizadores

preparados en HCl los más afectados. A mayores porcentajes de Sn (> 0.3) la caída de la actividad no es lineal en los catalizadores preparados en HCl, esto puede deberse a que parte del Sn se deposita preferentemente sobre la fase metálica activa. Además, debe considerarse que la actividad es casi nula en los catalizadores con 1.0 y 2.0 % de Sn, debido a un efecto geométrico o electrónico. El efecto geométrico considera el bloqueo de los átomos activos de Pt por el Sn, impidiendo de esta manera la adsorción del reactivo y por ende la reacción. El efecto electrónico tiene en cuenta la modificación de la estructura electrónica del Pt por el Sn depositado en sus inmediaciones. Estudios de Carvalho et al. [1] establecieron que es más importante el efecto electrónico que el geométrico.

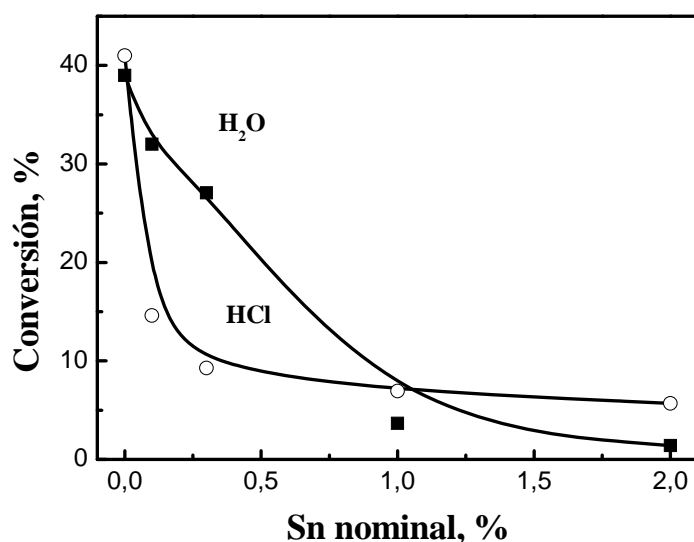


Figura 7: porcentaje de conversión promedio de ciclohexano en función de porcentaje nominal de Sn para los catalizadores preparados en H₂O y HCl.

QUIMISORCIÓN DE CO

Primeramente se determinó la capacidad de quimisorción de la alúmina y de los catalizadores monometálicos de Sn y Re, y se comprobó experimentalmente que la alúmina y los catalizadores monometálicos de Re y Sn no quimisorben CO. Por lo tanto, los valores de la Figura 8 sólo se deben a la quimisorción de CO sobre el Pt.

Se observa, en la Figura 8, que a medida que aumenta la concentración de Sn disminuye la capacidad de quimisorber CO de los catalizadores independientemente del medio de impregnación usado. Los catalizadores preparados en HCl son menos afectados que los preparados en H₂O. Estudios previos de catalizadores trimetálicos de PtReSn/Al₂O₃ preparados por el tradicional método de coimpregnación mostraron una disminución lineal de la capacidad de quimisorción de CO con el contenido de Sn [7]. La Figura 8 muestra claramente que la evolución no es lineal. Esto puede justificarse considerando que el método de reducción catalítica permite una deposición selectiva del Sn sobre la fase metálica activa que disminuye dramáticamente la actividad con pequeños agregados de Sn.

Nota: los resultados de quimisorción de CO se corroboraron mediante quimisorción dinámica de H₂ (resultados no mostrados).

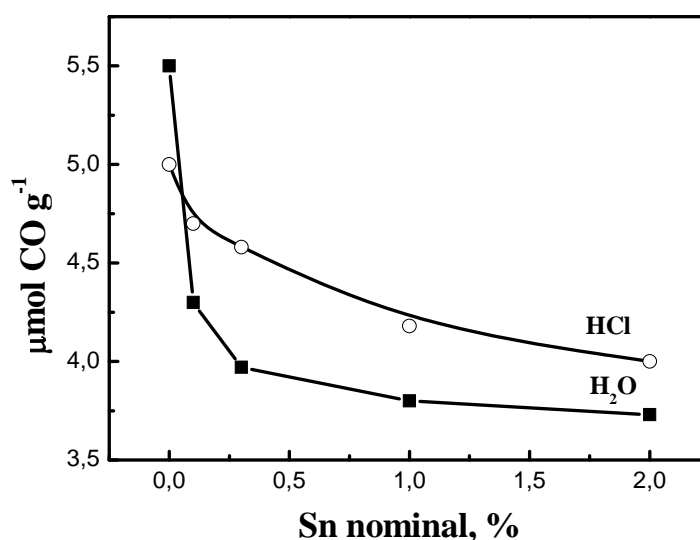


Figura 8: resultados de quimisorción de CO, $\mu\text{mol CO g cat}^{-1}$ vs porcentaje de Sn nominal. Catalizadores PtReSn (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; H₂O, HCl).

La Figura 9 presenta la variación de la capacidad de quimisorción en función de la actividad (conversión de ciclohexano) de las dos series de catalizadores estudiados. Se observa que si bien a medida que aumenta la capacidad de quimisorber CO aumenta la conversión de CH no hay una relación lineal similar a la encontrada por Mazzieri et al. [7]. A mayor interacción entre los metales, se espera que la influencia del Sn sobre la estructura electrónica del Pt sea mayor. Por lo tanto, la quimisorción de CO y la

reacción de deshidrogenación de ciclohexano son afectadas de diferente forma. Esto está de acuerdo con lo señalado anteriormente, es decir, que la modificación de la estructura electrónica del Pt por el Sn es más importante que su efecto geométrico.

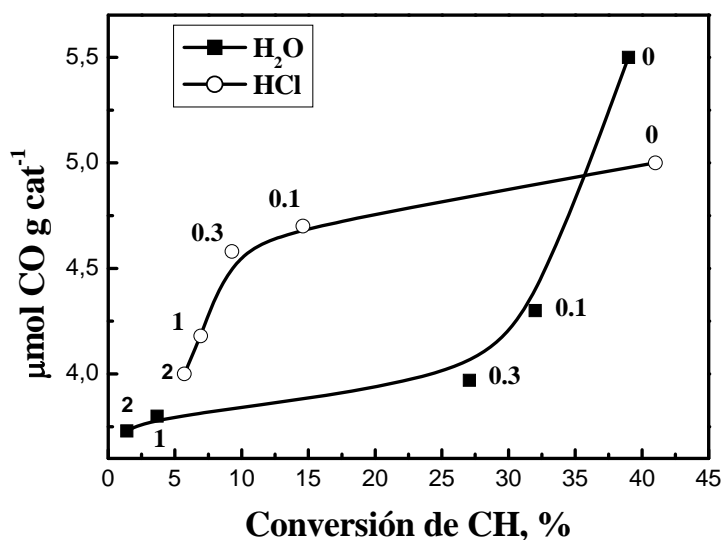


Figura 9: $\mu\text{moles de CO g cat}^{-1}$ quimisorbidos en función de porcentaje de conversión de ciclohexano para los catalizadores PtReSn (0.0, 0.1, 0.3, 1; H₂O, HCl)

ISOMERIZACIÓN DE 3,3-DIMETIL-1-BUTENO

La Figura 10 muestra la variación de la conversión de 3,3-dimetil-1-buteno en función del porcentaje nominal de Sn de las dos series de catalizadores estudiados. La reacción de isomerización de 3,3-dimetil-1-buteno es utilizada para determinar los sitios ácidos de Brønsted de los catalizadores. Se puede observar en la Figura 10 una disminución marcada de los sitios ácidos de Brønsted con la adición de Sn. Para porcentajes de Sn mayores a 1% la cantidad de Sn no produce gran variación en el número de sitios de Brønsted, probablemente a causa de la deposición de Sn sobre partículas de Sn aisladas conformando aglomeraciones de Sn.

De acuerdo a los resultados presentados en la Figura 10 los catalizadores preparados en HCl y con el mínimo porcentaje nominal de Sn tienen una mayor actividad en la isomerización de 33DM1B que los preparados en agua, y

consecuentemente una mayor acidez Brønsted. Esto puede asociarse a la mayor presencia de especies cloradas en la superficie de la alúmina [8], estas especies poseen un efecto inductivo sobre los grupos funcionales oxigenados.

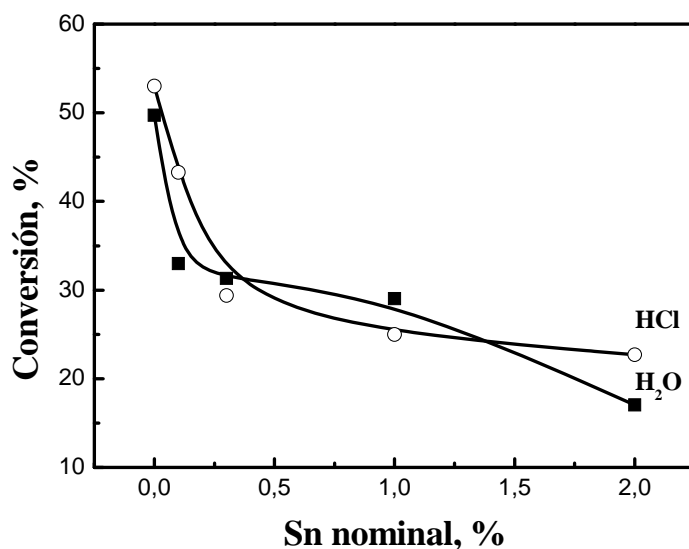


Figura 10: conversión promedio de 33DM1B para los catalizadores PtReSn (0, 0.1, 0.3, 1, 2; H₂O, HCl)

DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE PIRIDINA

Los perfiles de TPD de piridina de la Figura 11 muestran el efecto del agregado de una pequeña cantidad de Sn (0.1%) por el método de reducción catalítica en los distintos medios de impregnación. La localización de los picos en los perfiles de TPD indica la fuerza de los sitios ácidos, los sitios ácidos más fuertes desorben la base a mayores temperaturas. En el caso del catalizador PtRe (HCl) se presenta un pico alrededor de los 200 °C con un hombro que se extiende desde los 250 a los 300 °C. El perfil del catalizador PtReSn (0.1; HCl) sólo exhibe una zona de desorción 150-270 °C; esto muestra que el agregado de Sn empleando HCl como medio de impregnación disminuye la acidez total y en particular los sitios ácidos fuertes. Comparando los perfiles de TPD de los catalizadores PtRe (H₂O) y PtReSn (0.1; H₂O), mostrados en la Figura 11, puede notarse la disminución de la acidez total con el agregado de Sn;

reflejada en la menor área bajo la curva de TPD del catalizador PtReSn (0.1; H₂O) respecto al catalizador PtRe (H₂O). Este comportamiento, en ambos medios, está de acuerdo al carácter básico de los óxidos de Sn que producen un envenenamiento de los sitios ácidos [9, 10].

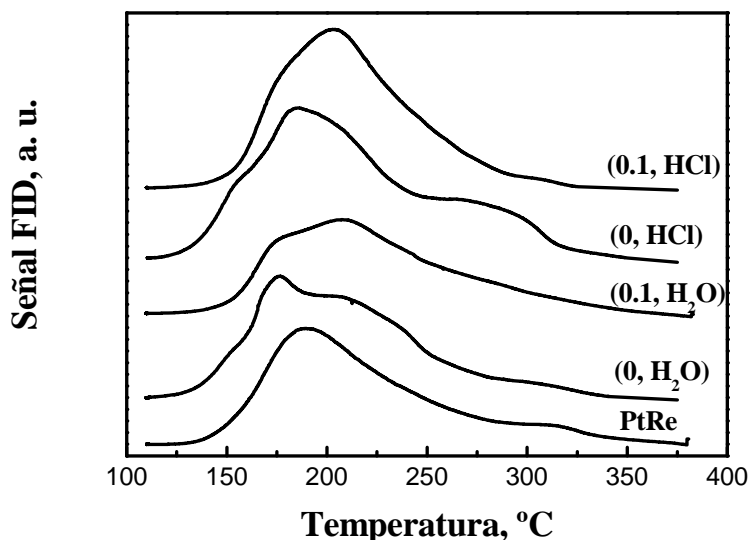


Figura 11: perfiles de TPD de los catalizadores PtRe, PtReSn (0.0, 0.1; H₂O, HCl)

La Figura 12 presenta los valores de las áreas debajo de las curvas de los TPD de piridina. Se observa que a medida que el contenido de Sn aumenta, la acidez total de los catalizadores disminuye. Esta tendencia se observa tanto en la serie de catalizadores preparados en H₂O como en los preparados en HCl, si bien estos últimos poseen una mayor acidez.

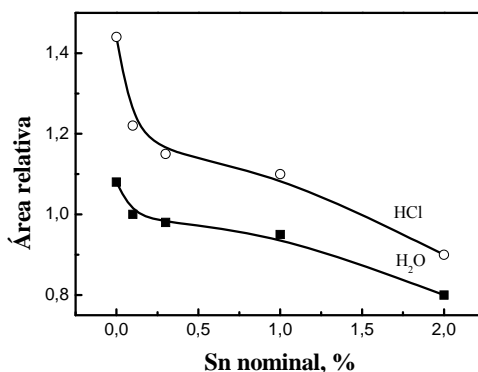


Figura 12: área bajo la curva de TPD de los catalizadores PtReSn (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; H₂O, HCl) relativas al área bajo la curva de TPD del catalizador PtRe (base)

En las Figuras 13 y 14 se muestran los perfiles de TPD de los catalizadores PtReSn (0.1, 0.3, 1, 2; H₂O) y PtReSn (0.1, 0.3, 1, 2; HCl) respectivamente. Se puede apreciar un leve desplazamiento de los picos de desorción hacia menores temperaturas a medida que se aumenta el porcentaje de Sn a depositar. Esto indica una ligera disminución en la fuerza de los sitios ácidos, además de la disminución de la acidez total. Dicho comportamiento se manifiesta en ambos medios de impregnación.

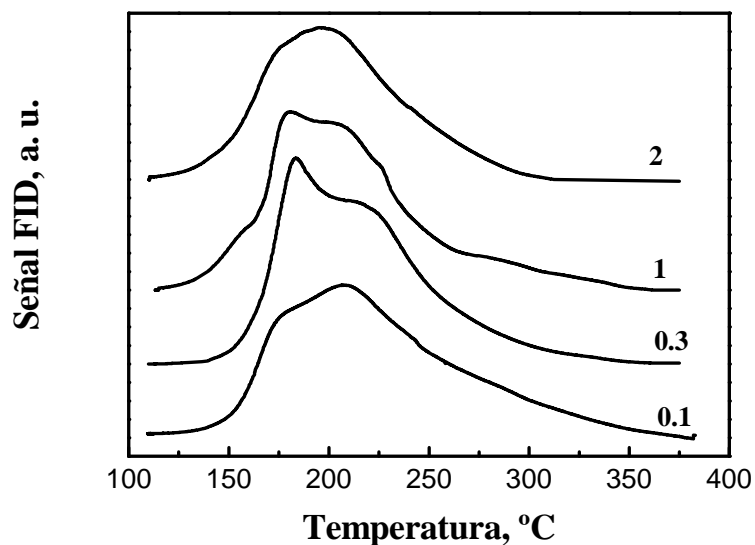


Figura 13: perfiles de TPD de los catalizadores PtReSn (0.1, 0.3, 1, 2; H₂O)

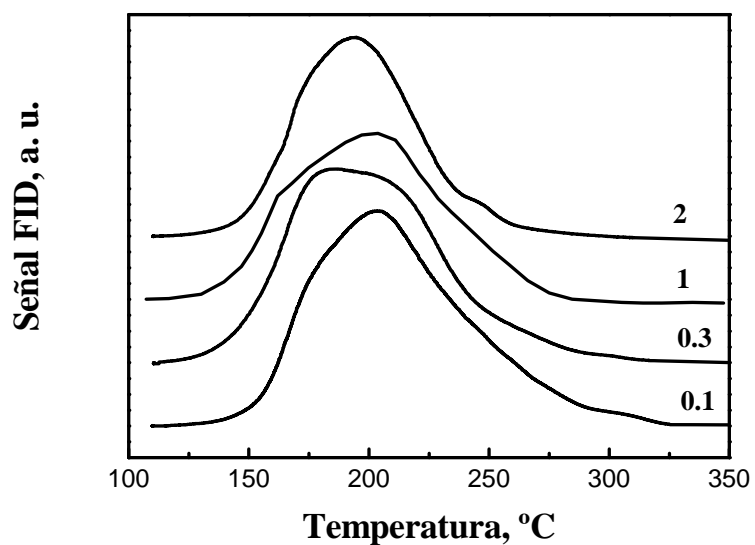


Figura 14: perfiles de TPD de los catalizadores PtReSn (0.1, 0.3, 1, 2; HCl)

La Figura 15 muestra el pH de los distintos medios de impregnación, en función del porcentaje de Sn nominal. La disminución de la acidez total, en el caso de los catalizadores PtReSn (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; HCl) es independiente del pH de la solución de impregnación que se mantiene prácticamente constante en un valor de 2, como se muestra en la Figura 15. Para la serie de catalizadores preparados en H₂O, la acidez total se reduce a medida que el pH disminuye, como consecuencia de la mayor cantidad de SnCl₂ (preparada en medio ácido) agregada. Puede concluirse que, en la acidez de los catalizadores el carácter básico del Sn y el bloqueo de los sitios ácidos provocado por el Sn tiene mayor incidencia que el pH de la solución de impregnación.

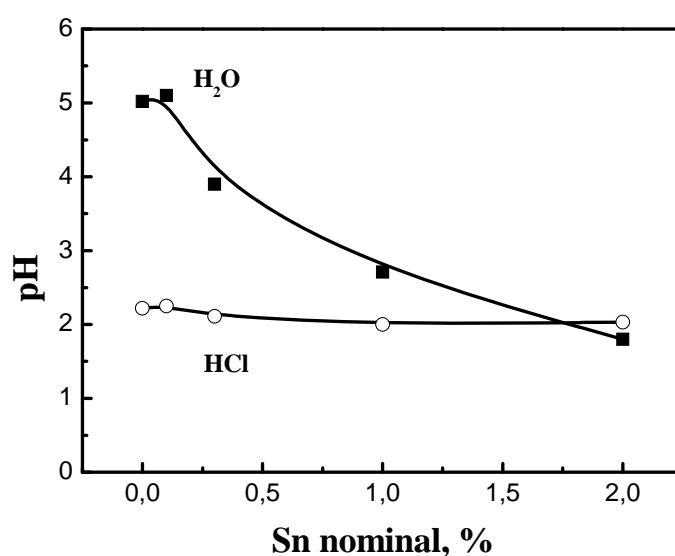


Figura 15: pH de la solución de impregnación de los catalizadores PtReSn (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; H₂O, HCl)

ISOMERIZACIÓN DE *n*-C₅

Como se mencionó en capítulos anteriores la isomerización de *n*-parafinas ocurre según un mecanismo bifuncional metal-ácido [11] controlado por una etapa elemental que tiene lugar en la función ácida del catalizador [12]. Por lo tanto, puede considerarse a la formación de *i*-C₅ como una medida indirecta de la función ácida.

En la Figura 16 se muestra la evolución de la conversión de *n*-C₅ en función del tiempo para los catalizadores PtReSn (0.1, 0.3, 1, 2; H₂O). Se observa que a medida que

la cantidad de Sn depositada se incrementa la actividad del catalizador disminuye, siendo notable la baja actividad del catalizador con alto porcentaje de Sn. Además, se observa una rápida desactivación para los porcentajes de Sn ≤ 0.3 debida a la acumulación progresiva de coque. Los catalizadores con 1 y 2 % de Sn sufren menor desactivación probablemente debido a que producen pocos precursores deshidrogenados ya que la función metálica es poco activa como se señaló en este capítulo. Además, el soporte no posee suficiente fuerza ácida para polimerizar los precursores de coque.

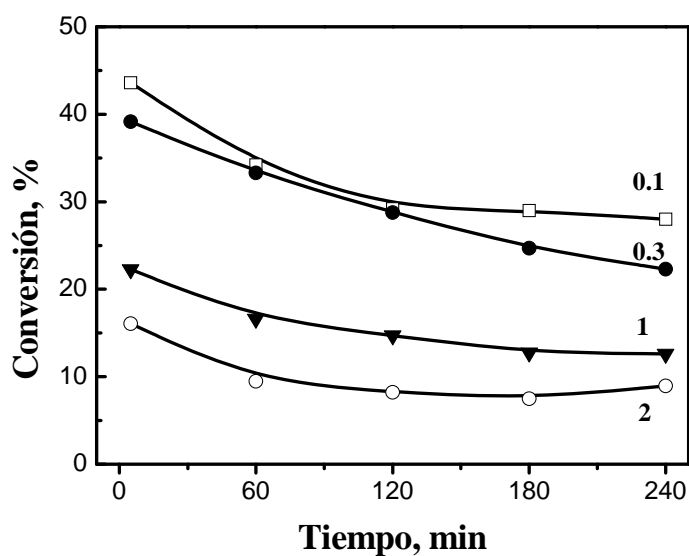


Figura 16: conversión de $n\text{-C}_5$ en función del tiempo para los catalizadores PtReSn (0.1, 0.3, 1, 2; H_2O)

Los resultados de conversión de $n\text{-C}_5$ en función del tiempo empleando los catalizadores PtReSn (0.1, 0.3, 1, 2; HCl) se presentan en la Figura 17. Pueden observarse tendencias similares a las encontradas en los catalizadores preparados en agua, es decir, a medida que aumenta el porcentaje de Sn disminuye la actividad y los catalizadores con menor porcentaje de Sn sufren mayor desactivación.

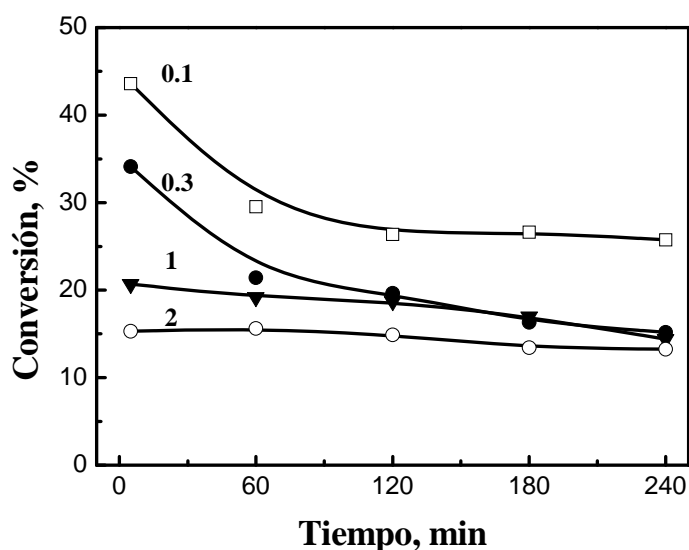


Figura 17: conversión de $n\text{-C}_5$ en función del tiempo para los catalizadores PtReSn (0.1, 0.3, 1, 2; HCl)

La Tabla I muestra la selectividad a: $i\text{-C}_5$, C_1 y $C_1\text{-C}_4$ obtenidos a los 5 y 240 min de reacción de isomerización de $n\text{-C}_5$ empleando los catalizadores PtReSn (0.0, 0.1, 0.3, 1, 2; H_2O , HCl). Se observa que la selectividad a $i\text{-C}_5$ pasa por un máximo con el porcentaje de Sn. El catalizador PtReSn (0.1; H_2O) posee mayor selectividad a $i\text{-C}_5$ que el catalizador PtRe (H_2O). Al agregar más Sn, la selectividad disminuye. Un fenómeno similar ocurre con los catalizadores preparados en HCl, encontrándose el máximo de selectividad a $i\text{-C}_5$ en el catalizador con PtReSn (0.3; HCl). Esto puede explicarse considerando las reacciones de isomerización y de craqueo, responsable de la formación de gases ($C_1\text{-C}_4$). Ambas reacciones son bifuncionales metal-ácido siendo la etapa controlante la función ácida. Sin embargo, la reacción de craqueo necesita de sitios de mayor fuerza ácida que la reacción de isomerización [13, 14]. A medida que aumenta el porcentaje de Sn se produce una disminución de la cantidad total de sitios ácidos y una desaparición de los sitios de fuerte acidez. Por lo tanto, las reacciones de craqueo que requieren sitios ácidos fuertes disminuyen (como se puede observar en la Tabla I, $C_1\text{-C}_4$) mientras que se favorecen la reacción de isomerización que requiere sitios de menor acidez.

La variación de la selectividad a metano con el porcentaje de Sn esta de acuerdo con los resultados reportados en hidrogenólisis de ciclopentano, es decir a medida que

aumenta el contenido de Sn los sitios o ensambles de Pt-Re capaces de producir la hidrogenólisis son destruidos por el Sn. A mayor contenido de Sn menor actividad hidrogenolítica.

Tabla I: porcentaje de selectividad a *i*-C₅, C₁ y C₁-C₄ a los 5 y 240 min de reacción de isomerización de *n*-C₅, según el medio de impregnación y porcentaje de Sn de la serie de catalizadores preparados.

Sn nominal (%)	Tiempo (min)	Selectividad, %					
		<i>i</i> -C ₅		C ₁		C ₁ -C ₄	
		H ₂ O	HCl	H ₂ O	HCl	H ₂ O	HCl
0.0	5	48.6	35.2	2.4	1.4	36.4	22.7
	240	46.5	42.6	3.5	0.6	30.1	22.4
0.1	5	64.8	53.9	2.0	2.1	4.0	4.1
	240	56.4	42.8	2.1	1.9	3.6	3.2
0.3	5	55.8	66.5	1.4	1.2	4.7	4.0
	240	54.3	61.9	1.1	1.1	3.6	3.5
1	5	48.9	55.6	0.7	0.8	3.4	3.7
	240	33.7	47.4	0.7	0.7	1.7	3.7
2	5	46.1	44.3	0.4	0.6	1.1	2.4
	240	31.7	46.5	0.3	0.5	1.0	2.0

OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

La disminución de la actividad de los catalizadores durante el transcurso de la reacción de isomerización de *n*-C₅ puede atribuirse a la formación progresiva de coque. El análisis de la cantidad de depósito carbonoso de los catalizadores de reformado de naftas puede realizarse mediante oxidación a temperatura programada (TPO). Los resultados de TPO muestran que a mayor porcentaje de Sn depositado el porcentaje de carbón es menor, como puede observarse en la Tabla II. Esto justifica la rápida desactivación de los catalizadores PtRe (base) y PtReSn (0.0, 0.1, 0.3; H₂O, HCl) con respecto a los catalizadores PtReSn (1, 2; H₂O, HCl). Este efecto es más notable en los catalizadores preparados en HCl. Los resultados corroboran que la adición de Sn destruye los ensambles Pt-Re necesarios para producir los precursores de coque [15, 16].

Tabla II: porcentaje de carbón determinado mediante TPO, luego de 240 min de reacción de isomerización de *n*-C₅.

Catalizador	% de Carbón
PtRe (base)	0.25
PtReSn (0.0, H ₂ O)	0.11
PtReSn (0.3, H ₂ O)	0.08
PtReSn (1, H ₂ O)	0.05
PtReSn (0.0, HCl)	0.18
PtReSn (0.3, HCl)	0.084
PtReSn (1, HCl)	0.02

Con el objeto de analizar la naturaleza del coque depositado se muestran los perfiles de TPO de los catalizadores PtRe y PtReSn (0.0, 0.3, 1; H₂O, HCl) en la Figura 18. Según las condiciones de análisis (concentración de oxígeno, caudal, velocidad de calentamiento) y la cantidad de coque depositado; mediante TPO es posible diferenciar el carbono depositado sobre el metal del depositado sobre el soporte [17, 18, 19]. En efecto, se pueden observar dos picos de oxidación: el primero a baja temperatura (250-300°C) correspondiente al coque depositado sobre la función metálica, el segundo alrededor 500-550°C corresponde al carbono depositado sobre la función ácida. La asignación de los picos se confirmó por TPO de catalizadores monofuncionales (Al₂O₃ y Pt/SiO₂) [20] y por la oxidación de coroneno en catalizadores bifuncionales [21]. La comparación del oxígeno consumido y el dióxido de carbono producido permiten determinar la relación H/C del coque depositado. Barbier [21] reportó que la relación H/C del carbono depositado sobre el metal es cercano a 1 mientras que sobre la función ácida varía entre 0.3 y 0.5. El coque depositado varía con el tiempo de operación, tornándose más polimerizado y más grafitico (menor relación H/C) a medida que transcurre el tiempo de operación, este fenómeno hace que el coque se quemara a mayor temperatura [21, 22].

Se puede observar en la Figura 18 que el catalizador base posee un pequeño pico de quemado alrededor de 120 °C que puede atribuirse a hidrocarburos adsorbidos y no a la combustión de coque. En este caso debido al poco tiempo de reacción el coque depositado es poco polimerizado y quema a menor temperatura. Además, se observa que el coque depositado sobre el metal (200-300 °C) es pequeño en relación al coque depositado sobre la función ácida (300-420 °C). A medida que aumenta el contenido de Sn el área bajo la curva de TPO disminuye indicando una disminución de la cantidad de coque depositado. La señal de combustión correspondiente al coque depositado sobre la

función metálica es casi nula. Esto se debe a que la deposición de coque sobre el metal requiere de ensambles determinados de átomos que son destruidos por el Sn.

La deposición de coque es un fenómeno complejo donde el metal por un lado crea los precursores de coque (por deshidrogenación) y por el otro lado los destruye (por hidrogenólisis.) El coque se estabiliza por medio de un mecanismo de spillover inverso. La función ácida interviene en la formación y estabilización del coque dado que las reacciones de polimerización son promovidas por sitios ácidos del catalizador. Considerando que el porcentaje de carbón disminuye con el agregado de Sn al igual que la acidez Brønsted y la deshidrogenación, puede afirmarse que la deposición de coque está principalmente relacionada a la acidez Brønsted y a la menor formación de precursores de coque de la función metálica.

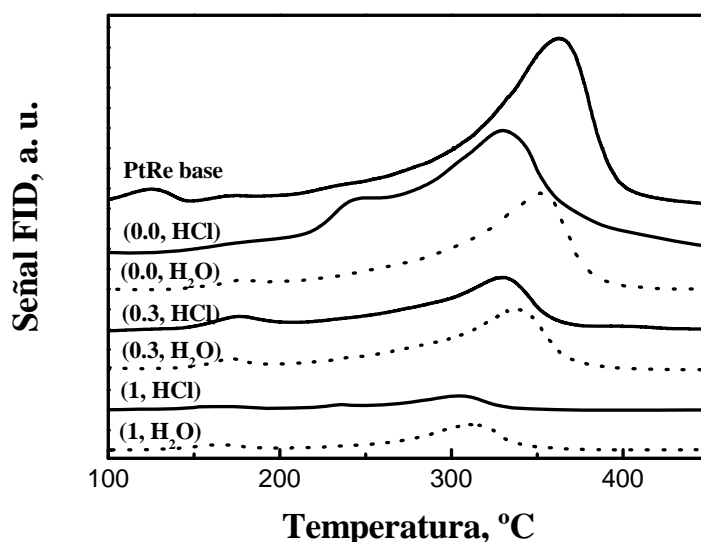


Figura 18: perfiles de TPO de los catalizadores PtRe (base) y PtReSn (0.0, 0.3, 1; H₂O, HCl) luego de la reacción de isomerización de *n*-C₅.

REACCIÓN *n*-C₇ A 5 ATM

Esta reacción permite analizar las funciones ácida y metálica del catalizador debido a que se lleva a cabo según un mecanismo bifuncional [23-26], además es una reacción típica que ocurre en los reactores de reformado de naftas.

Dada la importancia de la producción de tolueno en la industria petroquímica es deseable una alta selectividad y estabilidad a este producto. Por otra parte se busca minimizar la formación de C₁ a C₄ que son gases de poco valor comercial.

En la Tabla III se presentan los valores de conversión de *n*-C₇ y rendimiento a tolueno, isómeros de C₇, C₁ y C₁-C₄ a las 6 y 20 h de reacción para los catalizadores PtRe (H₂O) y PtRe (HCl) previamente sulfurados y de los catalizadores PtReSn (0.1, 0.3, 1, 2; H₂O, HCl). Se puede observar que para cada serie de catalizadores que la conversión del catalizador trimetálico con baja carga de Sn (≤ 0.3 %) es mayor que la del correspondiente catalizador sulfurado. Además, dada la menor pérdida de actividad se puede asegurar que los catalizadores trimetálicos son más estables que los sulfurados. A altas cargas de Sn, la disminución de la acidez y de la capacidad de deshidrogenación de la función metálica hace que estos catalizadores sean menos activos a excepción del catalizador PtReSn (1; H₂O).

Tabla III: porcentajes de conversión y rendimiento a tolueno, *i*-C₇, C₁, C₁-C₄ a las 6 y 20 h de reacción de *n*-C₇ para los catalizadores estudiados.

Catalizador	Tiempo, (h)	Conversión, (%)	Rendimiento, (%)			
			Tolueno	<i>i</i> -C ₇	C ₁ -C ₄	C ₁
PtRe(H₂O) sulfurado	6	93.6	30.1	6.2	32.8	1.0
	20	88.5	25.1	7.2	32.2	1.0
PtReSn(0.1; H₂O)	6	95.3	37.6	8.5	28.9	1.7
	20	93.7	37.4	8.8	28.7	1.4
PtReSn(0.3; H₂O)	6	95.5	39.7	6.3	33.2	1.9
	20	94.8	34.1	7.4	31.6	1.2
PtReSn(1; H₂O)	6	97.9	35.8	5.2	36.3	1.1
	20	96.5	32.8	5.6	34.7	0.9
PtReSn(2; H₂O)	6	85.4	21.4	11	26.7	0.6
	20	83	19.9	10.5	26.8	0.6
PtRe(HCl) sulfurado	6	87.4	39.5	6.5	34.0	0.7
	20	76.3	21.7	6.4	28.2	0.9
PtReSn(0.1; HCl)	6	93.2	23.1	7.1	39.6	0.9
	20	88.9	19.9	7.7	37.9	0.8
PtReSn(0.3; HCl)	6	97.9	33.8	6.2	36.9	1.1
	20	96.5	31.4	7.6	34.7	0.9
PtReSn(1; HCl)	6	81.1	18.3	9.2	29.6	0.6
	20	75.1	16	9.1	27.6	0.6
PtReSn(2; HCl)	6	74	14.1	9.1	28.6	0.5
	20	66.7	12.1	8.7	26.5	0.5

La Tabla III muestra también que la sulfuración fue efectiva para inhibir la actividad hidrogenolítica del ensamble Pt-Re dado que el catalizador PtRe (base) sin sulfurar tiene un rendimiento a metano de 11.9 y 10.6 % a las 6 y 20 horas de operación respectivamente. El agregado de Sn produce un efecto similar al S y su efecto es mayor a medida que el porcentaje de Sn aumenta. Además, se puede observar en la Tabla III que los catalizadores preparados en HCl producen menos metano que los catalizadores preparados en agua. Los resultados de hidrogenólisis están de acuerdo con los valores mostrados en la Figura 6 de este capítulo que indican una actividad hidrogenolítica menor de los catalizadores preparados en HCl.

La formación de gases C_1 - C_4 está directamente relacionada a la acidez de los catalizadores debido a que la reacción de craqueo sigue un mecanismo bifuncional controlado por la función ácida del catalizador. Previamente se mencionó que a medida que aumenta el contenido de Sn, en ambas series de catalizadores, la acidez total disminuye y a su vez se eliminan los sitios de mayor acidez, debido al carácter básico de los óxidos de Sn. Los resultados de rendimiento a C_1 - C_4 están de acuerdo con esta tendencia, es decir, a medida que aumenta el tenor de Sn disminuye la formación de gases para cada serie. La única excepción es el catalizador con 1 % de Sn preparado en agua.

Por último el rendimiento a tolueno pasa por un máximo con el agregado de Sn, obteniéndose el valor máximo para 0.3 % de Sn en ambas series de catalizadores. Esto se explica considerando que la reacción de deshidrociclización al igual que la de craqueo es bifuncional siendo la etapa limitante la ciclización sobre la función ácida. La principal diferencia entre la reacción de craqueo y la deshidrociclización es que la última reacción requiere sitios de menor fuerza ácida. Por lo tanto, a medida que aumenta el contenido de Sn, la distribución de sitios ácidos del catalizador es desplazada hacia los sitios de menor fuerza ácida que favorecen la reacción de deshidrociclización y desfavorecen el craqueo.

CONCLUSIONES

Respecto a la influencia del agregado de Sn mediante el método de reducción catalítica, empleando H_2O y HCl (0.2 M) como medios de impregnación, del análisis de los resultados surgen las siguientes conclusiones.

A partir de los resultados de reducción a temperatura programada, puede concluirse que: una pequeña cantidad de Sn (0.1 %) presenta una mayor interacción Pt-Re-Sn y una menor interacción de la fase metálica con el soporte, este comportamiento es más acentuado en los catalizadores preparados en HCl; a cantidades de Sn mayores ($\text{Sn} \geq 1.0\%$) aumenta el Sn segregado si bien parte de Sn se deposita en las inmediaciones del Pt, esto ocurre en ambos medios de impregnación.

Pequeñas cantidades de Sn son suficientes para destruir o disminuir el tamaño de los ensambles Pt-Re, este efecto es más notable en los catalizadores preparados en HCl. Esto se manifiesta en la disminución de la actividad hidrogenolítica evaluada mediante la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano, así también como por la disminución en la selectividad a C_1 en la reacción de isomerización de C_5 y en el rendimiento a C_1 en la reacción test de $n\text{-C}_7$ a 5 atm.

La actividad catalítica de la función metálica, determinada mediante la reacción de deshidrogenación de ciclohexano, es menor a medida que el contenido de Sn aumenta. Esta tendencia es más importante en los catalizadores preparados en HCl.

Si bien a medida que aumenta el porcentaje de Sn depositado, la capacidad de quimisorber CO disminuye; la quimisorción de CO y la deshidrogenación de ciclohexano son afectadas en forma diferente. Esto puede deberse a la preponderancia de la modificación de la estructura electrónica del Pt sobre el efecto geométrico por la adición de Sn. Los resultados de quimisorción de CO permiten inferir que por medio del método de reducción catalítica se obtiene una deposición selectiva del Sn sobre la fase metálica.

La acidez de los catalizadores se evaluó mediante desorción a temperatura programada y a través de la reacción de isomerización de 3, 3-dimetil-1-buteno. Se determinó que la acidez total y la acidez tipo Brønsted disminuyen con el agregado de Sn. En particular se encontró que el Sn disminuye los sitios ácidos fuertes. Los catalizadores preparados en HCl poseen mayor acidez Brønsted y mayor acidez total que los preparados en H_2O . A porcentajes de $\text{Sn} \geq 1.0\%$ no se presenta gran modificación de la acidez Brønsted quizás a causa de la formación de aglomeraciones de Sn. Por otra parte, la disminución de la actividad ácida, reflejada por la menor selectividad a $i\text{-C}_5$ a medida que el porcentaje de Sn aumenta, concuerda con el envenenamiento de los sitios ácidos por la presencia de óxidos de Sn que poseen un carácter básico.

Se verifica que el agregado de Sn modifica la fuerza de los sitios ácidos, mediante la reacción de isomerización de *n*-C₅, ya que se favorece la isomerización que no requiere sitios ácidos fuertes y se reduce el craqueo que produce C₁-C₄.

Los resultados de oxidación a temperatura programada muestran que a mayor porcentaje de Sn depositado el porcentaje de carbón es menor, esto justifica la rápida desactivación de los catalizadores PtRe (base) y PtReSn (0.0, 0.1, 0.3; H₂O, HCl) con respecto a los catalizadores PtReSn (1, 2; H₂O, HCl) durante la reacción de isomerización de *n*-C₅. Este efecto es más notable en los catalizadores preparados en HCl. Los resultados corroboran que la adición de Sn destruye los ensambles Pt-Re necesarios para producir los precursores de coque. Se comprobó que el coque se encuentra depositado principalmente sobre la función ácida. Considerando que el porcentaje de carbón disminuye cuando lo hace la acidez Brønsted, puede afirmarse que la deposición de coque está principalmente relacionada a la acidez Brønsted.

La producción de gases C₁-C₄, en la reacción test de *n*-C₇, también disminuye al incrementarse el porcentaje de Sn a depositar, confirmando una menor actividad de craqueo de olefinas y la modificación de la acidez de los catalizadores. Se observa una disminución en el rendimiento a tolueno a medida que el porcentaje de Sn aumenta, tanto en la serie de catalizadores preparados en agua como en los preparados en HCl, en este último caso el efecto es más marcado. La producción de tolueno depende de la actividad de deshidrociclización que requiere sitios de menor acidez que la reacción de craqueo.

Es importante destacar que el agregado de pequeñas cantidades de Sn (0.1 y 0.3 %) permite evitar la sulfuración de los catalizadores bimetalicos. Los catalizadores PtReSn atenúan la superactividad metálica. Además una ventaja de los catalizadores trimetalicos, respecto a los bimetalicos sulfurados radica en su mayor estabilidad.



REFERENCIAS

- [1] L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, J. M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera, Appl. Catal. A 269 (2004) 91.
- [2] B. H. Isaac, E. E. Petersen, J. Catal. 85 (1984) 8.
- [3] L. Chen, Y. Li, J. Zang, H. Luo, S. Cheng, J. Catal. 145 (1994) 132.
- [4] R. Bacaud, O. Bussiere, F. Figueras, M. Mathieu, CR Acad. Sci. Paris Ser. C 281 (1975) 159.
- [5] F.M. Dautzenberg, J.N. Helle, P. Biloen, W.M. H. Sachtler, J. Catal. 63 (1980) 119.

- [6] R.D. Cartroght, J.A. Dumesic, *J.Catal.* 148 (1994) 771.
- [7] V. A. Mazzieri, J. M. Grau, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera, C. L. Pieck, *Cat. Today* 107-108 (2005) 643.
- [8] B. Gates, J. Katzer, G. C. A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, 1979.
- [9] N. Macleod, J. R. Fryer, D. Stirling, G. Webb, *Catal. Today* 46 (1998) 37.
- [10] R. Burch, L.C. Garla, *J. Catal.* 71 (1981) 360.
- [11] G.A. Mills, H. Heinemann, T.H. Milleken, A.G. Oblad, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 134.
- [12] C.A. Querini, N.S. Figoli, J.M. Parera, *Appl. Catal.* 52 (1989) 249.
- [13] J. Shen, R.D. Cartright, Y. Chen, J.A. Dumesic, *Catal. Lett.* 26 (1994) 247.
- [14] J.H. Sinfelt, *J. Catal.* 29 (1973) 308.
- [15] R. Bacaud, P. Bussière, F. Figueras, *J. Catal.* 69 (1981) 399.
- [16] B. Coq, F. Figueras, *J. Catal.* 85 (1984) 197.
- [17] J.R. Franck, G. Martino, "Deactivation and poisoning of Catalysts", J. Oudar, H. Wise (Eds.), Marcel Dekker, New York, 1985, p. 205.
- [18] J. Barbier, E. J. Churin, J. M. Parera, J. Riviere, *React. Kinet. Catal. Lett.* 29 (1985) 323.
- [19] C. L. Pieck, E. L. Jablonski, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 70 (1991) 19.
- [20] J. M. Parera, N. S. Figoli, E. M. Traffano, J. N. Beltramini, E. E. Martinelli, *Appl. Catal.* 5 (1983) 33.
- [21] J. Barbier, "Catalyst Deactivation 1987", B. Delmon, G.F. Froment (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1987, p.1.
- [22] F. Carusso, E.L. Jablonski, J.M. Grau et J.M. Parera, *Appl. Catal.* 61 (1989) 195.
- [23] W.P. Hettlinger, C.D. Keith, J.L. Gring, J.W. Teter, *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 719.
- [24] J.H. Sinfelt, H. Hurwitz, J.H. Rohrer, *J. Catal.* 1 (1962) 481.
- [25] P.S. Nix, P.B. Weisz, *J. Catal.* 3 (1964) 179.
- [26] J.H. Sinfelt, J.C. Rohrer, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 109.

CAPÍTULO VI

PERFORMANCE DE CATALIZADORES PREPARADOS POR REDUCCIÓN CATALÍTICA PtReGe/ Al_2O_3 PtReSn/ Al_2O_3

*No destruyas las creencias que hacen a otros felices si no
puedes inculcarles otras mejores.*

OBJETIVOS

- ▶ Evaluar la incidencia del tercer metal depositado por reducción catalítica.
- ▶ Comparar los catalizadores PtReGe (0.1, 0.3; H₂O, HCl), PtReSn (0.1, 0.3; H₂O, HCl), PtRe (H₂O) y PtRe (HCl).

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo sólo se comparan los catalizadores con 0.1 y 0.3 % de Sn y Ge. Los catalizadores PtReSn (1, 2; H₂O, HCl) y PtReGe (1, 2; H₂O, HCl) no se tienen en cuenta en el análisis de resultados que se realiza en este capítulo dada la baja performance exhibida, sobre todo por los últimos, en las reacciones de reformado.

Ge Y Sn DEPOSITADO POR REDUCCIÓN CATALÍTICA

En la Figura 1 se presenta el porcentaje de tercer metal depositado en función del porcentaje nominal, puede notarse que las diferencias entre el Sn y Ge nominal con el Sn y Ge depositado son similares y sólo se observa una diferencia importante en el caso de los catalizadores preparados en H₂O cuyo contenido nominal supera el 1%. Por este motivo se incluyen en la Figura 1 los catalizadores con un contenido de tercer metal (nominal) mayor al 0.3 %.

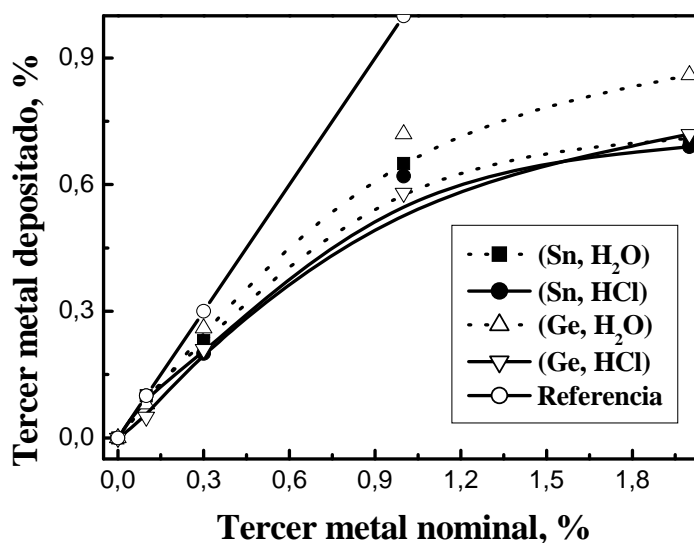


Figura 1: porcentaje de tercer metal depositado vs porcentaje de tercer metal nominal.

REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

En la Figura 2 se presentan los perfiles de TPR de los catalizadores PtRe (base), PtReGe (0.1, 0.3; HCl) y PtReSn (0.1, 0.3; HCl), se observa que el agregado de Sn produce un corrimiento del pico de reducción del Pt (que incluye a parte del Re en interacción con el Pt) a mayor temperatura. Este se corre desde los 250 °C a 252 y 265 °C al agregar 0.1 % y 0.3 % de Sn, respectivamente. Un fenómeno similar ocurre al agregar Ge pero el corrimiento a mayor temperatura es más marcado (259 y 321 °C para 0.1 y 0.3 % de Ge). También se observa en la Figura 2 que existe una marcada diferencia en la zona de reducción media (300-550 °C), atribuida a la reducción del tercer metal en la proximidad del Pt. Esta zona de reducción intermedia se asigna a la reducción simultánea de Pt-Re-Sn y Pt-Re-Ge en interacción. De acuerdo a la amplitud y crecimiento de la zona de reducción media puede decirse que la interacción Pt-Re-Sn es ligeramente superior a la interacción Pt-Re-Ge.

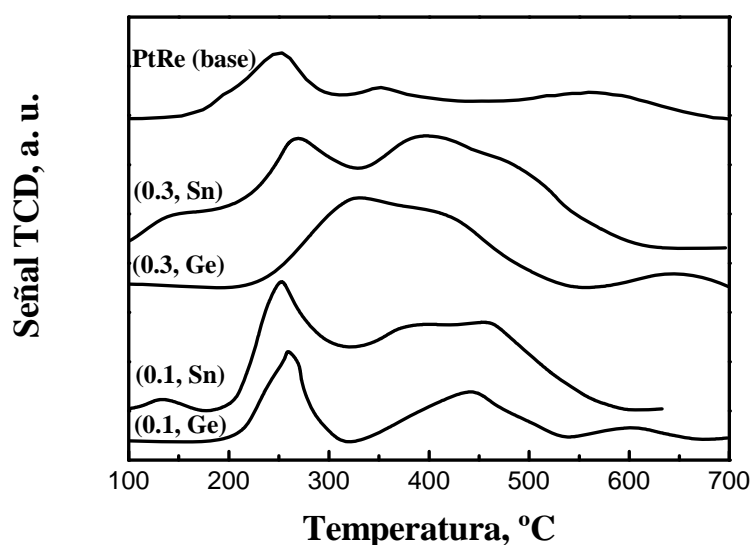


Figura 2: perfiles de TPR de los catalizadores PtRe (base), PtReGe (0.1, 0.3; HCl) y PtReSn (0.1, 0.3; HCl)

Los perfiles de TPR de los catalizadores PtRe (base), PtReGe (0.1, 0.3; H₂O) y PtReSn (0.1, 0.3; H₂O) se presentan en la Figura 3. En el caso de emplear H₂O como medio de impregnación, los catalizadores trimetálicos que contienen Sn poseen una fuerte interacción entre el Pt-Re-Sn. Esto se refleja por la ausencia de una zona de reducción a temperaturas superiores a 550 °C en los catalizadores PtReSn (0.1, 0.3; H₂O). Los catalizadores trimetálicos que contienen Ge también muestran una fuerte interacción entre los metales que forman la fase metálica. Esto justifica el retardo del pico de reducción del Pt con el agregado de Ge, además gran parte de los óxidos presentes se reducen a temperaturas inferiores a los 600 °C. El corrimiento del pico de reducción del catalizador PtRe (base) hacia mayores temperaturas en el caso de los catalizadores PtReGe (0.1, 0.3; H₂O) puede deberse al cubrimiento del Pt por el Ge, este efecto es más notable en los catalizadores que contienen Ge en lugar de Sn.

Trabajos previos en los que se usaron muestras de Pt-Ge/Al₂O₃ reducidas a 650 °C [1-4] mostraron que el Ge se reduce parte a Ge²⁺ y parte Ge⁰, siendo el Ge⁰ el que forma aleaciones o se encuentra en fuerte interacción con el Pt. El corrimiento del pico de reducción del óxido de Pt a mayor temperatura observado principalmente en el catalizador de Pt-Re-Ge(0.3)/Al₂O₃ indica que el Ge retarda la reducción del óxido de Pt debido a la interacción o cubrimiento del Pt por el Ge y que el Pt cataliza la reducción del óxido de Ge [2]. Parte de los óxidos de Ge se reducen a alta temperatura (> 600 °C)

indicando que algunas partículas de Ge se encuentran segregadas y en interacción con el soporte. En el caso de los catalizadores que contienen Sn, es necesario tener en cuenta que la mayor cantidad de Sn se encuentra fuertemente ligado a la alúmina como Sn^{2+} o Sn^{4+} [5, 6] y sólo una pequeña cantidad de Sn se reduce al estado metálico y forma aleaciones con el Pt. Algunos autores sostienen que no se forman aleaciones entre el Pt y el Sn [7].

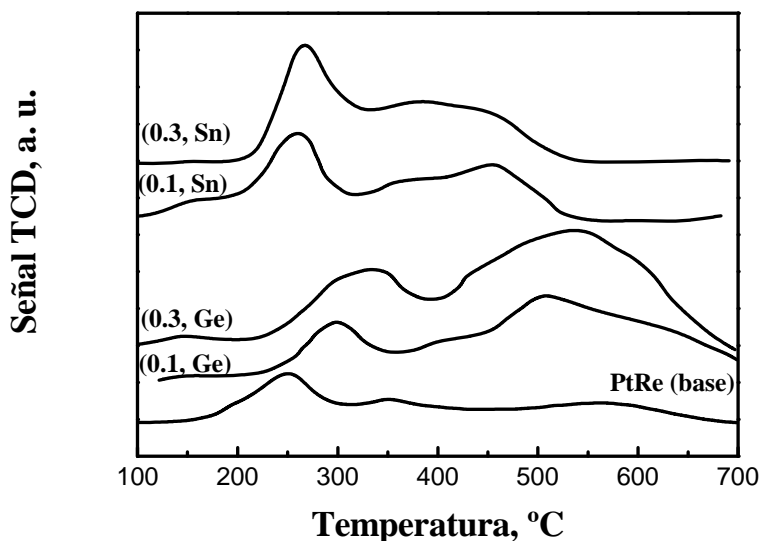


Figura 3: perfiles de TPR de los catalizadores PtRe (base), PtReGe (0.1, 0.3; H_2O) y PtReSn (0.1, 0.3; H_2O)

HIDROGENÓLISIS DE CICLOPENTANO

La conversión de ciclopentano en función del porcentaje de tercer metal (Ge, Sn) se presenta en la Figura 4. Como la hidrogenólisis de ciclopentano es una reacción demandante puede tomarse como una medida indirecta de la interacción metálica entre el Pt y el Re. El Ge y el Sn son inactivos en las condiciones de reacción usadas. Por lo tanto, el agregado de Sn ó Ge produce una disminución de la actividad hidrogenolítica al romper o bloquear los ensambles de Pt-Re.

Se observa en la Figura 4 que si bien en ambos medios de impregnación la adición de un tercer metal disminuye la actividad hidrogenolítica el efecto es más acentuado cuando se utiliza H_2O en lugar de HCl. Además, la disminución es más abrupta en los catalizadores PtReGe (0.1, 0.3; H_2O) respecto a los PtReSn (0.1, 0.3;

H₂O). Estos resultados están de acuerdo con los resultados de TPR presentados en la Figura 3, donde se encontró que en los catalizadores PtReGe preparados en agua el Ge produce un retardamiento mayor de la temperatura de reducción de los óxidos de Pt que el Sn en los catalizadores PtReSn. Esto indica que el Ge se encuentra en mayor interacción que el Sn. Por lo tanto, la disminución de la actividad hidrogenolítica es mayor en los catalizadores Pt-Re-Ge.

En el caso de los catalizadores preparados en HCl, se produce la misma disminución de la actividad hidrogenolítica independiente del metal usado (Ge o Sn). Es suficiente el agregado de 0.1 % de tercer metal, para destruir o disminuir el tamaño de los ensambles Pt-Re responsables de la ruptura de enlaces C-C. Mayores cantidades de Ge o Sn disminuyen un poco más la actividad hidrogenolítica. Estos resultados están de acuerdo con los datos de TPR (Figura 2) donde se muestra una fuerte interacción de los ensambles Pt-Re con el Ge y el Sn al emplearse HCl como medio de impregnación.

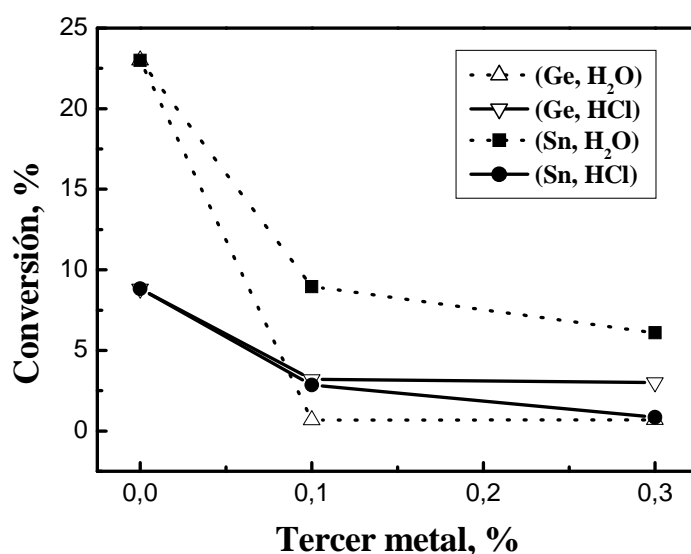


Figura 4: porcentaje de conversión a los 5 minutos de la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano para los catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; H₂O, HCl) y PtReSn (0.0, 0.1, 0.3; H₂O, HCl)

DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO

La accesibilidad metálica puede evaluarse a través de la reacción test de deshidrogenación de ciclohexano. Como se mencionó, los metales Re, Ge y Sn son inactivos en las condiciones de reacción usadas.

Los resultados de la Figura 5, muestran la disminución de la actividad deshidrogenante a causa de la adición de Sn o de Ge independientemente del medio de impregnación empleado en la preparación. Se encuentra un comportamiento muy similar entre los catalizadores PtReSn (0.1, 0.3; HCl) y PtReGe (0.1, 0.3; H₂O). El catalizador PtReGe (0.3; HCl) posee la menor actividad deshidrogenante de la serie de catalizadores estudiados. La disminución en la actividad de los sitios metálicos, tanto con la adición de Ge como con la de Sn, está relacionada con el bloqueo de los átomos superficiales de Pt (efecto geométrico) y con la modificación electrónica del Pt (efecto electrónico). Ambos efectos, en el caso de adicionar Sn a catalizadores Pt/Al₂O₃, se reportaron y discutieron en los trabajos de Burch y Garla [8] y Chien et al. [9]. Por otra parte Borgna et al. concluyeron que el agregado de Ge a catalizadores Pt/Al₂O₃ aumenta el carácter electrofílico del Pt y diluye los átomos de Pt superficiales disminuyendo la actividad deshidrogenante [10]. Carvalho et al. [11] al estudiar catalizadores trimetálicos de Pt-Re-Sn/Al₂O₃ preparados por impregnación sucesiva cambiando el orden de agregado de los precursores metálicos concluyeron que el efecto electrónico es más importante que el geométrico.

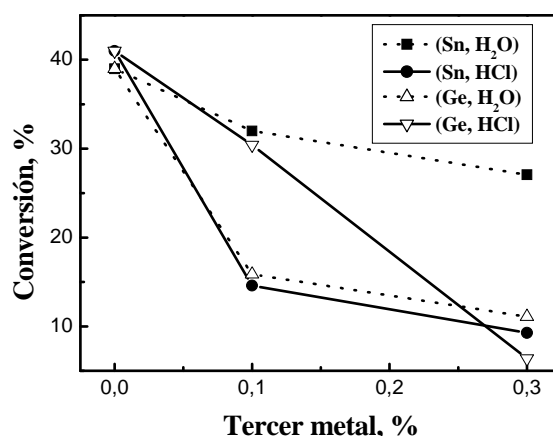


Figura 5: conversión promedio, reacción de deshidrogenación de ciclohexano, catalizadores PtReSn (0.0, 0.1, 0.3; H₂O, HCl) y PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; H₂O, HCl).

Es importante señalar que los catalizadores PtReSn preparados en agua poseen la mayor actividad deshidrogenante y también la mayor actividad hidrogenolítica (Figura 4) esto indica que los catalizadores trimetálicos de Sn preparados en agua poseen la menor interacción entre los metales.

QUIMISORCIÓN DE CO

La quimisorción de CO también proporciona una medida de la accesibilidad metálica del Pt. Según los resultados que se presentan en la Figura 6, la cantidad de $\mu\text{mol CO g cat}^{-1}$ disminuye a medida que el porcentaje de tercer metal depositado aumenta. En ambos medios de impregnación y con ambos metales se encuentra la misma tendencia. La menor dispersión, es decir, valores de $\mu\text{mol CO g cat}^{-1}$ quimisorbidos más bajos pueden asociarse al mayor cubrimiento de la superficie de Pt a medida que aumenta la cantidad de tercer metal depositado. Se puede observar, además, que los catalizadores que contienen Ge poseen mayor capacidad de quimisorber CO que los catalizadores de Sn preparados en el mismo medio de impregnación. Los catalizadores preparados en HCl poseen menor quimisorción de CO que los catalizadores preparados en agua. Esto ocurre para los catalizadores que contienen Sn y Ge. Estos resultados confirman que los catalizadores preparados en HCl poseen mayor interacción del tercer metal con la fase activa.

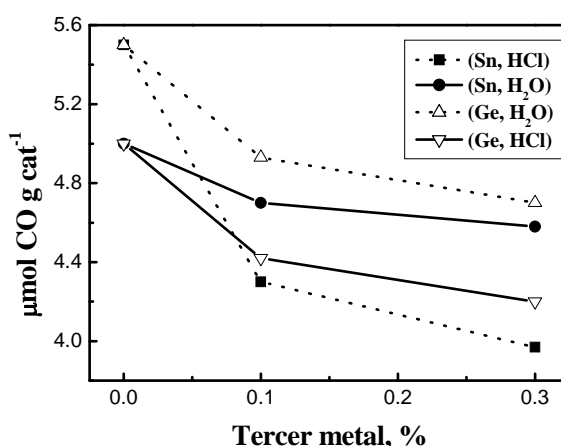


Figura 6: $\mu\text{mol CO g cat}^{-1}$ quimisorbidos de acuerdo al porcentaje de tercer metal (Sn, Ge) depositado en los medios de impregnación H₂O, HCl.

La Figura 7 permite comparar los resultados obtenidos en la quimisorción de CO con los hallados durante la reacción test de deshidrogenación de ciclohexano. Se encuentra una disminución en la quimisorción de CO y en la actividad de deshidrogenación. Es interesante remarcar que en la Figura 7 no existe una correlación lineal que vincule la conversión de ciclohexano con la capacidad de quimisorber CO. Por esta razón la disminución de la actividad no se debe sólo al efecto de bloqueo de los átomos activos de Pt por un inerte (Sn o Ge) (efecto geométrico). Por lo tanto, la no linealidad de los puntos de la Figura 7 se explica considerando un efecto electrónico del Sn y del Ge sobre el Pt. A medida que aumenta la carga de Ge o Sn la densidad electrónica del Pt cambia y se vuelve muy poco activo [12]. A mayor interacción entre los metales, se espera que la influencia del tercer metal sobre la estructura electrónica del Pt sea mayor. Puede concluirse que la modificación de la estructura electrónica del Pt por el Sn o Ge es más importante que su efecto geométrico. Otra explicación a la falta de linealidad puede ser que la reacción de deshidrogenación de ciclohexano cuando los cristales del metal activo son muy pequeños pierda la propiedad de no demandante [13]. Si el tamaño del cristal disminuye mucho, a pesar de tener los átomos del metal activo expuestos, estos se vuelven inactivos dado que se necesita un ensamble de átomos. Este límite se puede lograr incorporando un metal inactivo (Ge o Sn) en el ensamble activo. Con el método de reducción catalítica posiblemente se logre esta “dilución” de los átomos activos por inclusión de átomos inactivos. En el caso de la quimisorción de CO, este fenómeno de dilución no es importante dado que los átomos de CO pueden unirse a un solo átomo de Pt.

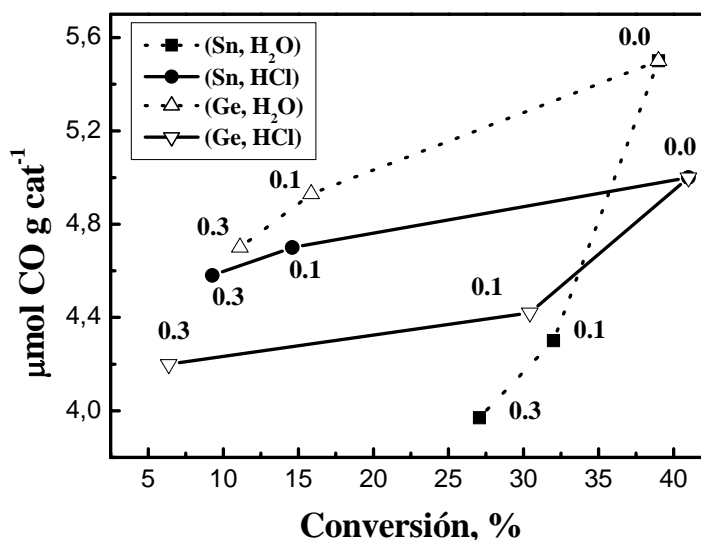


Figura 7: $\mu\text{mol CO g cat}^{-1}$ quimisorbidos vs porcentaje de conversión de ciclohexano. Los valores de la figura son los porcentajes nominales de tercer metal.

ABSORCIÓN INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE CO

La adsorción de CO revela la naturaleza de los sitios metálicos superficiales en los catalizadores reducidos. El estiramiento del enlace CO está relacionado con la estructura electrónica del metal, mientras que el modo de adsorción depende de los factores geométricos. Producen cambios en las características del sitio de adsorción modificando así su interacción con el adsorbato: la dispersión, la cara expuesta, la homogeneidad de la superficie metálica, la interacción metal-soporte y la interfase metal-soporte.

En la Figura 8 se muestran los espectros de IR en el intervalo de número de onda $1950\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$. La banda presente a 2060 cm^{-1} que puede aparecer corrida hasta 2100 cm^{-1} es típica de la adsorción lineal del CO sobre el Pt^0 y la adsorción de CO tipo puente se observa alrededor de 1850 cm^{-1} [14-17], esta última no será tenida en cuenta en el presente análisis. Así, la banda cuyo pico se presenta a 2070 cm^{-1} corresponde a la adsorción lineal del CO sobre el Pt.

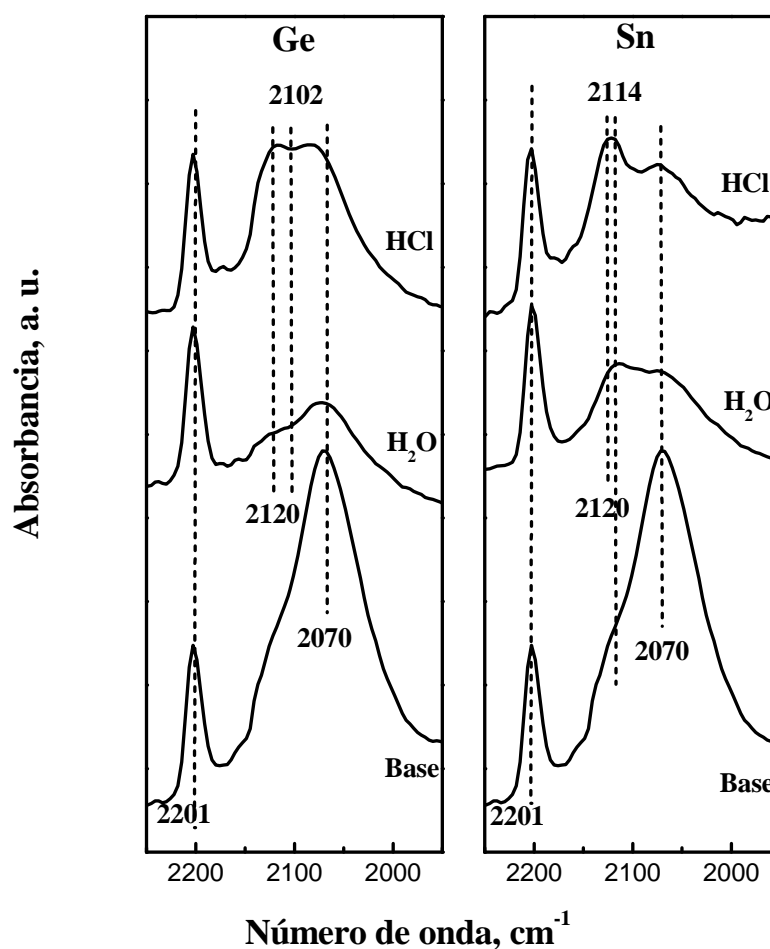


Figura 8: espectros IR de adsorción de CO de los catalizadores base, PtReGe (0.3; H₂O, HCl) y PtReSn (0.3; H₂O, HCl).

La banda observada a 2201 se atribuye a las interacciones entre el CO y la Al₂O₃ [18, 19]. Los sitios ácidos de la alúmina son iones Al³⁺ con coordinación tetraédrica, (Al³⁺)_{tet}, y octaédrica, (Al³⁺)_{oct}. Como los sitios (Al³⁺)_{tet} poseen una vacancia de oxígeno, deben ser más electrofílicos que los (Al³⁺)_{oct}. Algunos autores sugieren que las bandas encontradas alrededor de 2200 cm⁻¹, a temperatura ambiente y con corrimientos de ~ 20-25 cm⁻¹, están asociadas a sitios (Al³⁺)_{tet} [20-23]. A favor de esta hipótesis, Zecchina et al. [21] reportaron que esta banda no se observó con α-Al₂O₃ que no posee sitios (Al³⁺)_{tet}.

Si bien otros investigadores atribuyen bandas a 2200 cm⁻¹ [24-26] y a 2169-2145 cm⁻¹ [26, 27] a la adsorción de CO sobre iones Snⁿ⁺. Sin embargo, otros autores determinaron que el Re, el Ge y el Sn no adsorben CO [28]. Además, resultados

presentados en esta tesis corroboran que el Ge y el Sn no quimisorben CO en las condiciones experimentales usadas. Por lo tanto las bandas observadas pueden atribuirse a especies de Pt modificadas por los promotores.

Se sabe que el agregado de bases o ácidos produce un corrimiento en las frecuencias de las bandas de IR de los enlaces Pt-CO. Por ejemplo, la adición de bases de Lewis produce un desplazamiento hacia bajas frecuencias debido a la transferencia de electrones de la base hacia el Pt. Se encontró que con el agregado de Sn [29] o de Re [30] a Pt, disminuye la frecuencia de la banda IR de Pt-CO. Esto indica que hay una transferencia electrónica del Re y el Sn hacia el Pt que produce un cambio en el estado electrónico del Pt influenciando sus propiedades catalíticas.

Por otra parte Del Angel et al. [31] asignan al efecto del cloro la banda de absorción presente alrededor de 2120 cm^{-1} , en el caso de los catalizadores estudiados dicha banda se encuentra en el amplio pico principal. Se puede observar que su influencia es despreciable en el espectro de absorción del catalizador base. Los mismos autores sostienen que el corrimiento de la banda correspondiente a Pt^0 (2070 cm^{-1}) hacia mayores frecuencias se debe a la interacción de los átomos de Pt con SnO_x y La_2O_3 donde el Pt es estabilizado en su estado oxidado (Pt^{2+}); como resultado de la disminución de retrodonación $d\pi \rightarrow 2\pi^*$ del metal a los orbitales antienlazantes de CO. Para los catalizadores estudiados se infiere que este efecto lo producen los óxidos de Sn y los de Ge.

Otros autores encontraron que para catalizadores Pt/ Al_2O_3 las bandas entre 2145 y 2120 cm^{-1} caracterizan complejos estables. Estas bandas se asignan a Pt^{2+} -CO [32] o Pt^+ -CO [33]. Posiblemente la temperatura de reducción empleada en el pretratamiento de muestras ($400\text{ }^\circ\text{C}$) no fue lo suficientemente alta para reducir las especies presentes (ver Figura 3). Por esta razón pueden encontrarse óxidos de Ge y de Sn cercanos al Pt que provoquen una transferencia electrónica por parte del Pt hacia ellos. A mayor proximidad de estos óxidos con el Pt se esperan obtener mayores modificaciones en la adsorción de CO. Esto puede justificar el corrimiento y la presencia de hombros alrededor de los 2100 a 2150 cm^{-1} .

Al comparar los espectros de IR de los catalizadores PtReGe (0.3; H_2O , HCl) con los de PtReSn (0.3, H_2O , HCl) puede notarse que el medio de impregnación afecta de modo diferente a la adsorción de CO. En ambos casos las modificaciones producidas por los óxidos de Sn y Ge son más importantes cuando la preparación se realizó en HCl

e indica una mayor interacción Ge (o Sn) con la fase activa. Esto está de acuerdo con los resultados hallados en dispersión, hidrogenólisis de ciclopentano, deshidrogenación de ciclohexano y reducción a temperatura programada.

ISOMERIZACIÓN DE 3,3-DIMETIL-1-BUTENO

La acidez Brønsted se estudia mediante la reacción de isomerización de 3, 3-dimetil-1-buteno (33DM1B). La Figura 9 muestra la actividad global (AG) de los catalizadores PtReSn (0.0, 0.1, 0.3; H₂O, HCl) y PtReGe (0.1, 0.3; H₂O, HCl) referida a la del catalizador PtRe en la reacción de isomerización de 33DM1B. Se observa que los catalizadores que contienen Sn presentan menor AG y consecuentemente menor acidez Brønsted que aquellos que contienen Ge, a excepción del catalizador PtReSn (0.1; HCl) cuya AG es ligeramente superior a la del catalizador PtReGe (0.1; HCl). Además, se observa que los catalizadores preparados en HCl poseen mayor acidez Brønsted que los preparados en agua.

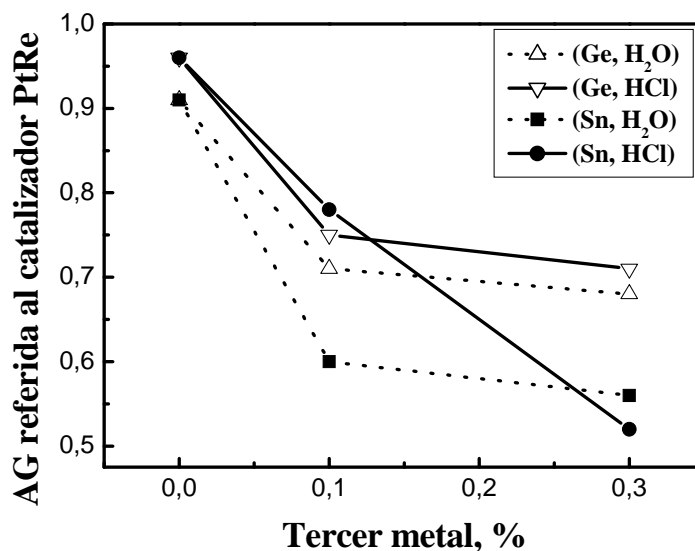


Figura 9: actividad global (AG) de los catalizadores PtRe(H₂O), PtRe (HCl), PtReGe (0.1, 0.3; H₂O, HCl) y PtReSn (0.1, 0.3; H₂O, HCl) referida al catalizador base PtRe, reacción de isomerización de 33DM1B.

La disminución de la acidez con el agregado de Sn se explica a partir del carácter básico de los óxidos de Sn y que parte del Sn depositado en el catalizador se encuentra sobre el soporte y no se reduce a Sn° . Del mismo modo, parte del Ge se encuentra sobre el soporte como óxido. Sin embargo, los óxidos de Ge poseen un carácter ligeramente ácido, por lo tanto se espera un aumento de la acidez. Esta aparente contradicción está relacionada al efecto del cloro sobre la acidez. Se reportó que un átomo de cloro genera 1.8 sitios ácidos [34]. Debido a que la cantidad de cloro retenida por los catalizadores después de la calcinación a 500 °C es prácticamente constante (1.2 % de Cl) la disminución de la acidez por el agregado de Sn o Ge puede explicarse por el desplazamiento de los átomos de Cl de los sitios de la alúmina (sitios ácidos), a otros sitios donde el Cl es sólo un espectador.

DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE PIRIDINA

La acidez total de los catalizadores se determinó por desorción a temperatura programada (TPD). En la Figura 10 se encuentran las áreas bajo las curvas de TPD de los catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; H_2O , HCl) y PtReSn (0.1, 0.3; H_2O , HCl) referidas al área del catalizador base. Es significativa la mayor acidez que presentan los catalizadores preparados en HCl respecto a los preparados en H_2O , los resultados indican que tiene mayor incidencia el medio de impregnación que el tercer metal adicionado. También puede apreciarse en la Figura 10 que el agregado de Sn o Ge disminuye la acidez total.

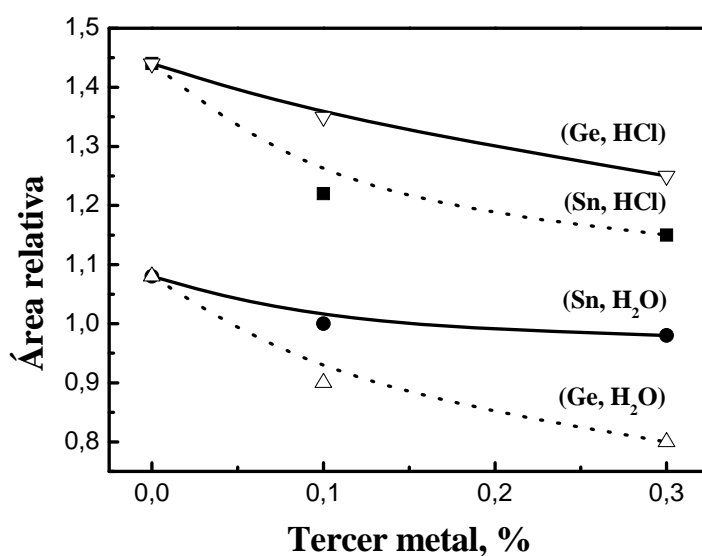


Figura 10: área bajo la curva de TPD referidas al catalizador base, de los catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; H₂O, HCl) y PtReSn (0.0, 0.1, 0.3; H₂O, HCl)

La distribución de la fuerza de los sitios ácidos no es sensiblemente modificada por la naturaleza del tercer metal adicionado, como puede verse en la Figura 11, dado que para el mismo porcentaje de Sn o Ge, los perfiles de TPD resultan similares si se compara el mismo medio de impregnación. Tanto el agregado de Sn como de Ge disminuye los sitios de acidez más fuerte. Esto ocurre en los catalizadores preparados en H₂O y en HCl. Siendo más notoria la eliminación de los sitios de fuerte acidez en los catalizadores preparados en HCl (ausencia del hombro presente en el catalizador PtRe (HCl) entre los 250 y 350 °C). Además, puede observarse que son más afectados los sitios de fuerte acidez en los catalizadores de Ge que en los catalizadores de Sn.

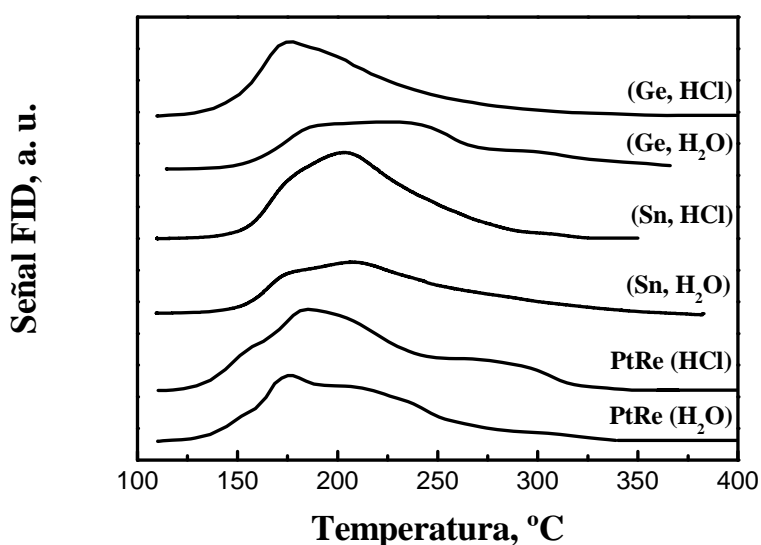


Figura 11: perfiles de TPD de los catalizadores PtRe (H₂O), PtRe (HCl), PtReGe (0.1; H₂O, HCl) y PtReSn (0.1; H₂O, HCl).

Para los catalizadores que contienen un 0.3% nominal de tercer metal se encuentra un comportamiento análogo, como puede observarse en la Figura 12.

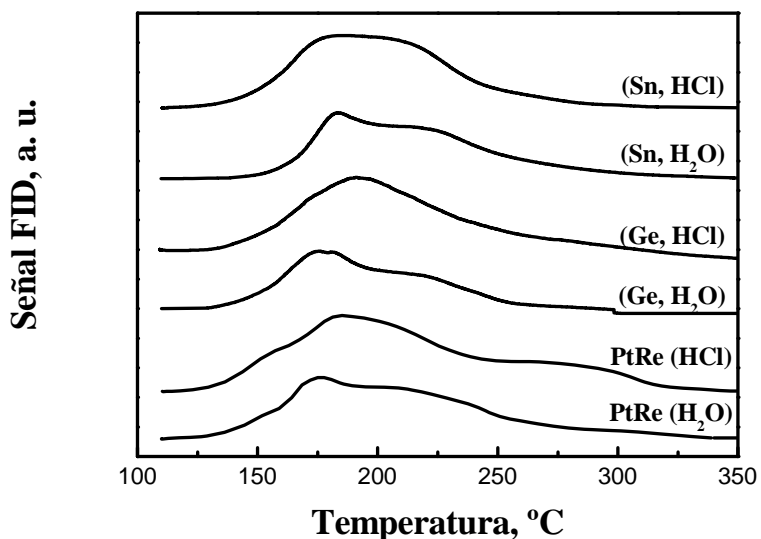


Figura 12: perfiles de TPD de los catalizadores PtRe (H₂O), PtRe (HCl), PtReGe (0.3; H₂O, HCl) y PtReSn (0.3; H₂O, HCl).

ISOMERIZACIÓN DE n -C₅

La isomerización de n -parafinas procede según un mecanismo bifuncional, controlado por una etapa que ocurre sobre la función ácida [35], entonces el grado de selectividad a i -C₅ proporciona información a cerca de la actividad de la función ácida del catalizador. De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla I, el agregado de Sn favorece la isomerización en mayor medida que el agregado de Ge, en el caso de los catalizadores preparados en H₂O. Lo mismo ocurre con los catalizadores preparados en HCl, como lo muestran los resultados de la Tabla I.

El metano es un producto característico de la reacción de hidrogenólisis [36] y disminuye con el agregado de Ge y Sn independientemente del medio de impregnación usado. El catalizador PtRe (HCl) presenta un valor muy bajo de hidrogenólisis, este resultado se considera fuera de la tendencia.

Tabla I: reacción de isomerización de n -C₅. Porcentaje de conversión, selectividad a i -C₅ y selectividad a C₁ a los 240 min de reacción de isomerización de n -C₅.

Catalizador	Conversión, (%)	Selectividad a i -C ₅ , (%)	Selectividad a C ₁ , (%)
PtRe (H ₂ O)	11.3	46.4	3.5
PtReGe (0.1; H ₂ O)	17.0	36.8	1.0
PtReGe (0.3; H ₂ O)	15.2	41.0	1.2
PtReSn (0.1; H ₂ O)	28.0	56.4	2.1
PtReSn (0.3; H ₂ O)	22.3	54.3	1.1
PtRe (HCl)	19.5	42.6	0.6
PtReGe (0.1; HCl)	17.8	35.4	1.3
PtReGe (0.3; HCl)	15.3	39.4	1.1
PtReSn (0.1; HCl)	25.7	42.8	1.9
PtReSn (0.3; HCl)	15.2	62.0	1.1

OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

A fin de evaluar la desactivación de los catalizadores durante la reacción de isomerización de n -C₅ se analizó la deposición de coque. La formación de depósitos

carbonosos está asociada a la fuerza ácida de los catalizadores y también a su actividad metálica. El metal genera precursores de coque por deshidrogenación [37] y los destruye por hidrogenólisis [38]. La función ácida es responsable de la acumulación de coque, ya que polimeriza a los precursores de coque insaturados [39]. De acuerdo con los resultados analizados hasta el momento, se espera que el agregado de un tercer metal disminuya la formación de coque. Esto se verifica con el agregado de pequeñas cantidades de Sn o Ge (0.1 y 0.3 %), como se muestra en la Figura 13, así también como para porcentajes de tercer metal mayores (resultados no mostrados) en ambos medios de impregnación. Se puede observar en la Figura 13 que ambos metales (Ge y Sn) producen catalizadores que poseen aproximadamente la misma cantidad de carbono.

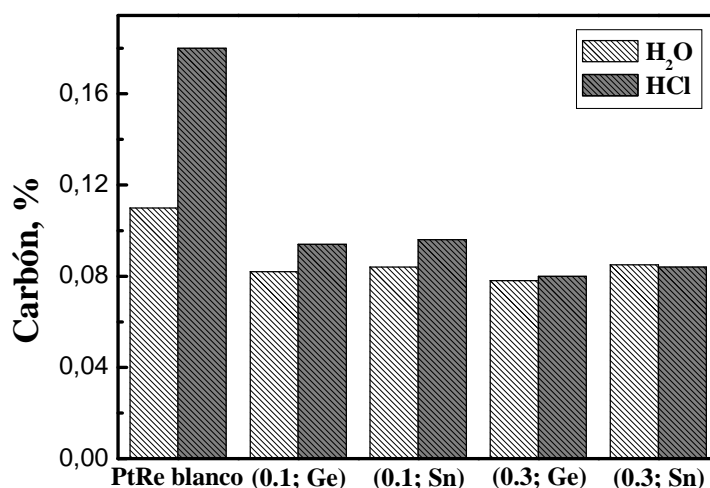


Figura 13: porcentaje de carbón a los 240 min de reacción de isomerización de n -C₅ de los catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; H₂O, HCl) y PtReSn (0.1, 0.3; H₂O, HCl).

REACCIÓN n -C₇ A 5 ATM

El reformado de n -C₇ abarca varios mecanismos de reacción que involucran diferentes tipos de sitios activos. Compiten las siguientes reacciones: craqueo, hidrogenólisis, deshidrogenación, deshidrociclización, isomerización y aromatización. Algunas de estas reacciones ocurren sobre sitios metálicos, otras sobre sitios ácidos y otras requieren un mecanismo bifuncional [40]. Los sitios metálicos están involucrados

en reacciones donde se adiciona o elimina hidrógeno, mientras que los sitios ácidos están involucrados en reacciones con pasos de rearrreglo de la cadena carbonada [41, 42].

Los porcentajes de conversión y de rendimiento a tolueno de los catalizadores estudiados, a las 6 y 20 h de reacción de *n*-C₇ se presentan en la Tabla II.

Se observa en la Tabla II que sólo el tratamiento de reducción catalítica aún sin el agregado del tercer metal (catalizador sulfurado) tiene mucha influencia sobre la actividad de los catalizadores. Debe notarse que los catalizadores tratados en agua poseen mayor conversión que los tratados en HCl. El agregado de Ge o Sn en agua mejora ligeramente la actividad del catalizador base sulfurado (se obtiene mayor conversión). Los catalizadores con Sn exhiben una mejor actividad que los catalizadores que contienen Ge independientemente del medio de impregnación usado. El rendimiento a tolueno de los catalizadores que contienen Sn es mayor respecto a los catalizadores de Ge.

Tabla II: porcentaje de conversión y rendimiento a tolueno, a las 6 y 20 h de reacción de *n*-C₇ a 5 atm, catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; H₂O, HCl) y PtReSn (0.0, 0.1, 0.3; H₂O, HCl)

Tercer metal	Porcentaje de tercer metal	Tiempo (h)	Conversión, %		Rendimiento a tolueno, %	
			H ₂ O	HCl	H ₂ O	HCl
Sulfurado	0.0	6	93.6	87.4	30.1	39.5
		20	88.5	76.3	25.1	21.7
Ge	0.1	6	92.9	64.8	32.7	15.5
		20	88.3	53.9	28.1	10.5
	0.3	6	93.7	80.0	35.0	25.1
		20	92.0	76.0	33.1	29.0
Sn	0.1	6	95.26	93.2	37.56	23.1
		20	93.69	88.9	37.37	20.0
	0.3	6	95.54	97.9	39.70	33.8
		20	94.77	96.5	34.14	31.4

La Tabla III contiene los porcentajes de rendimiento a C_1 y C_1-C_4 a las 6 y 20 h de la reacción de reformado de $n-C_7$ para la serie de catalizadores estudiados. En primer lugar se debe observar que los catalizadores trimetálicos poseen rendimiento a metano similar a los catalizadores sulfurados. Esto indica que el agregado del tercer metal es efectivo para reducir la actividad hidrogenolítica y resulta ser más conveniente el Ge que el Sn. Además, se observa que los catalizadores preparados utilizando HCl como medio de impregnación presentan menor rendimiento a C_1 a igual porcentaje y tercer metal adicionado que los preparados en H_2O . A medida que el porcentaje de tercer metal depositado aumenta, el rendimiento a C_1 disminuye, así el catalizador PtReGe (0.3; HCl) posee el menor rendimiento a C_1 . Es importante señalar que el catalizador base sin sulfurar tiene un rendimiento a C_1 alrededor del 11 %. Esto se debe a la alta actividad hidrogenolítica de los ensambles Pt-Re. Por ese motivo estos catalizadores se usan en el reactor industrial después de su pasivación (sulfuración).

Tabla III: porcentaje de rendimiento a C_1 y C_1-C_4 , a las 6 y 20 h de reacción de $n-C_7$ a 5 atm, catalizadores PtReGe (0.0, 0.1, 0.3; H_2O , HCl) y PtReSn (0.0, 0.1, 0.3; H_2O , HCl)

Tercer metal	Porcentaje de tercer metal	Tiempo (h)	Rendimiento a C_1 , %		Rendimiento a C_1-C_4 , %	
			H_2O	HCl	H_2O	HCl
Sulfurado	0.0	6	0.97	0.66	32.8	34.0
		20	1.00	0.86	32.2	28.2
Ge	0.1	6	0.80	0.77	28.5	27.4
		20	0.71	0.65	28.2	24.4
	0.3	6	0.87	0.57	27.5	26.6
		20	0.75	0.47	25.2	26.3
Sn	0.1	6	1.74	0.96	28.9	39.6
		20	1.43	0.83	28.7	37.9
	0.3	6	1.97	1.15	33.2	36.9
		20	1.23	0.95	31.6	34.7

Se observa en Tabla III una disminución del rendimiento a C₁-C₄ a medida que el porcentaje de Ge aumenta, en ambos medios de impregnación. En el caso de los catalizadores de Sn, se puede observar que el rendimiento a C₁-C₄ a medida que aumenta el porcentaje de Sn, disminuye empleando HCl como medio de impregnación, y aumenta en los catalizadores preparados en H₂O. La formación de gases en los catalizadores de reformado se debe a la reacción de craqueo. La misma procede por un mecanismo bifuncional metal-ácido, donde el metal produce los compuestos deshidrogenados que luego son craqueados sobre los sitios ácidos (principalmente los de mayor fuerza ácida). La reacción está controlada por la función ácida. Estos resultados están de acuerdo con lo mencionado anteriormente, que el depósito de Ge y Sn disminuye la capacidad de deshidrogenación y la acidez del catalizador base PtRe. Por lo tanto, se espera una disminución de la formación de gases con el agregado de Sn y Ge, y también que los catalizadores preparados en agua produzcan menos gases debido a su menor acidez. Sin embargo, los catalizadores de Ge producen en promedio 24.7 % de gases mientras que los de Sn tienen un rendimiento a gases del 33.9 % (promedio de todos los valores reportados en la Tabla III) aún cuando los catalizadores de Sn poseen menor acidez que los de Ge. Esta contradicción puede explicarse considerando que el Ge afecta más los sitios de acidez fuerte que el Sn.

CONCLUSIONES

La adición de un tercer metal, Ge o Sn, por el método de reducción catalítica a catalizadores Pt-Re/Al₂O₃, produce modificaciones en las funciones metálica y ácida. Disminuye la actividad hidrogenolítica y deshidrogenante, así también como la acidez Brønsted y en consecuencia la acidez total del catalizador.

El Ge posee mayor interacción con la fase activa (Pt-Re) que el Sn, esto se traduce en una menor actividad deshidrogenante e hidrogenolítica de los catalizadores PtReGe que la de los catalizadores PtReSn. A su vez, en los catalizadores preparados en H₂O y que contienen Ge la disminución de la capacidad hidrogenolítica es más acentuada, de acuerdo con los resultados de TPR que mostraron que el Ge se encuentra en mayor interacción con Pt-Re que el Sn.

A medida que aumenta el porcentaje de tercer metal depositado, disminuye la dispersión como consecuencia del mayor cubrimiento de la superficie de Pt. Este efecto

es más marcado en los catalizadores preparados en HCl y en particular en aquellos que contienen Ge.

El Sn y el Ge disminuyen la acidez Brønsted del catalizador. El efecto es más notorio en los catalizadores que contienen Sn. Tanto el agregado de Ge como de Sn disminuye los sitios ácidos fuertes, esto se produce en mayor medida en los catalizadores preparados en HCl.

Comparando los resultados hallados en la reacción de isomerización de *n*-C₅, se encontró que al agregar Sn la isomerización se ve favorecida con respecto a la adición de Ge. Por otra parte, luego de esta reacción se determinó por oxidación a temperatura programada que los catalizadores en estudio poseen aproximadamente la misma cantidad de carbón depositado.

Los catalizadores trimetálicos de Sn poseen mayor actividad y rendimiento a tolueno que los catalizadores de Ge en la reacción de reformado de *n*-C₇. Sin embargo, el rendimiento a gases de los catalizadores de Ge es menor.



REFERENCIAS

- [1] S. R. de Miguel, O. A. Scelza, A. A. Castro, Appl. Catal. 44 (1988) 23.
- [2] S. R. de Miguel, J. M. Parera, G. T. Baronetti, A. A. Castro, O. A. Scelza, Appl. Catal. 60 (1990) 47.
- [3] J. Goldwasser, B. Arenas, J. Bolívar, G. Castro, A. Rodríguez, A. Fleitas, J. Giron, J. Catal. 100 (1986) 75.
- [4] R. Bouwman, P. Biloen, J. Catal. 48 (1997) 200.
- [5] D. Rajeshwer, A. G. Basrur, D. T. Gokak, K. R. Krishnamurthy, J. Catal. 150 (1994) 135–142.
- [6] E. Merlen, P. Beccat, J. C. Bertolini, P. Delichere, N. Zanier, B. Didillon, J. Catal. 159 (1996) 178–188.
- [7] R. Burch, J. Catal. 71 (1981) 348.
- [8] R. Burch, L. C. Garla, J. Catal. 71 (1981) 360–372.
- [9] T-H. Chang, F-C. Leu, J. Chin. I. E. 26 (1995) 393–398.
- [10] A. Borgna, T. F. Garetto, C. R. Apesteguía, B. Moraweck, Applied Catalysis A: General 182 (1999) 189-197.

- [11] L. S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, J. M. Grau, P. Reyes, J. M. Parera, *Applied Catalysis A: General* 269 (2004) 91.
- [12] C. L. Pieck, C. R. Vera, J. M. Parera, G. N. Giménez, L. R. Serra, L. S. Carvalho, M.C. Rangel, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 637–642.
- [13] M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty, C. G. Harkins, *J. Catal.* 6 (1996) 92.
- [14] P. Hollins, *Surf. Sci. Rep.* 16, 51 (1992).
- [15] J. A. Anderson, C. H. Rochester, *Catal. Today* 10, 275 (1991).
- [16] F. Boccuzzi, G. Ghiotti, A. Chiorino, L. Marchese, *Surf. Sci.* 233, 141 (1990).
- [17] J. A. Anderson, M. G. V. Mordente, C. H. Rochester, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85, 2983 (1989).
- [18] S. M. Zverev, L. A. Denisenko, A. A. Tsyganenko, *Usp. Fotoniki* 9, 96 (1987).
- [19] A. Tsyganenko, S. Zverev, *React. Kinet. Catal. Lett.* 36, 269 (1988).
- [20] C. Morterra, V. Bolis, G. Magnacca, G. Cerrato, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 64/65, 235 (1993).
- [21] A. Zecchina, E. Platero, C. Otero Arean, *J. Catal.* 107, 244 (1987).
- [22] L. Marchese, S. Bordiga, S. Coluccia, G. Martra, A. Zecchina, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 89, 3483 (1993).
- [23] C. Morterra, V. Bolis, G. Magnacca, *Langmuir* 10, 1812 (1994).
- [24] A. Davydov, “IR Spectroscopy Applied to Surface Chemistry of Oxides.” Nauka, Novosibirsk, 1984.
- [25] A. Davydov, M. Shepotko, *Teor. Eksper. Khim.* 26, 505 (1990).
- [26] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, *Catal. Lett.* 64, 125 (2000).
- [27] B. Rebenstorf, R. Larsson, *Acta Chem. Scand. A* 34, 239 (1980).
- [28] A. Wootsch, Z. Paál, N. Gyórfy, S. Ello, I. Boghian, J. Leverd, L. Pirault-Roy, *Journal of Catalysis* 238 (2006) 67–78.
- [29] A. Palazov, Ch. Bonev, D. Shopov, G. Lietz, A. Sarkany, J. Volter, *J. Catal.* 103 (1987) 249.
- [30] C. Bolivar, H. Charcosset, R. Frety, M. Primet, L. Tournayan, *J. Catal.* 45 (1976) 163.
- [31] G. Del Angel, A. Bonilla, Y. Peña, J. Navarrete, J. L. G. Fierro, D. R. Acosta, *J. Catal.* 219 (2003) 63–73.
- [32] Anderson, J. A., and Rochester, C. H., *Catal. Today* 10, 275 (1991).
- [33] Solomennikov, A., and Davydov, A., *Kinet. Katal.* 25, 403 (1984).

- [34] L.S. Carvalho, C. L. Pieck, M. C. Rangel, N. S. Fígoli, C. R. Vera, J. M. Parera, *Applied Catalysis A: General* 269 (2004) 105
- [35] F. Epron, C. Carnevillier, P. Marécot, *Appl. Catal. A* 295 (2005) 157.
- [36] J.H. Sinfelt, *J. Catal.* 29 (1973) 308.
- [37] C. L. Pieck, P. Marécot, J. M. Parera, J. Barbier, *Appl. Catal. A: Gen.* 126 (1995) 153.
- [38] J. Barbier, "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 1.
- [39] B. J. Cooper, D. L. Trimm, "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 63.
- [40] F. B. Passos, D. A. G. Aranda, M. Schmal, *J. Catal.* 178 (1998) 478.
- [41] P. G. Menón, Z. Paál, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3282.
- [42] T. Gjervan, R. Prestvik, A. Holmen, *Springer Ser. Solid-State Sci.* 75 (2004) 127.

CAPÍTULO VII

DISTINTOS MÉTODOS DE PREPARACIÓN, TERCER METAL: Ge y Sn

*El que sueña solo, sólo sueña. El que sueña con otros,
construye.*

OBJETIVOS

- ▶ Estudiar los catalizadores trimetálicos PtReGe/Al₂O₃ y PtReSn/Al₂O₃, 0.3% de Ge y de Sn nominal respectivamente, depositado mediante los siguientes métodos: coimpregnación, impregnación sucesiva y reducción catalítica.
- ▶ Evaluar la incidencia del método de preparación en las propiedades de los catalizadores.
- ▶ Determinar la influencia de las etapas de activación y del método de preparación.
- ▶ Comparar el efecto del tercer metal en los distintos métodos.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los catalizadores se indicarán de acuerdo a método de preparación del siguiente modo:

ISCR = impregnación sucesiva, calcinado y reducido;

ISR = impregnación sucesiva, reducido;

CCR = coimpregnación, calcinado y reducido;

CR = coimpregnación, reducido;

H₂O = reducción catalítica, H₂O como medio de impregnación, reducido;

HCl = reducción catalítica, HCl como medio de impregnación, reducido.

PtReGe/Al₂O₃ y PtReSn/Al₂O₃ representan a la serie de catalizadores en los cuales el tercer metal depositado es Ge y Sn respectivamente. Para la identificación de cada catalizador se seguirá la nomenclatura especificada en el Capítulo II.

REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

El grado de interacción de la fase metálica y de esta con el soporte se evalúa mediante reducción a temperatura programada (TPR). La temperatura a la cual ocurre la reducción y el número de picos de reducción dependen de las siguientes características

del catalizador: del tipo de metal y su estado de oxidación, la interacción entre ellos y con el soporte, así también como de la posible acción catalítica del Pt.

Los perfiles de TPR de los catalizadores PtRe y PtReGe/Al₂O₃ se presentan en la Figura 1. Los perfiles de TPR de los catalizadores PtRe y PtReGe ISR presentan las siguientes diferencias: a) la zona de reducción del PtRe a 250 °C (reducción del Pt y parte del Re en fuerte interacción) se encuentra levemente desplazada a mayores temperaturas y su área es mucho menor en el PtReGe ISR; b) la zona de reducción del PtRe a 350 °C (reducción del Re por acción catalítica del Pt) no es apreciable en el perfil de TPR de PtReGe ISR; c) la zona de reducción del PtRe con un pico alrededor de 570 °C (reducción del Re segregado), en el caso del PtReGe ISR se extiende desde 400 °C hasta 700 °C, con un pico alrededor de 610 °C y un hombro entre 400 y 550 °C; el pico se atribuye a la reducción de partículas de Re y Ge segregadas y el hombro puede deberse a la reducción del Re y Ge catalizada por el Pt, teniendo en cuenta que los óxidos de Ge se reducen a 620 °C [1].

En la curva de TPR del catalizador PtReGe ISCR se observa una amplia región de reducción entre 200 y 700 °C, en la que tiene lugar la reducción del Pt, partículas de Re y Ge vecinas al Pt, especies oxiclорadas en fuerte interacción con el soporte, óxidos de Ge y Re segregados que no interaccionan con el Pt (en ese orden).

El perfil de TPR del catalizador PtReGe CR presenta un rango de reducción comprendido entre 250 y 700 °C que incluye dos picos de reducción a 400 y 600 °C, el primero puede atribuirse a la reducción de Pt y partículas de Re y Ge, el segundo se asigna a la reducción de partículas de Re y Ge segregadas. Se observa que el perfil de TPR del catalizador PtReGe CCR es similar al del PtReGe CR. Sin embargo, la reducción del catalizador CR se inicia a mayor temperatura que la del CCR, esto indica un retardamiento de la reducción del Pt por efecto del Ge. Ello implica una menor interacción Pt-Re-Ge en el catalizador CCR respecto al PtReGe CR.

Al emplear el método de reducción catalítica, es importante diferenciar el medio de impregnación utilizado en la preparación y tener en cuenta que la cantidad de Ge depositada es 0.21 % y 0.26 % si se trata de HCl y H₂O respectivamente. El perfil de TPR del catalizador PtReGe (0.3; HCl) presenta una zona de reducción (250 -550 °C) que se atribuye a la reducción del Ge próximo al Pt; mientras que el PtReGe (0.3; H₂O) muestra dos zonas de reducción, la primera entre 220 y 380 °C y la segunda entre 380 y 700 °C, cuyos picos se encuentran alrededor de 320 y 550 °C respectivamente que se

asignan a la reducción de Pt junto a partículas de Re vecinas (primera zona) y a la reducción de óxidos de Ge y Re que no interaccionan con el Pt (segunda zona).

Se observa que las curvas de reducción de los catalizadores PtReGe ISCR, PtReGe CCR y PtReGe CR poseen una gran zona de reducción media (350 - 550 °C), la mayor de la serie de catalizadores PtReGe/Al₂O₃. También estos catalizadores poseen la mayor parte del Ge segregado (pico de reducción a temperaturas > 600 °C). Esto indica que parte del Ge está en interacción con el Pt y parte segregado. En el caso de los catalizadores preparados por reducción catalítica, la cantidad de Ge segregado es menor, principalmente en el preparado en HCl.

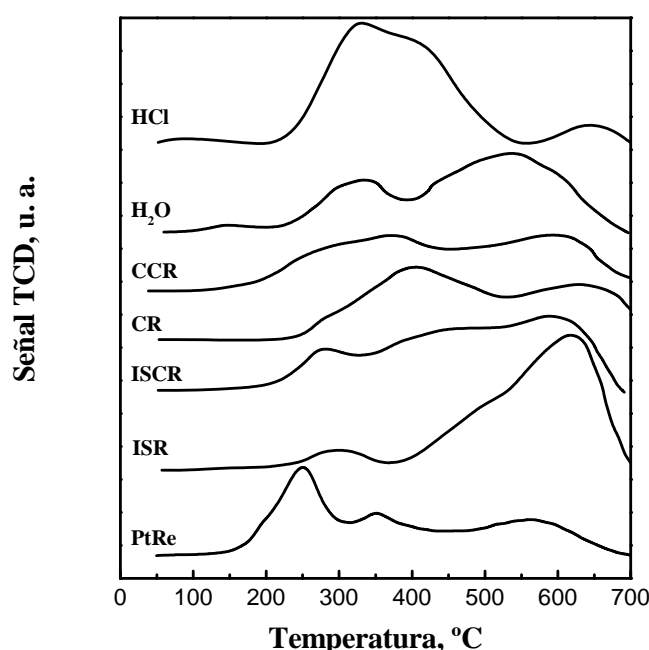


Figura 1: perfiles de TPR de los catalizadores Pt Re y PtReGe/Al₂O₃.

Comparando la curva de TPR del catalizador PtReGe CR con la de PtReGe CCR de la Figura 1, puede establecerse el efecto de la etapa de calcinación. En el método de coimpregnación la reducción directa favorece la interacción entre el Ge y los metales activos (Pt-Re). Por esta razón se observa un corrimiento de la curva de reducción a mayores temperaturas para el catalizador PtReGe CR. Un fenómeno similar se observa en los catalizadores en los cuales el Ge se depositó por impregnación sucesiva, es decir un retardamiento de la reducción del Pt y del Re en los catalizadores ISR.

El análisis de la Figura 2, en la que se presentan las curvas de TPR de los catalizadores PtRe y PtReSn/Al₂O₃, permite determinar la forma en que el método

empleado para depositar el tercer metal (Sn) influye sobre su distribución en el catalizador.

Respecto al perfil de TPR del catalizador PtRe, el de PtReSn ISCR presenta las siguientes variaciones: un desplazamiento hacia mayores temperaturas y un crecimiento de la primera zona de reducción que en caso del PtReSn ISCR se encuentra entre 250 y 350 °C, indicando una mayor interacción del Pt con el resto de los metales, además en el rango 350 -520 °C ocurre la reducción de los óxidos de Re y Sn vecinos a cristales de Pt que catalizan su reducción.

La curva de TPR del catalizador PtReSn ISR presenta una zona de reducción entre 320 y 550 °C con un pico centrado alrededor de 400 °C y un hombro que se encuentra entre 200 °C y 320 °C. La zona representa a la reducción de las especies metálicas en interacción y el hombro a la reducción de grandes cristales de Pt en débil interacción con el soporte.

El perfil de reducción del catalizador PtReSn CCR muestra un pico en el rango 150 - 300 °C y una zona de reducción entre 300 y 650 °C. Estas mismas zonas se encuentran en el perfil de TPR del catalizador PtReSn CR levemente desplazadas hacia la derecha y es notable el crecimiento de la segunda región, esto muestra que la activación del catalizador por reducción directa produce una mayor interacción entre los metales.

Es considerable la similitud entre las curvas de TPR de los catalizadores PtReSn CCR y PtReSn (0.3; H₂O). Sin embargo, cuando el Sn se deposita por reducción catalítica empleando H₂O como medio de impregnación, se observa que la reducción termina aproximadamente a 530 °C, mientras que la reducción del catalizador CCR aún continúa hasta 700 °C, indicando la reducción de Sn segregado en fuerte interacción con la alúmina. Por lo tanto, el catalizador preparado por reducción catalítica en agua posee menor cantidad de Sn segregado. Si se emplea HCl como medio de impregnación, de acuerdo al perfil de TPR del catalizador PtReSn (0.3; HCl) puede decirse que existe una mayor interacción entre los metales que componen la fase metálica cuando se emplea HCl como medio de impregnación en lugar de H₂O. Debe tenerse en cuenta que la cantidad de Sn depositada empleando el método de reducción catalítica es 0.20 % y 0.23 cuando se utiliza HCl y H₂O como medio de impregnación respectivamente.

Al comparar las curvas de TPR del catalizador PtReSn ISR, PtReSn ISCR, PtReSn CR y PtReSn CCR puede decirse que cuando el tercer metal depositado es Sn el efecto de la etapa de calcinación es el mismo en ambos métodos de preparación. Se

produce segregación de parte del Sn al activar por calcinación-reducción. Este efecto es similar al ocurrido en los catalizadores que contienen Ge.

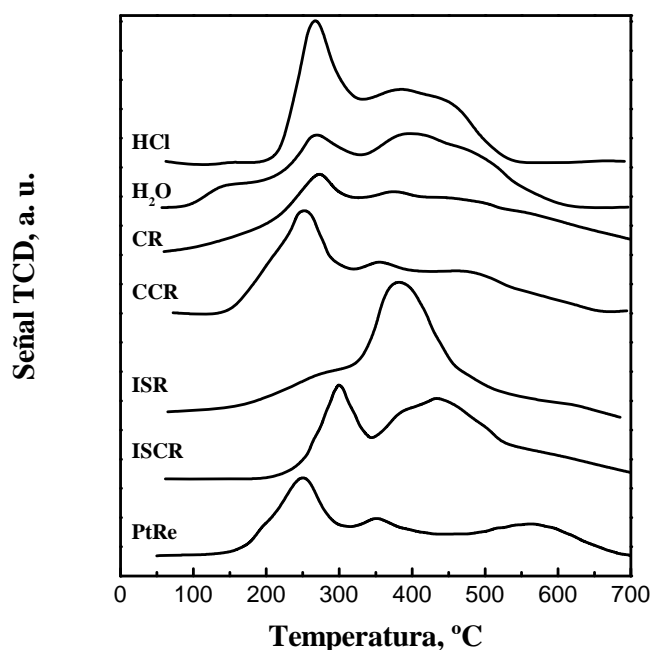


Figura 2: perfiles de TPR de los catalizadores PtRe y PtReSn/Al₂O₃.

HIDROGENÓLISIS DE CICLOPENTANO

Como se mencionó en capítulos previos, la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano proporciona información acerca del grado de interacción entre los metales que componen el catalizador. La fase activa está compuesta por Pt-Re y el agregado de Ge o Sn destruye los ensambles activos disminuyendo la actividad catalítica.

La Figura 3 presenta los valores de conversión de ciclopentano a los 5 min de reacción. Es importante señalar que el catalizador PtRe posee una actividad hidrogenolítica muy alta (32 % de conversión), por lo tanto el agregado de Ge por cualquier método y modo de activación resulta sumamente efectivo para reducir significativamente la actividad hidrogenolítica. Como la hidrogenólisis de ciclopentano es una reacción demandante, pocos átomos de Ge destruyen los ensambles activos de la reacción. De acuerdo a los resultados observados en la Figura 3, el orden de actividad hidrogenolítica es el siguiente: PtReGe (0.3; HCl) > PtReGe CCR > PtReGe CR >

PtReGe (0.3; H₂O) > PtReGe ISCR > PtReGe ISR. Según estos resultados, el catalizador PtReGe ISR posee la mayor interacción entre la fase metálica activa (Pt-Re) y el Ge de la serie de catalizadores PtReGe/Al₂O₃. Los resultados obtenidos con los catalizadores preparados por reducción catalítica no se corresponden con una mayor interacción entre el Ge y la fase activa (Pt-Re). Esto se explica teniendo en cuenta que los catalizadores preparados por reducción catalítica poseen menor tenor de Ge. En efecto, en el caso del catalizador preparado en HCl posee un 30 % menos de Ge que el valor nominal. Por esta razón poseen una actividad hidrogenolítica ligeramente superior a los catalizadores preparados por los métodos tradicionales.

El efecto de la activación por calcinación-reducción o reducción directa se puede determinar examinando los catalizadores preparados por coimpregnación e impregnación sucesiva. En ambos casos, los catalizadores activados por calcinación – reducción poseen mayor actividad hidrogenolítica que los activados por reducción directa. De acuerdo a Pieck et al. [2] la calcinación a 450 °C destruye parcialmente la interacción entre dos metales. Esto se debe a que durante la etapa de calcinación se producen óxidos de los metales. Estos se segregan e interaccionan fuertemente con el soporte. Durante la reducción solo una parte de ellos vuelve a interaccionar. La migración de los óxidos está limitada por el grado de humedad del soporte. Mieville [3] reportó que la migración de los óxidos de los catalizadores Pt-Re/Al₂O₃ es fuertemente inhibida si el catalizador es calcinado a temperaturas superiores a 300 °C. Wagstaff y Prins [4] obtienen la misma conclusión y especulan que las especies de óxidos hidratados son las especies móviles. Hilbrig et al. [5] mostraron que el grado de interacción Pt-Re está relacionado a la temperatura de calcinación de la muestra. Malet et al. [6] demostraron que el cloro presente en el soporte en atmósfera oxidante reacciona con los metales produciendo especies oxiclорadas fuertemente unidas a la alúmina. Por lo tanto, la migración, de las especies metálicas es inhibida y se forma menor cantidad de “aleaciones”. En el caso de los catalizadores activados por reducción directa, los óxidos de los metales pueden migrar para correducirse debido a que el tenor de humedad del soporte permite una mejor movilidad de los óxidos metálicos.

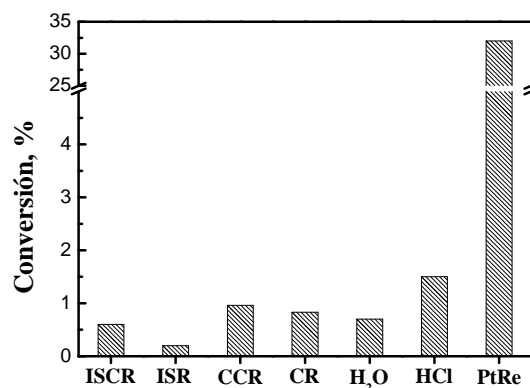


Figura 3: conversión de ciclopentano a los 5 min de reacción, en los catalizadores PtReGe/Al₂O₃.

La conversión de ciclopentano de los catalizadores PtReSn/Al₂O₃ se presenta en la Figura 4. La menor conversión de ciclopentano alcanzada con los catalizadores PtReSn/Al₂O₃ respecto al catalizador base, se debe al bloqueo de los ensambles Pt-Re por parte del Sn. Se puede observar que la actividad hidrogenolítica de los catalizadores presenta el siguiente orden: PtReSn ISCR > PtReSn ISR > PtReSn (0.3; H₂O) > PtReSn CCR > PtReSn CR > PtReSn (0.3; HCl). Estos resultados indican que el catalizador PtReSn preparado en HCl por reducción catalítica posee la mayor interacción del Sn con la fase activa.

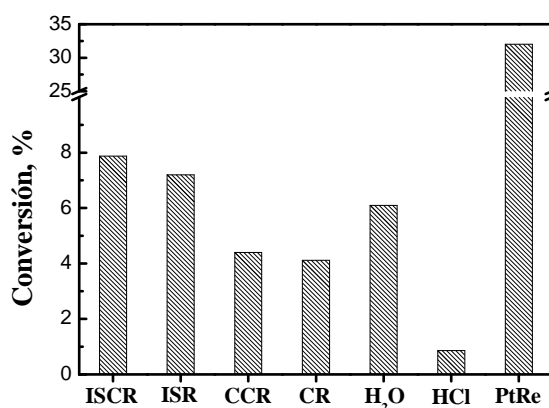


Figura 4: conversión de ciclopentano a los 5 min de reacción de los catalizadores PtReSn/Al₂O₃.

Al igual que en la serie de catalizadores PtReGe/Al₂O₃, los catalizadores activados por reducción directa muestran una mayor interacción de la fase metálica

activa (Pt-Re) con el tercer metal (Sn) que sus correspondientes calcinados-reducidos. Nuevamente el efecto de la calcinación es producir la segregación del metal no activo (Sn) de la fase activa, con el consiguiente aumento de la actividad hidrogenolítica.

DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO

En la Figura 5 se presentan los porcentajes de conversión promedio de ciclohexano empleando los catalizadores PtReGe/Al₂O₃ y PtReSn/Al₂O₃. En el caso de emplear catalizadores preparados por impregnación sucesiva y por coimpregnación, se obtiene mayor conversión con aquellos catalizadores activados por calcinación-reducción que con los activados por reducción directa, siguiendo la tendencia encontrada en la hidrogenólisis de ciclopentano.

El Re no es activo para la deshidrogenación de ciclohexano [7], así como tampoco lo son el Ge y el Sn. Si bien el grado de conversión en la reacción de deshidrogenación de ciclohexano es mayor empleando catalizadores PtReSn/Al₂O₃ que PtReGe/Al₂O₃, las tendencias observadas son las mismas. Puede decirse que la interacción entre el Ge y la fase activa es mayor que la que existe entre el Sn y la fase activa (Pt-Re).

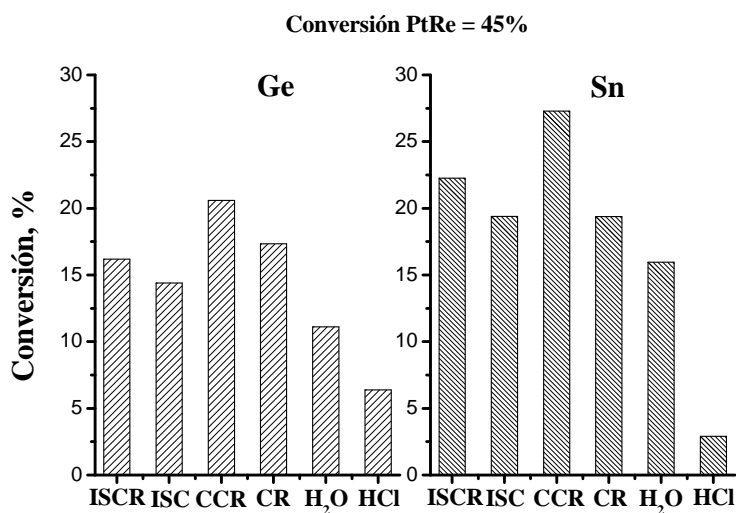


Figura 5: conversión promedio de ciclohexano, empleando los catalizadores PtReGe/Al₂O₃ y PtReSn/Al₂O₃.

Cabe destacar que la caída de la actividad deshidrogenante por el agregado de Ge o Sn (Figura 5) es mucho menor que la disminución de la actividad hidrogenolítica (Figuras 3 y 4). Esta diferencia se debe a que la reacción de hidrogenólisis es demandante mientras que la reacción de deshidrogenación es no demandante.

QUIMISORCIÓN DE CO

Dadas las condiciones de quimisorción empleadas, el CO selectivamente se quimisorbe sobre el Pt y no sobre el Re, Ge ó Sn. En las Figuras 6 y 7 se muestran los resultados de quimisorción obtenidos para la serie de catalizadores PtReGe/Al₂O₃ y PtReSn/Al₂O₃ respectivamente. Comparando las Figuras 6 y 7 se puede deducir que los catalizadores trimetálicos que contienen Ge poseen mayor capacidad de quimisorber CO que los catalizadores de que contienen Sn. Este hecho es destacable dado que los catalizadores de PtReSn poseen mayor capacidad deshidrogenante que los catalizadores de PtReGe. La pérdida de actividad esta relacionada al efecto inhibitor del Sn y del Ge, que bloquea los sitios activos del Pt (efecto geométrico) o modifica las propiedades del Pt que es el elemento activo (efecto electrónico).

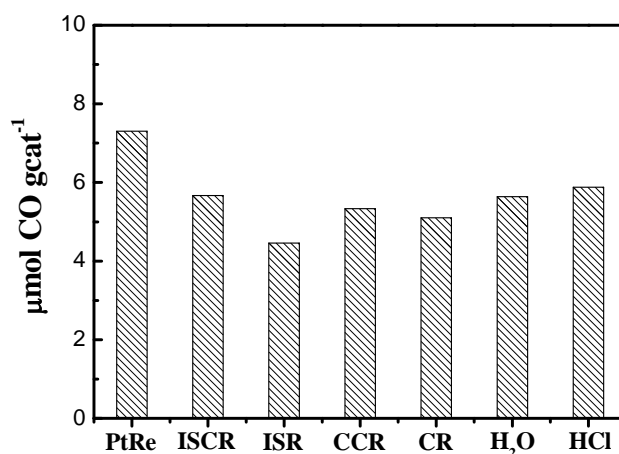


Figura 6: $\mu\text{mol CO gcat}^{-1}$, para los catalizadores PtRe y PtReGe/Al₂O₃.

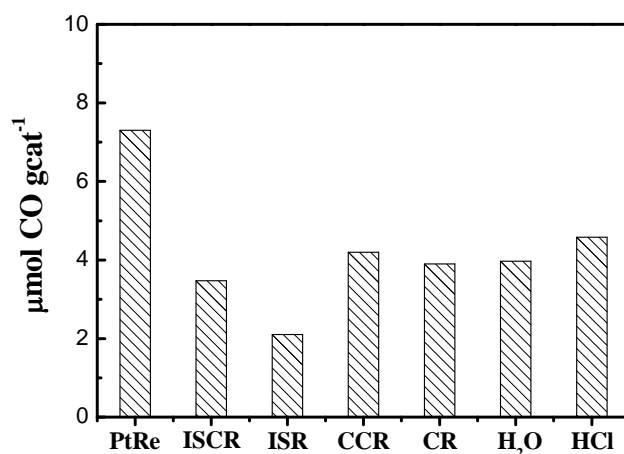


Figura 7: $\mu\text{mol CO gcat}^{-1}$ para los catalizadores PtRe y PtReSn/Al₂O₃

Se reportó una correlación directa entre la disminución de la actividad deshidrogenante de ciclohexano y la quimisorción de CO a medida que aumenta el contenido de Sn en catalizadores preparados por coimpregnación [8]. Un efecto análogo ocurre en los catalizadores que contienen Ge, sin embargo no existe una variación lineal entre deshidrogenación de ciclohexano y quimisorción de CO [9]. Esto puede deberse a que las modificaciones inducidas por el Ge sobre el Pt impiden en menor medida la quimisorción de CO respecto a la de hidrógeno. Woostsh et al. [10] obtuvieron que el agregado de 1 o 2 monocapas de Ge al catalizador de Pt produce una modificación de la interacción entre el Pt y el Ge que puede quimisorber CO pero no quimisorber hidrógeno, como consecuencia de la formación de una solución sólida entre el Pt y el Ge, originando un “catalizador bimetalico másico” enriquecido superficialmente con átomos de Pt.

ABSORCIÓN INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER DE CO

La interpretación del espectro IR provee información sobre la naturaleza y propiedades de los sitios de adsorción de los catalizadores estudiados.

En la Figura 8 se presentan los espectros de IR en el intervalo de número de onda 1950-2250 cm⁻¹. La banda presente a 2070 cm⁻¹ corresponde a la adsorción lineal del CO sobre el Pt [11-14].

La banda observada a 2201 se asigna a las interacciones entre el CO y la Al_2O_3 [15, 16].

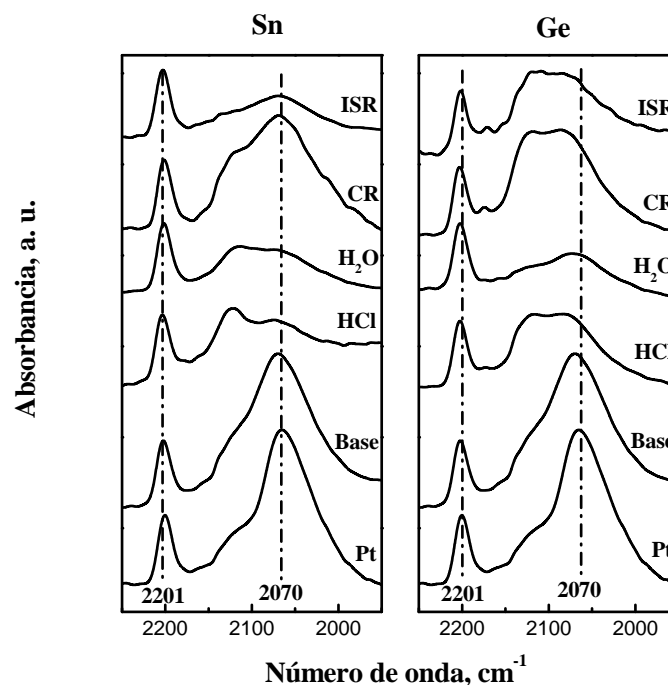


Figura 8: espectros IR de los catalizadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, PtRe, PtReGe y PtReSn preparados por reducción catalítica y por los métodos convencionales CR y ISR.

Como se mencionó en el Capítulo VI, Del Angel et al. [17] atribuyen el corrimiento de la banda correspondiente a Pt^0 (2070 cm^{-1}) hacia mayores frecuencias se debe a la interacción de los átomos de Pt con SnO_x y La_2O_3 donde el Pt es estabilizado en su estado oxidado (Pt^{2+}). Para los catalizadores en estudio se deduce que este efecto es producido por los óxidos de Sn y los de Ge. También otros autores encontraron en catalizadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que las bandas entre 2145 y 2120 cm^{-1} caracterizan complejos estables asignadas a $\text{Pt}^{2+}\text{-CO}$ [18] o $\text{Pt}^+\text{-CO}$ [19]. Dadas las condiciones de reducción empleadas es posible que óxidos de Ge y de Sn cercanos al Pt generen una transferencia electrónica por parte del Pt hacia ellos, esto puede justificar el corrimiento y la presencia de hombros alrededor de los 2100 a 2150 cm^{-1} . A mayor proximidad de los óxidos con el Pt se esperan obtener mayores modificaciones en la adsorción de CO. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, se infiere que en la serie de catalizadores $\text{PtReGe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ evaluados mediante FTIR-CO aquellos preparados por ISR, CR y

reducción catalítica en HCl presentan mayor interacción del Ge con la fase activa. En el caso de los catalizadores PtReSn/Al₂O₃ se observa una mayor modificación del pico principal respecto al catalizador base, en el espectro del catalizador PtReSn (0.3; HCl). Esto indica que por el método de reducción catalítica empleando HCl se logra mayor interacción entre el Sn y la fase activa.

Si bien, los resultados de FTIR-CO reflejan una mayor interacción entre el Sn y Pt-Re en los catalizadores preparados por reducción catalítica al compararlos con los preparados por métodos tradicionales, no se verifica una mayor interacción entre el tercer metal y la fase activa en la serie de catalizadores PtReGe/Al₂O₃ del catalizador preparado por reducción catalítica empleando H₂O como medio de impregnación respecto a los preparados por métodos convencionales.

Además se corrobora que la interacción del Ge con la fase metálica es mayor a la del Sn.

DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE PIRIDINA

La acidez total de los catalizadores y la distribución de sitios ácidos se evalúa mediante desorción a temperatura programada (TPD). La Figura 9 muestra los perfiles de TPD de los catalizadores PtRe y PtReGe/Al₂O₃.

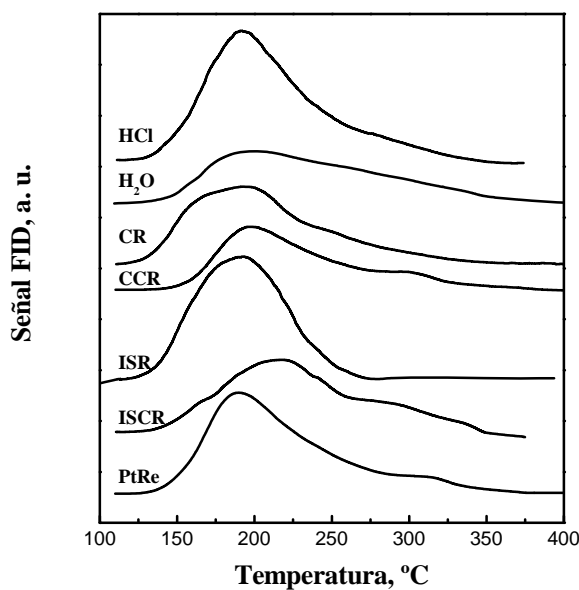


Figura 9: perfiles de TPD de los catalizadores PtRe y PtReGe/Al₂O₃.

Teniendo en cuenta que los sitios de acidez fuerte retienen piridina a altas temperaturas, según las temperaturas de desorción halladas, puede decirse que con el agregado de Ge independientemente del medio de impregnación utilizado se eliminan parcialmente los sitios de fuerte acidez. Los sitios débiles o medios sufren modificaciones que dependen de la forma de incorporación del Ge.

Se observa que la activación por calcinación-reducción conduce a catalizadores con menor fuerza ácida que los catalizadores activados por reducción directa. Esto puede observarse comparando los perfiles de desorción de piridina de los catalizadores preparados por coimpregnación e impregnaciones sucesivas. Esto resulta de la eliminación de cloro durante la etapa de calcinación. La mayor acidez del catalizador preparado por reducción catalítica usando HCl respecto al preparado en H₂O puede explicarse por el diferente contenido de cloro de ambos catalizadores (1.34 y 1.06 % respectivamente) [20].

En la Figura 10 se muestran los perfiles de TPD de los catalizadores PtRe y PtReSn/Al₂O₃, al igual que los catalizadores trimetálicos que contienen Ge, los resultados indican una leve variación en la distribución de la fuerza de los sitios ácidos según el método de preparación utilizado. Puede notarse que en el caso del catalizador PtReSn ISR la zona de desorción atribuida a sitios de baja acidez (150-180 °C) es mayor a la del catalizador PtReSn ISCR. Por otra parte, esa misma zona es mayor en la curva de desorción del catalizador PtReSn CCR que en la del PtReSn CR.

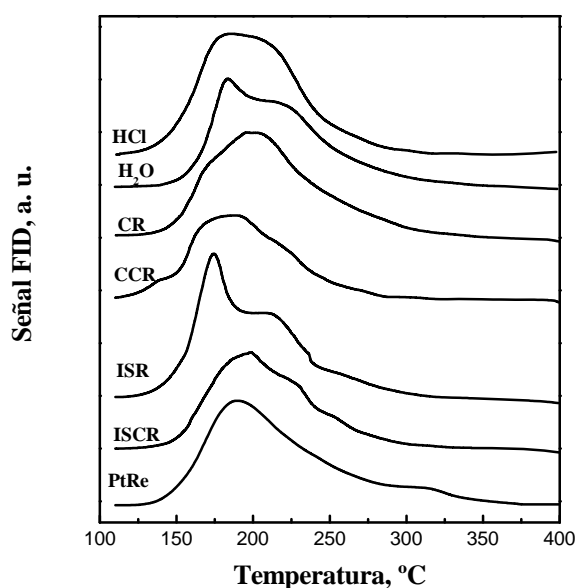


Figura 10: perfiles de TPD de los catalizadores PtRe y PtReSn/Al₂O₃

La Tabla I muestra las áreas bajo la curva de los catalizadores PtReGe/Al₂O₃ y PtReSn/Al₂O₃ referidas al catalizador PtRe. Se observa que los catalizadores PtReSn/Al₂O₃ poseen una menor acidez total que la serie PtReGe/Al₂O₃. Esta tendencia se explica teniendo en cuenta que los óxidos de Ge son ácidos débiles y que los óxidos de Sn son bases débiles.

Tabla I: áreas bajo la curva de TPD de los catalizadores PtReGe/Al₂O₃ y PtReSn/Al₂O₃ referidas al catalizador PtRe (base).

Método de preparación	Área relativa al catalizador PtRe	
	Ge	Sn
ISCR	0.89	0.80
ISR	1.02	0.92
CCR	0.72	0.71
CR	0.89	0.93
H ₂ O	0.80	0.90
HCl	1.25	1.10

ISOMERIZACIÓN DE *n*-C₅

Durante la reacción de *n*-C₅, se produce isomerización, hidrocrqueo e hidrogenólisis. De acuerdo a los productos obtenidos pueden evaluarse la función ácida y metálica del catalizador. En la Tabla II se presentan los resultados de conversión, y selectividad a *i*-C₅, C₁ y C₁-C₄ a los 5 y 240 min de reacción de *n*-C₅ empleando los catalizadores PtRe y PtReGe/Al₂O₃. Además, en la Tabla II se incluye el parámetro $(X_i - X_f)/X_i$ que representa la disminución de la conversión desde el inicio del experimento (X_i) hasta la conversión final (X_f) relativa al valor de conversión inicial. Cuanto mayor es este parámetro mayor es la desactivación que sufre el catalizador.

La selectividad a *i*-C₅ puede considerarse representativa de la función ácida (requiere sitios de mediana acidez), la selectividad a C₁ representa la actividad de la función metálica (hidrogenólisis) y por último la selectividad a gases livianos (C₁-C₄) permite estudiar la reacción de hidrocrqueo que está controlada por la función ácida (principalmente sitios de fuerte acidez).

Tabla II: porcentajes de conversión, selectividad a *i*-C₅, C₁ y C₁-C₄ a los 5 y 240 min de reacción de isomerización de *n*-C₅, y caída relativa de la actividad empleando los catalizadores PtRe y PtReGe/Al₂O₃.

Catalizador	Tiempo (min)	Conversión (%)	$(X_i - X_f)/X_i$	Selectividad (%)		
				<i>i</i> -C ₅	C ₁	C ₁ -C ₄
PtRe	5	32.0	0.80	46.6	4.05	16.0
	240	6.3		27.3	1.6	7.3
PtReGe ISCR	5	23.1	0.74	33.2	2.3	12.1
	240	6.0		24.0	1.1	2.9
PtReGe ISR	5	27.0	0.38	43.6	1.8	4.4
	240	16.6		44.7	1.5	5.5
PtReGe CCR	5	16.4	0.12	36.6	1.9	6.1
	240	14.4		26.9	1.7	5.8
PtReGe CR	5	20.3	0.71	36.8	2.2	5.8
	240	5.8		36.0	0.9	1.4
PtReGe (0.3; H ₂ O)	5	37.0	0.59	56.0	1.1	7.2
	240	15.2		41.0	1.2	3.7
PtReGe (0.3; HCl)	5	39.2	0.61	55.8	1.3	7.8
	240	15.3		39.4	1.1	2.9

Al analizar los resultados de conversión y del parámetro $(X_i - X_f)/X_i$ se observa que el catalizador base posee una buena actividad inicial pero sufre una fuerte desactivación. Además, se puede observar que el agregado de Ge disminuye la actividad inicial excepto en los catalizadores preparados por reducción catalítica. El catalizador PtReGe ISCR también es fuertemente desactivado durante la reacción pero el valor de actividad inicial es menor que la del catalizador base. De acuerdo al valor de $(X_i - X_f)/X_i$ el catalizador más estable es el PtReGe CCR pero posee una baja actividad inicial. Por último se observa que todos los catalizadores son más estables que el catalizador base.

Es notable el efecto de la calcinación sobre la actividad catalítica, los catalizadores activados por calcinación – reducción que poseen menor acidez (de acuerdo a los valores de TPD de piridina mostrados anteriormente) tienen menor actividad (conversión) que los activados por reducción directa preparados por el mismo método. El catalizador PtReGe (0.3; HCl) es el más activo en concordancia con su

mayor acidez. También puede observarse los catalizadores que contienen Ge preparados por los métodos tradicionales (impregnación sucesiva y coimpregnación) poseen menor selectividad a *i*-C₅ que el catalizador PtRe (base). Con los catalizadores trimetálicos preparados por reducción catalítica se obtiene mayor selectividad a *i*-C₅. Además, se puede apreciar que la etapa de calcinación en los catalizadores preparados por impregnación sucesiva y por coimpregnación disminuye la selectividad a *i*-C₅. Estos resultados pueden explicarse considerando que la reacción de isomerización procede a través de un mecanismo bifuncional metal-ácido, siendo la etapa limitante aquella que ocurre sobre la función ácida.

Con respecto a la selectividad a C₁-C₄, que permite evaluar la reacción de craqueo que requiere sitios de mayor acidez que los necesarios para la isomerización, puede decirse que las diferencias poco significativas halladas en la distribución de sitios ácidos determinadas por TPD se reflejan en los resultados de selectividad a C₁-C₄ que se muestran en la Tabla II. El catalizador PtReGe ISCR posee una alta selectividad inicial a C₁-C₄ que se explica considerando la presencia de sitios ácidos fuertes (ver Figura 9).

El catalizador base posee la mayor selectividad inicial a C₁, la cual disminuye drásticamente por la deposición de coque. Esta alta selectividad a C₁ explica la razón por la cual estos catalizadores se usan industrialmente luego de ser pasivados con azufre. El agregado de Ge por cualquier método disminuye la capacidad hidrogenolítica, esto concuerda con la disminución observada en la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano (ver Figura 3).

En la Tabla III se muestran los valores de conversión, y selectividad a *i*-C₅, C₁ y C₁-C₄ a los 5 y 240 min de reacción de *n*-C₅, empleando los catalizadores PtRe y PtReSn/Al₂O₃. También se encuentran los valores del parámetro $(X_i - X_f)/X_i$. Se observa que la serie de catalizadores trimetálicos presenta una mayor actividad, estabilidad y selectividad a *i*-C₅ que el catalizador base. Esta mayor selectividad a *i*-C₅ hallada concuerda, en términos generales, con los resultados de desorción de piridina a temperatura programada. En el caso de los catalizadores PtReSn/Al₂O₃ preparados por los métodos de coimpregnación e impregnación sucesiva, la etapa de calcinación aumenta la actividad (mayor porcentaje de conversión) y disminuye la selectividad a *i*-C₅.

En referencia al porcentaje de selectividad a C₁, puede establecerse que el agregado de Sn, mediante los tres métodos de preparación empleados, disminuye la

actividad hidrogenolítica, en la reacción de *n*-C₅ al igual que en la reacción de hidrogenólisis de ciclopentano.

La producción de gases livianos en la reacción de *n*-C₅, al emplear catalizadores PtReSn/Al₂O₃ es apreciablemente menor que la obtenida con el catalizador PtRe. La única excepción es el catalizador PtReSn ISCR que produce una gran cantidad de C₁-C₄ al inicio de la reacción. Esto está de acuerdo con la mayor cantidad de sitios de acidez fuerte que posee este catalizador (ver Figura 10).

Tabla III: porcentajes de conversión, caída relativa de la actividad y selectividad a *i*-C₅, C₁ y C₁-C₄ a los 5 y 240 min de reacción de isomerización de *n*-C₅, empleando los catalizadores PtRe y PtReSn/Al₂O₃.

Catalizador	Tiempo (min)	Conversión (%)	$(X_i - X_f)/X_i$	Selectividad (%)		
				<i>i</i> -C ₅	C ₁	C ₁ -C ₄
PtRe	5	32.0	0.80	46.6	4.05	16.0
	240	6.3		27.3	1.6	7.3
PtReSn ISCR	5	43.5	0.27	49.9	1.7	19.7
	240	31.8		65.4	1.2	4.0
PtReSn ISR	5	43.5	0.33	63.5	1.5	6.8
	240	29.3		50.6	0.6	3.8
PtReSn CCR	5	38.0	0.11	65.1	1.7	4.8
	240	33.9		63.5	0.6	3.5
PtReSn CR	5	31.3	0.52	70.6	1.0	3.5
	240	15.1		51.7	0.7	1.6
PtReSn (0.3; H ₂ O)	5	39.2	0.43	55.8	1.4	4.7
	240	22.3		54.3	1.1	3.6
PtReSn (0.3; HCl)	5	43.0	0.65	66.5	1.2	4.0
	240	15.2		62.0	1.1	3.5

El agregado de Sn al catalizador PtRe (base) incrementa la isomerización; esto está relacionado a que la reacción de isomerización está controlada por la función ácida. Shen et al. [21] señalaron que el Sn disminuye la acidez del soporte principalmente los sitios de fuerte acidez (esto se confirmó mediante TPD de piridina). Mientras que los

sitios de acidez débil y media son incrementados. En consecuencia la isomerización es mejorada porque no necesita de sitios de fuerte acidez [22, 23]. Por lo tanto, el hidrocrqueo que ocurre en los sitios de fuerte acidez es inhibido. Con respecto a la actividad hidrogenolítica, el agregado de Sn también disminuye la actividad del catalizador base. Así se produce un incremento indirecto de los productos de isomerización debido a la disminución del craqueo sobre la función metálica.

Si se sigue la evolución de la selectividad a *i*-C₅ y C₁-C₄ del catalizador PtReSn ISCR se encuentra que inicialmente la selectividad a C₁-C₄ es alta y luego disminuye mientras que con la selectividad a *i*-C₅ ocurre lo contrario. Este comportamiento está vinculado con la fuerza de los sitios ácidos que requieren las reacciones de craqueo (fuerte) e isomerización (media). El coque depositado a lo largo de la experiencia bloquea principalmente los sitios de fuerte acidez favoreciendo las reacciones de isomerización en lugar de las de craqueo.

Tanto la serie de catalizadores PtReGe/Al₂O₃ como la de PtReSn/Al₂O₃, poseen mayor estabilidad, es decir menor caída de conversión, que el catalizador base.

REACCIÓN *n*-C₇ A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

Como se mencionó en capítulos precedentes, mediante esta reacción se estudian las funciones ácida y metálica del catalizador. En la Tabla IV se presentan los valores de conversión y selectividad a tolueno, metano y C₁-C₄ a los 240 min de reacción de *n*-C₇ junto al parámetro de desactivación, $(X_i - X_f)/X_i$, de los catalizadores PtReGe/Al₂O₃ y del catalizador base (sin sulfurar). Se puede observar que el agregado de Ge independientemente del método utilizado mejora la estabilidad del catalizador base (menor valor de $(X_i - X_f)/X_i$). Siendo el catalizador preparado por reducción catalítica en HCl el más estable. La mejora en la selectividad a C₁ se debe a la eliminación de la actividad hidrogenolítica y está de acuerdo con los resultados mostrados anteriormente. Para evaluar el efecto del Ge sobre la formación de tolueno es necesario recordar que el mismo se produce por deshidrociclización de *n*-C₇ a través de un mecanismo bifuncional [24]. El mecanismo de deshidrociclización incluye reacciones de hidrogenación-deshidrogenación (rápidas) sobre la función metálica y reacciones de isomerización (lenta) sobre la función ácida [25]. Dado que la función ácida controla la formación de compuestos aromáticos, se espera obtener mayor cantidad de aromáticos

totales con los catalizadores de mayor acidez. Considerando los resultados de desorción a temperatura programa de piridina, con el catalizador PtReGe (0.3; HCl) se debería obtener el mayor rendimiento a tolueno. Sin embargo, su selectividad a tolueno, si bien es superior a la de los catalizadores trimetálicos preparados por los métodos tradicionales, es inferior a la del catalizador PtReGe (0.3; H₂O) que posee menor acidez. Esto puede justificarse considerando que el exceso de sitios ácidos conduce a la producción de gases (C₁-C₄) por craqueo que es también una reacción bifuncional controlada por la función ácida pero que requiere de sitios de mayor fuerza.

La selectividad a C₁-C₄, de la serie de catalizadores PtReGe/Al₂O₃ es inferior a la del catalizador PtRe. Esto puede explicarse considerando la disminución de la actividad hidrogenolítica (producción de C₁) como consecuencia del agregado de Ge. Además debe tenerse en cuenta que la reacción de hidrocraqueo, depende de la presencia de sitios ácidos fuertes, que también son disminuidos por el agregado de Ge.

Tabla IV: conversión, caída relativa de la actividad, selectividad a tolueno, C₁ y C₁-C₄, a los 240 min de reacción de *n*-C₇ a presión atmosférica empleando a los catalizadores PtRe y PtReGe/Al₂O₃.

Catalizador	Conversión, %	$(X_i - X_f)/X_i$	Selectividad, %		
			C ₁	Tolueno	C ₁ -C ₄
PtRe	34.0	0.56	2.6	47.0	12.2
PtReGe ISCR	34.1	0.52	1.2	35.0	10.0
PtReGe ISR	37.0	0.48	1.1	39.3	11.3
PtReGe CCR	30.0	0.56	1.3	36.3	11.4
PtReGe CR	24.0	0.53	1.0	41.0	9.8
PtReGe (0.3; H ₂ O)	38.1	0.49	1.2	59.6	11.8
PtReGe (0.3; HCl)	32.1	0.46	1.0	47.1	15.3

En la Figura 11 se presentan los resultados de conversión de *n*-C₇ en función del tiempo empleando catalizadores PtReSn/Al₂O₃ preparados por métodos convencionales (ISCR y CCR) y por reducción catalítica utilizando H₂O y HCl como medio de impregnación. Durante la primera hora de reacción los catalizadores preparados por reducción catalítica se desactivan en menor medida que los catalizadores preparados por ISCR y CCR; al término de la reacción los catalizadores preparados por reducción

catalítica presentan mayor actividad. El catalizador PtReSn (0.3; H₂O) resulta ser el más estable de los catalizadores comparados.

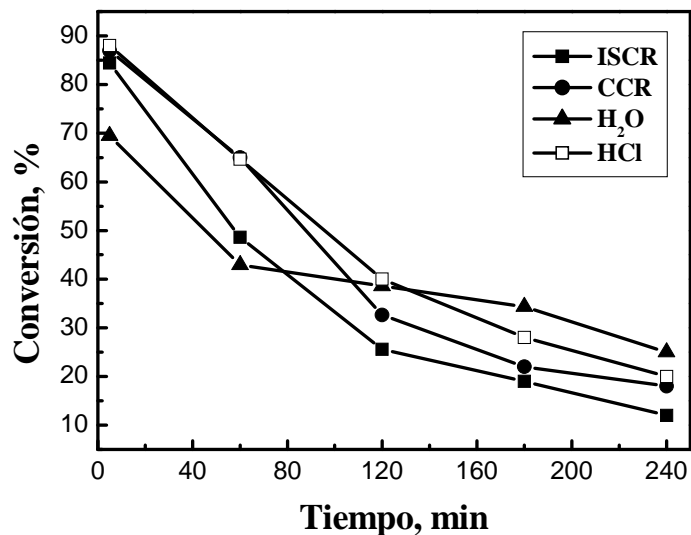


Figura 11: conversión de *n*-C₇ en función del tiempo, empleando catalizadores PtReSn/Al₂O₃.

La selectividad a tolueno en función del tiempo en la reacción test de *n*-C₇ empleando catalizadores PtReSn/Al₂O₃ ISCR, CCR, H₂O y HCl se muestra en la Figura 12. Puede observarse que a los 240 min de reacción ambos catalizadores preparados por reducción catalítica presentan mayor selectividad a tolueno que los preparados por métodos convencionales. Considerando que la formación de compuestos aromáticos procede según un mecanismo bifuncional controlado por la función ácida, el catalizador preparado en HCl presenta la mayor selectividad a tolueno de la serie de catalizadores comparados, de acuerdo a su mayor acidez (determinada mediante TPD).

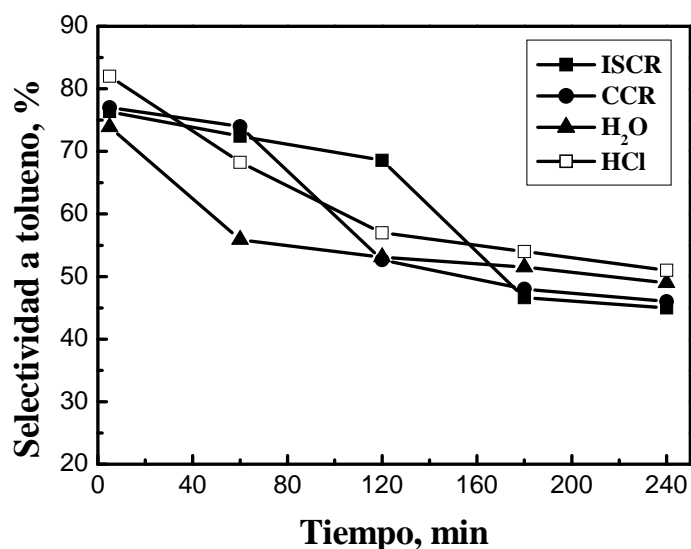


Figura 12: selectividad a tolueno en función del tiempo, empleando catalizadores PtReSn/Al₂O₃ en la reacción test de *n*-C₇.

Se presenta en la Figura 13 la evolución temporal de la selectividad a C₁-C₄ en la reacción test de *n*-C₇ empleando catalizadores PtReSn/Al₂O₃ preparados por reducción catalítica (H₂O y HCl) y mediante ISCR y CCR.

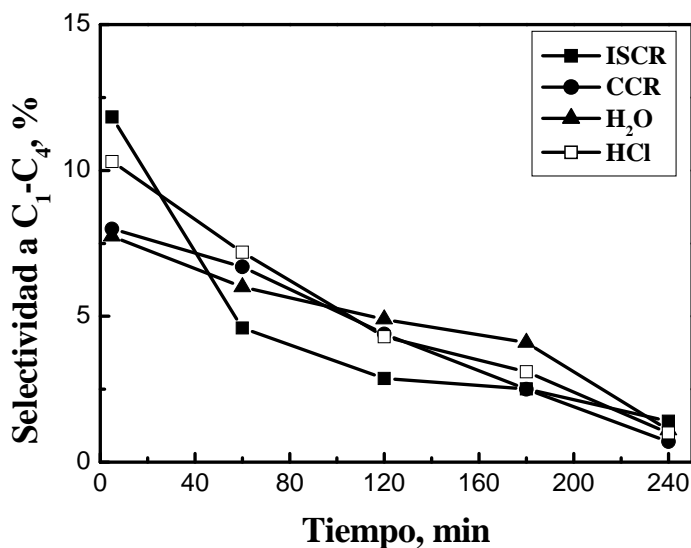


Figura 13: selectividad a C₁-C₄ en función del tiempo, empleando catalizadores PtReSn/Al₂O₃ en la reacción test de *n*-C₇.

Según los resultados de selectividad a C₁-C₄ puede decirse que: los catalizadores preparados por métodos convencionales exhiben menor capacidad de hidrocraqueo (menor producción de compuestos livianos). Se observa que la selectividad a C₁-C₄ disminuye en el transcurso de la reacción, como consecuencia de la deposición de coque.

OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

Durante las reacciones de isomerización de *n*-C₅ y reformado de *n*-C₇ se deposita coque, el cual desactiva lentamente al catalizador. Dadas las condiciones usadas (presión atmosférica) la deposición es importante y en poco tiempo se observa una gran disminución de la actividad catalítica. Por medio de TPO es posible diferenciar el quemado del coque que se encuentra sobre el metal del que se encuentra sobre el soporte. Pueden observarse, de acuerdo al tipo de soporte, concentración de coque y las condiciones operacionales (concentración de O₂, velocidad de calentamiento y caudal) dos picos o zonas de quemado. El coque que se quema a menor temperatura es el depositado sobre el metal (normalmente es más hidrogenado) y el coque que combustiona a mayor temperatura corresponde al coque depositado sobre el soporte [26-30]. Comúnmente entre 350 y 370°C se considera el límite de las dos zonas. No obstante, este límite depende del tipo de catalizador, tiempo de reacción y presión de operación. Además, por TPO es posible determinar cualitativamente el grado de polimerización del coque, dado que a mayor polimerización mayor es la temperatura de quemado. Si hay un solo pico de quemado la primera parte se considera sobre el metal y la segunda al coque sobre el soporte. Las Figuras 14 y 15 muestran los perfiles de TPO al final de la reacción de *n*-C₅ para los catalizadores PtRe y PtReGe/Al₂O₃, y catalizadores PtRe y PtReSn/Al₂O₃, respectivamente. En la Figura 14 se observa, que el catalizador base de PtRe posee un pico de combustión alrededor de 360 °C y se atribuye a la combustión del coque depositado en el soporte. También se puede observar un pico de quemado a baja temperatura (120 °C) debido a la desorción de hidrocarburos adsorbidos sobre el catalizador. A mayores temperaturas (120 – 250 °C) ocurre la combustión del coque depositado en el metal. Al agregar un tercer metal a la fase metálica, se produce una notable disminución de la cantidad de coque depositado en ambas funciones, siendo la cantidad de coque sobre la función metálica

prácticamente despreciable. Esto se debe a que la deposición de coque sobre el metal es una reacción sensible a la estructura, y los átomos de Ge destruyen los ensambles de Pt y Re impidiendo la deposición de coque sobre la función metálica.

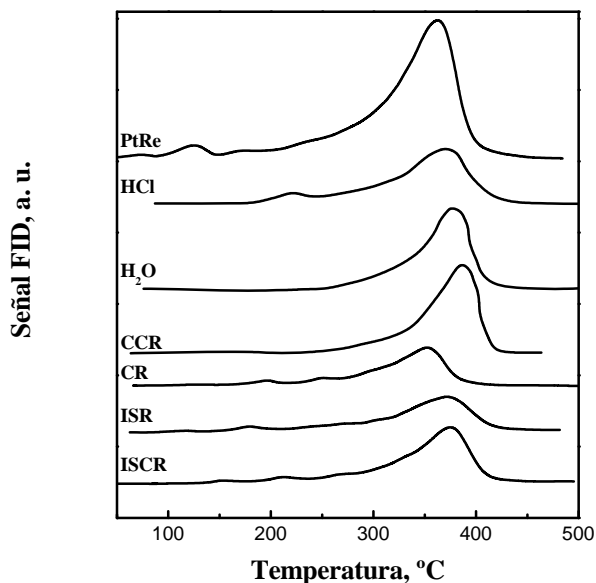


Figura 14: perfiles TPO de los catalizadores PtRe y PtReGe/Al₂O₃ luego de la reacción de isomerización de *n*-C₅.

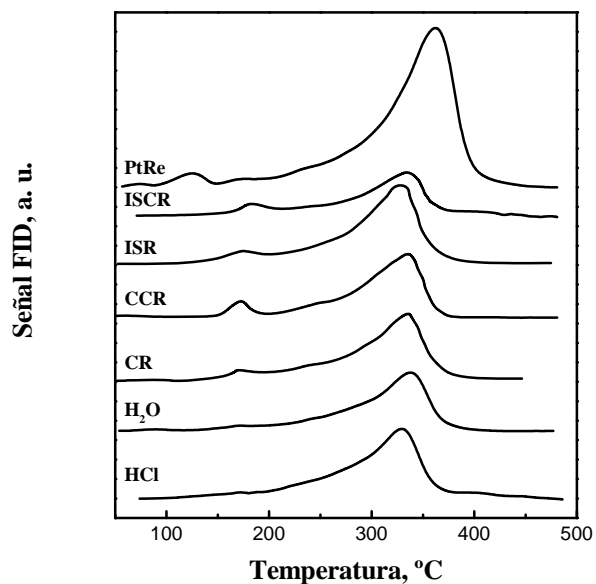


Figura 15: perfiles de TPO de los catalizadores PtRe y PtReSn/Al₂O₃ luego de la reacción de isomerización de *n*-C₅.

Finalmente, en la Figura 16 se presentan los perfiles de TPO de los catalizadores PtRe y PtReGe/Al₂O₃ luego de la reacción de *n*-C₇ corrobora que el coque se deposita preferencialmente sobre los sitios ácidos.

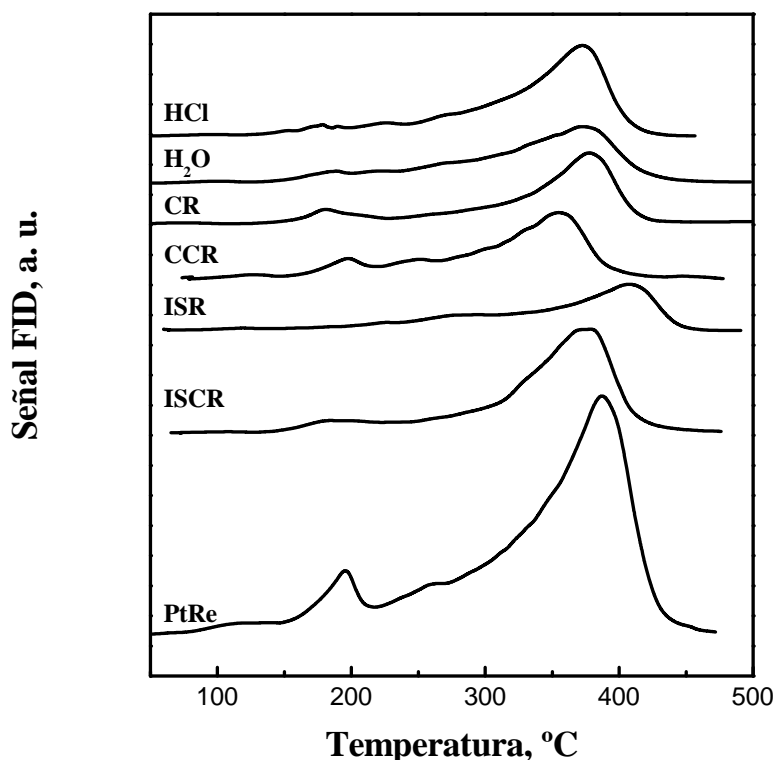


Figura 16: perfiles de TPO de los catalizadores PtReGe/Al₂O₃ luego de la reacción test de *n*-C₇.

Independientemente del método de preparación empleado, la adición de un tercer metal al catalizador PtRe, disminuye de manera importante la formación de coque. Este comportamiento se observa en las Tablas V y VI, en las que se presentan los porcentajes de carbón obtenidos por oxidación a temperatura programada. La Tabla V presenta los valores de porcentaje de carbono de los catalizadores PtRe y PtReGe/Al₂O₃ al final de las reacciones de *n*-C₅ y de *n*-C₇ y la Tabla VI de los catalizadores PtReSn/Al₂O₃ luego de la reacción de *n*-C₅.

De acuerdo al porcentaje de carbono depositado al final de la reacción de *n*-C₅ (Tabla V), en el caso de los catalizadores preparados por impregnación sucesiva y por coimpregnación de la serie PtReGe/Al₂O₃, los activados por reducción directa poseen

una menor cantidad de carbón depositado que aquellos previamente calcinados. Esto también se verifica en la reacción de $n\text{-C}_7$.

Tabla V: porcentaje de C depositado en los catalizadores PtRe y PtReGe/Al₂O₃ al final de las reacciones de isomerización de $n\text{-C}_5$ y test $n\text{-C}_7$.

Catalizador	C, %	
	$n\text{-C}_5$	$n\text{-C}_7$
PtRe	0.25	0.43
PtReGe ISCR	0.09	0.16
PtReGe ISR	0.08	0.09
PtReGe CCR	0.11	0.12
PtReGe CR	0.06	0.09
PtReGe (0.3; H ₂ O)	0.11	0.12
PtReGe (0.3; HCl)	0.11	0.14

Según los resultados presentados en la Tabla VI, el efecto de la calcinación en la formación de coque al término de la reacción de $n\text{-C}_5$, en los catalizadores preparados por coimpregnación e impregnación sucesiva de la serie PtReSn/Al₂O₃, es contrario al hallado en la serie PtReGe/Al₂O₃.

Tabla VI: porcentaje de C depositado en los catalizadores PtRe y PtReSn/Al₂O₃ al final de la reacción de isomerización de $n\text{-C}_5$.

Catalizador	C, %
PtRe	0.25
PtReSn ISCR	0.08
PtReSn ISR	0.12
PtReSn CCR	0.08
PtReSn CR	0.09
PtReSn (0.3; H ₂ O)	0.09
PtReSn (0.3; HCl)	0.11

El agregado de Re al Pt conduce generalmente a una disminución de la cantidad de coque que se acompaña por un aumento de la formación de productos gaseosos [31-33]. Algunos autores concluyen que la disminución de depósitos carbonosos resulta de la destrucción de los precursores del coque por hidrogenólisis [34]. También se ha

sugerido que la formación de precursores por deshidrogenación es menor en los catalizadores Pt-Re [35]. En el caso de los catalizadores trimetálicos la menor formación de coque respecto al catalizador base se debe a la menor formación de precursores de coque. Estos son compuestos deshidrogenados (olefinas) que polimerizan sobre el soporte ácido. Las experiencias de deshidrogenación de ciclohexano mostraron que el agregado de un tercer metal inactivo (Ge o Sn) disminuye la actividad de deshidrogenación del catalizador PtRe. Otro factor que influye sobre la deposición de coque es la función ácida [36, 37]. Los sitios de fuerte acidez son los responsables de las reacciones de polimerización que conducen a la formación y deposición de coque. Por lo tanto, la menor formación de coque se atribuye a la menor producción de precursores y a la menor acidez de los catalizadores respecto al catalizador base.

La menor deposición de coque en los catalizadores activados por reducción directa respecto a los activados por calcinación reducción observada en los catalizadores que contienen Ge, posiblemente se deba a la menor capacidad de producir compuestos deshidrogenados.

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales muestran que el agregado de Ge y Sn al catalizador PtRe (base) modifica tanto la función metálica como la función ácida. Sin embargo estas modificaciones dependen del método de preparación y de la forma de activación.

La activación por calcinación conduce a una pequeña segregación del metal inerte (Ge o Sn) de la fase metálica activa (Pt-Re). Se logra mayor interacción entre los tres metales si el catalizador se activa por reducción directa. También la activación influye sobre la función ácida, siendo los catalizadores activados por reducción directa los que poseen mayor acidez.

Tanto el agregado de Ge como el de Sn disminuyen la actividad deshidrogenante e hidrogenolítica del catalizador base, siendo el Ge el que más afecta la función metálica.

Las reacciones de isomerización de n -C₅ y reformado de n -C₇ mostraron que el agregado de Ge o Sn aumenta la estabilidad de los catalizadores debido a que se

minimizan las reacciones que conducen a la formación de coque. Mediante oxidación a temperatura programada se determinó menor cantidad de coque en los catalizadores trimetálicos que contienen Ge activados por reducción directa que en los activados por calcinación-reducción, en el caso de los catalizadores cuyo tercer metal es Sn ocurre lo contrario.

El catalizador PtReGe (0.3; H₂O) mostró la más alta actividad, estabilidad y selectividad a tolueno en la reacción de reformado de *n*-C₇ a presión atmosférica.



REFERENCIAS

- [1] S. R. de Miguel, O. A. Scelza, A. A. Castro, Appl. Catal. 44 (1988) 23.
- [2] C. L. Pieck, P. Marécot, J. Barbier, Appl. Catal. A: General 141 (1996) 229.
- [3] R. Mieville, J. Catal. 87 (1984) 437.
- [4] N. Wagstaff and R. Prins, J. Catal. 50 (1979) 434.
- [5] F. Hilbrig, C. G. Michel, G. L. Haller, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9893.
- [6] P. Malet, G. Munuera, A. Caballero, J. Catal. 115 (1989) 567.
- [7] C. L. Pieck, P. Marécot, J. M. Parera, J. Barbier, Appl. Catal. A, 126 (1995) 153.
- [8] C. L. Pieck, C. R. Vera, J. M. Parera, G. N. Giménez, L. R. Serra, L. S. Carvalho, M. C. Rangel, Catal. Today 107-108 (2005) 637.
- [9] V. A. Mazzieri, C. L. Pieck, C. R. Vera, J. C. Yori, J. M. Parera, J. M. Grau, comunicación personal.
- [10] A. Wootsch, Z. Paál, N. Györffy, S. Ello, I. Boghian, J. Leverd and L. Pirault-Roy, J. Catal. 238 (2006) 67.
- [11] P. Hollins, Surf. Sci. Rep. 16, 51 (1992).
- [12] J. A. Anderson, C. H. Rochester, Catal. Today 10, 275 (1991).
- [13] F. Boccuzzi, G. Ghiotti, A. Chiorino, L. Marchese, Surf. Sci. 233, 141 (1990).
- [14] J. A. Anderson, M. G. V. Mordente, C. H. Rochester, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 85, 2983 (1989).
- [15] S. M. Zverev, L. A. Denisenko, A. A. Tsyganenko, Usp. Fotoniki 9, 96 (1987).
- [16] A. Tsyganenko, S. Zverev, React. Kinet. Catal. Lett. 36, 269 (1988).
- [17] G. Del Angel, A. Bonilla, Y. Peña, J. Navarrete, J. L. G. Fierro, D. R. Acosta, J. Catal. 219 (2003) 63–73.
- [18] Anderson, J. A., and Rochester, C. H., Catal. Today 10, 275 (1991).

- [19] Solomennikov, A., and Davydov, A., *Kinet. Katal.* 25, 403 (1984).
- [20] S. A. D'Ippolito, C. R. Vera, F. Epron, C. Especel, P. Marécot, C. L. Pieck, en prensa *Cat. Today*.
- [21] J. Shen, R. D. Cartright, Y. Chen, J. A. Dumesic, *Catal. Lett.* 26 (1994) 247.
- [22] D. E. Sparks, R. Srinivasan, B. H. Davis, *J. Mol. Catal.* 88 (1994) 325.
- [23] D. E. Sparks, R. Srinivasan, B. H. Davis, *J. Mol. Catal.* 88 (1994) 359
- [24] J. Barbier, "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 1.
- [25] J. M. Parera, N. S. Figoli, "Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology", G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera (Eds.), Marcel Dekker Inc., New York, 1995 cap. 3.
- [26] J. M. Parera, N. S. Figoli, E. M. Traffano, J. N. Beltramini, E. E. Martinelli, *Appl. Catal.* 5 (1983) 33.
- [27] J. Barbier, P. Marécot, N. Martin, L. Ellassal, R. Maurel, "Catalyst Deactivation", P. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Publ. Co, Amsterdam (1980) p. 53.
- [28] B. B. Zharkov, L. B. Galperin, V. L. Medzkinskii, L. F. Butochnikova, A. N. Frasilnikov, I. D. Yukova, *React. Kinet. Catal. Lett.* 32 (1986) 457
- [29] J. Barbier, E. J. Churin; J. M. Parera, J. Riviere; *React. Kinet. Catal. Lett.* 29 (1985) 323.
- [30] C. L. Pieck, E. L. Jablonski, J. M. Parera; *Appl. Catal.* 70 (1991) 19.
- [31] J. M. Parera, R. J. Verderone, C. A. Querini, "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1987, p. 135.
- [32] J. Barbier, *Appl. Catal.* 23 (1986) 225.
- [33] J. Margistfalvi, S. Göbölös, E. Kxaysser, M. Hegedüs, F. Nagy, Koltai, *React. Kinet. Catal. Lett.* 24 (3-4) (1984) 315.
- [34] J. Barbier, "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 1.
- [35] J. M. Parera, R. J. Verderone, C. A. Querini, "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1987, p. 135.
- [36] J. M. Parera, N. S. Figoli, E. L. Jablonski, M. R. Sad, J. N. Beltramini, "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1980, p. 571.
- [37] J. Barbier, L. Ellassal, N. S. Nep, M. Guisnet, W. Molina, Y. R. Zhang, J. P. Bournonville, J. P. Franck, *Bull. Soc. Chim. France*, 1984, 250.

CAPÍTULO VIII

DESACTIVACIÓN Y REGENERACIÓN

Haz que tu opinión tenga el peso suficiente en el medio en el que estamos inmersos, para que no sea desplazada por las fuerzas de empuje del medio.

OBJETIVOS

- ▶ Estudiar las condiciones de regeneración: flujo de O₂, O₃ y tiempo, para los catalizadores preparados por reducción catalítica que exhibieron mejor performance: PtReGe (0.1; H₂O) y PtReSn (0.1; H₂O).
- ▶ Se estudia a la desactivación de los catalizadores producida por la formación y acumulación progresiva de coque.

ASPECTOS GENERALES

REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR DE REFORMADO

Durante el proceso de reformado de naftas el catalizador se desactiva por formación de coque. Para compensar la disminución de la actividad, industrialmente, se aumenta la temperatura de operación. Sin embargo, el catalizador debe ser regenerado mediante una combustión continua o periódica de coque. En el caso de un reactor de lecho fijo la regeneración se efectúa después de cierto tiempo de operación.

Los principales parámetros que afectan la desactivación de los catalizadores de reformado por coque son: las presiones de hidrógeno y de hidrocarburo, la velocidad espacial, la temperatura de reacción y la composición de la alimentación [1].

La velocidad de acumulación de coque para una dada reacción y bajo determinadas condiciones puede variar significativamente con la estructura del catalizador que incluye el tipo de metal, el tamaño de los cristales, promotores y soporte [2].

La regeneración y desactivación fueron ampliamente estudiadas en cuanto a la naturaleza de la deposición de coque sobre diferentes sitios metálicos y ácidos del catalizador, mediante oxidación a temperatura programada o técnicas similares, como hacen referencia Kern y Jess [3], Beltramini et al. [4], Parera [5], Zhang et al. [6] y Fung et al. [7] entre otros [8-14].

La regeneración en flujo de oxígeno de una partícula con coque involucra procesos de transporte y de reacción química, dado que el oxígeno debe ser transportado por transferencia de masa externa y difusión en el poro a la superficie interna coqueada [3]. Kern y Jess en su publicación [3] presentan un modelo de regeneración de un catalizador de reformado de nafta comercial; se recomienda su lectura para detalles relacionados por ejemplo a: cinética intrínseca del quemado de coque, parámetros difusionales, modelado de regeneración en un reactor de lecho fijo, influencia de la transferencia de masa interna, modelo del núcleo no reaccionado con influencia de reacción química, efecto de la temperatura de regeneración, etc.

Durante la primera etapa de regeneración, quemado de coque, los efectos exotérmicos son el parámetro clave a controlar. El componente metálico activo es principalmente sinterizado durante la fase de quemado de coque, debido al excesivo aumento de temperatura (> 500 °C).

Según Adžamić et al. [15] pueden lograrse largos ciclos de operación: reduciendo la severidad de operación (disminuyendo el valor de número de octano), disminuyendo la capacidad basada en los requerimientos de reformado de número de octano, y obteniendo la mejor dispersión del componente activo del catalizador.

FORMACIÓN DE COQUE

Las reacciones de formación de coque son muy complejas. La carga total de coque se debe a la combinación de la formación de precursores de coque (compuestos insaturados), su polimerización (sobre el soporte o la fase metálica) y su destrucción por mecanismos ácidos o metálicos.

El coque está constituido por compuestos aromáticos polinucleares [16, 17] y el número de anillos en esos compuestos aumenta en función del tiempo de operación [16]. En consecuencia, el contenido de hidrógeno disminuye cuando el tiempo de coqueado aumenta [17-19] y el coque gradualmente se vuelve más grafitico [20, 21].

Se demostró que la deposición de coque ocurre en primer lugar sobre la función metálica y luego sobre la función ácida [19, 22-26]. Con respecto a la función que controla la duración del tiempo de desactivación se encuentran discrepancias. Algunos autores sostienen que la función controlante es la ácida [26, 27] mientras que otros

consideran a la función metálica como controlante [28, 29]. Parera y Figoli [30] concluyeron que si bien la función ácida determina la duración del tiempo de desactivación y la finalización del ciclo de operación, puede ocurrir lo contrario dependiendo de la composición de la función metálica.

Durante el proceso de regeneración con oxígeno se elimina en primer lugar el coque sobre la fase metálica, mientras que el coque depositado sobre el soporte requiere mayor tiempo y temperaturas más altas para ser eliminado [17].

Se proponen dos mecanismos de formación de coque. El primer mecanismo involucra una serie de reacciones de fragmentación y sucesivas reacciones de deshidrogenación, que conducen a la formación de átomos de carbono y estos átomos (o intermediarios parcialmente deshidrogenados) pueden combinarse para formar depósitos carbonosos más grafiticos y más tóxicos [31, 32]. El segundo mecanismo sugiere que la formación de coque se basa en reacciones de polimerización con la formación de diferentes tipos de depósitos carbonosos sobre la superficie metálica [22, 31-34].

Se asume que la formación de coque sobre sitios ácidos surge de la polimerización de intermediarios deshidrogenados generados por la función metálica [16, 31, 36-38].

En catalizadores bifuncionales, las propiedades de la fase metálica son responsables de la formación de coque [39] considerando que:

- ❑ Las olefinas se producen allí y pueden ser polimerizadas sobre los sitios ácidos del catalizador.
- ❑ Los polímeros producidos sobre el soporte pueden ser estabilizados a través de deshidrogenación por spillover inverso de hidrógeno.
- ❑ Los precursores de coque pueden ser destruidos a alta temperatura por el metal (y también sobre el soporte por spillover de hidrógeno).

La adición de Re, Sn y Ge al Pt conduce a la deposición de coque con una estructura más ordenada, principalmente sobre el soporte alúmina. Además, el agregado de Ge o Sn disminuye el efecto de spillover del metal, disminuyendo la velocidad de combustión de coque. Por estas razones se requiere mayor tiempo de regeneración [40].

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se estudia la desactivación de los catalizadores a causa de la deposición de coque que es un proceso reversible.

La desactivación se llevó a cabo empleando ciclopentano, ya que como se mencionó en el Capítulo II, es un fuerte promotor de la formación de coque [41-43]

La regeneración en presencia de oxígeno puede ocasionar problemas de sinterizado del metal, provocado por las altas temperaturas [44]. La temperatura de regeneración con O₂ se fijó en 450 °C a partir del análisis realizado sobre los resultados obtenidos por V. Mazzieri [45].

En el caso de la regeneración usando ozono, la temperatura de quemado es baja debido a su mayor reactividad. Además, a altas temperaturas el ozono se descompone en la fase gas sin llegar a reaccionar con el coque del catalizador [46]. A fin de evitar la segregación de la fase metálica otros investigadores utilizaron ozono para eliminar el coque [47-49]. El costo de la implementación tecnológica del quemado de coque al emplear ozono es mayor que al emplear oxígeno.

DESACTIVACIÓN POR FORMACIÓN DE COQUE

La Tabla I presenta los valores de porcentaje de carbono y otros resultados experimentales ya presentados en esta tesis referidos a la actividad metálica y ácida de los catalizadores PtReGe (0.1; H₂O) y PtReSn (0.1; H₂O). Las experiencias de desactivación con ciclopentano son importantes para determinar que promotor (Sn o Ge) favorece más la estabilidad dado que ambas fueron realizadas durante un tiempo de operación relativamente largo (7 h).

De acuerdo a publicaciones anteriores la cantidad de coque depositado sobre el metal depende de la dispersión de la fase metálica. Ha sido reportado que la resistencia a la deposición de coque es mayor si se tienen pequeñas partículas de Pt [22, 35, 50]. También se encontró que la dispersión metálica tiene influencia en la deposición total de coque (sobre ambas funciones), ya que se obtuvo una mayor cantidad de coque en catalizadores con alta dispersión [51]. La reacción de hidrogenólisis y la deposición de coque son reacciones sensibles a la estructura [52] y ambas requieren el mismo tipo de

sitios metálicos [33]. El Ge y el Sn producen el mismo efecto que el S, destruir los ensambles de Pt-Re. La deposición de coque también ocurre sobre el soporte (función ácida), donde se llevan a cabo reacciones de polimerización [36, 53, 54]. El porcentaje de carbón en los catalizadores PtReGe (0.1; H₂O) y PtReSn (0.1; H₂O) luego de la desactivación y sin regenerar es de 0.56 y 0.48 respectivamente. Esto indica que el catalizador PtReSn (0.1; H₂O) es más resistente a la desactivación por coque. La mayor estabilidad de este catalizador puede explicarse a partir de los resultados mostrados en la Tabla I.

Tabla I: valores de deshidrogenación de ciclohexano, hidrogenólisis de ciclopentano, quimisorción de CO, acidez total y acidez Brønsted de los catalizadores PtReGe (0.1; H₂O) y PtReSn (0.1; H₂O).

Catalizador	C, %	CH ^a	CP ^b	CO/Pt	Cl, %	Acidez Brønsted ^c	Área TPD piridina ^d
PtReGe (0.1; H ₂ O)	0.56	15.9	0.7	0.45	1.10	0.71	0.97
PtReSn (0.1; H ₂ O)	0.48	32.0	8.9	0.34	0.97	0.60	1.00

a: Conversión de ciclohexano, b: conversión de ciclopentano, c: conversión promedio de 3,3-dimetil-1-buteno relativa al catalizador base, d: relativa al catalizador base (PtRe/Al₂O₃)

Según los resultados presentados en la Tabla I el catalizador que contiene Sn posee mayor actividad deshidrogenante que el catalizador de Ge, a pesar de su menor capacidad de quimisorber CO. Esta aparente contradicción se discutió en el Capítulo VII y se atribuyó a la formación de una solución sólida entre el Pt y el Ge superficialmente enriquecida en Pt que puede quimisorber CO pero no quimisorbe hidrógeno. Además, la Tabla I muestra que la capacidad hidrogenolítica de los ensambles Pt-Re es afectada en mayor medida por el Ge. Respecto a la acidez total, ambos catalizadores poseen prácticamente la misma acidez total pero difieren en la acidez Brønsted. La menor deposición de coque en el catalizador trimetálico de Sn se explica considerando su mayor actividad hidrogenolítica (destrucción de los precursores) y una menor cantidad de sitios de acidez Brønsted. La reacción de deshidrogenación, de acuerdo a los resultados observados, posee menor influencia. Esto confirma que la polimerización del coque es controlada por la fuerza ácida del catalizador.

La localización del coque (sobre el metal o sobre el soporte) y la naturaleza del mismo (soft o grafitico) son parámetros más importantes para la estabilidad de los catalizadores que el contenido de coque [39]. A baja temperatura de combustión (250-300 °C) ocurre la combustión del coque depositado sobre la fase metálica, mientras que la segunda zona de quemado (400-450 °C) se atribuye al coque depositado sobre el soporte [55-58]. En los catalizadores coqueados en condiciones de laboratorio, dichas zonas se encuentran desplazadas a menores temperaturas.

En catalizadores bimetalicos Pt-Re/Al₂O₃ se determinó que el coque se encuentra finamente disperso (“soft” coque) y localizado principalmente sobre el soporte [59]. El factor de distribución de coque metal/soporte de los catalizadores bimetalicos es menor respecto al monometalico Pt/Al₂O₃. En los catalizadores trimetalicos en estudio, de acuerdo a las áreas bajo las curvas de TPO atribuidas a la deposición de coque sobre la fase metálica y sobre el soporte, también se observa un comportamiento similar al de los catalizadores bimetalicos (menor cantidad de coque sobre el metal respecto al que se encuentra sobre el soporte).

Por otra parte la cantidad de Cl afecta a la acidez del soporte y consecuentemente a la deposición de coque. El contenido de Cl para los catalizadores PtReGe (0.1; H₂O) y PtReSn (0.1; H₂O) es de 1.1 y 0.97 % respectivamente. Sachtler et al. reportaron que el cloro modifica la localización del coque, a alta carga de Cl corresponde una alta relación de deposición de coque soporte/metal [60]. Esto se verifica al comparar los perfiles de TPO de los catalizadores PtReGe (0.1; H₂O) y PtReSn (0.1, H₂O) sin regenerar que se muestran en la Figura 1, donde la mayor deposición de coque en el soporte del catalizador PtReGe (0.1; H₂O) está de acuerdo con su porcentaje de cloro.

En la Figura 1 se puede observar que la mayor diferencia se encuentra en el coque depositado sobre el soporte siendo muy baja cantidad de coque depositado en la función metálica. La pequeña cantidad de coque depositada sobre la fase metálica se debe a que la misma está compuesta por ensambles de los tres metales que dificulta la deposición de coque que es una reacción demandante [33]. El pico de combustión del catalizador PtReGe (0.1; H₂O) a los 120 °C se debe a la eliminación de hidrocarburos adsorbidos durante la reacción de coqueo con ciclopentano.

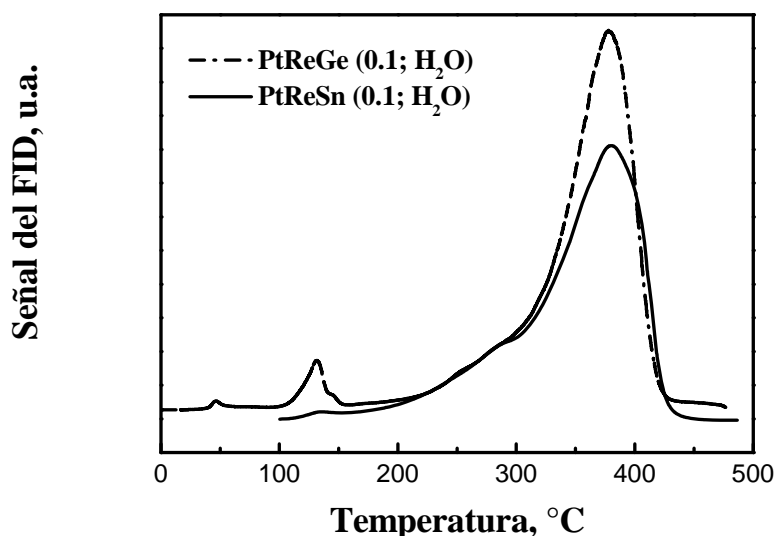


Figura 1: perfiles de TPO del catalizador PtReGe (0.1; H₂O) y PtReSn (0.1; H₂O).

REGENERACIÓN DE LOS CATALIZADORES USANDO OXÍGENO Y OZONO

En la Tabla II se muestra el porcentaje de carbón remanente determinado por TPO de los catalizadores de PtReGe (0.1; H₂O) y PtReSn (0.1; H₂O) parcialmente regenerados con oxígeno y ozono, también se incluye el porcentaje de carbón eliminado al realizar la regeneración. Según los resultados obtenidos, puede decirse que la regeneración en corriente de O₂ resulta ser más conveniente para efectuar la eliminación de coque. Además los catalizadores estudiados presentan la siguiente ventaja respecto catalizadores PtReGe y PtReSn con la siguiente carga metálica Pt = 0.3%, Re = 0.3 % y Ge = Sn = 0.1 % preparados por coimpregnación [45]: menor temperatura y tiempo de regeneración para eliminar casi la totalidad del coque depositado que no se logra en el caso de los catalizadores coimpregnados. En [45] se encontró la misma tendencia, es decir mayor deposición de carbono en el catalizador de Ge que en el de Sn (1.61 y 1.16 %, respectivamente). Estos valores casi triplican a los encontrados para los catalizadores preparados por reducción catalítica.

Tabla II: porcentaje de carbón hallado para los catalizadores PtReGe (0.1; H₂O) y PtReSn (0.1; H₂O) regenerados en flujo de O₂ a 450 °C y O₃ a 125 °C a distintos tiempos.

Catalizador	Tiempo de regeneración (h)	Carbón, %		Carbón eliminado, %	
		O ₂	O ₃	O ₂	O ₃
PtReGe (0.1; H ₂ O)	0.0	0.56	0.56	0.0	0.0
	0.5	0.18	0.36	67.9	35.7
	1.0	-	0.17	-	69.6
	2.0	0.03	0.07	94.6	87.5
	4.0	0.01	-	98.2	-
PtReSn (0.1; H ₂ O)	0.0	0.48	0.48	0.0	0.0
	0.5	0.15	0.37	68.8	22.9
	1.0	-	0.23	--	52.1
	2.0	0.03	0.07	93.8	85.4
	4.0	0.01	-	97.9	-

- Experiencias no realizadas.

Usando oxígeno en la regeneración, el porcentaje de eliminación de coque en función del tiempo de regeneración en ambos catalizadores es prácticamente el mismo. Este resultado indica que el coque posee la misma reactividad hacia el O₂ y aparentemente la cantidad total de carbón parece no afectarla. Sin embargo, debe considerarse que la cantidad de carbón depositada no es muy diferente en ambos catalizadores. En el caso de regenerar con O₃ a bajos tiempos de regeneración (< 2 h) la combustión es más efectiva en el catalizador de Ge mientras que a altos tiempos de regeneración la cantidad de carbono eliminado es prácticamente la misma.

Las diferencias en la combustión probablemente se deban a que la reactividad del oxígeno a 450 °C es tan alta que posee prácticamente la misma reactividad y el efecto catalítico de la función metálica sea despreciable o igual en ambos catalizadores.

A continuación se presentan los perfiles de TPO de los catalizadores PtReGe (0.1; H₂O) y PtReSn (0.1; H₂O) regenerados con flujo de O₂ a 0.5 y 2 h y sin regenerar; Figura 2 y 3 respectivamente. Se puede observar que mayoritariamente el coque se deposita sobre el soporte y se hace evidente la disminución del contenido de coque obtenida por la regeneración.

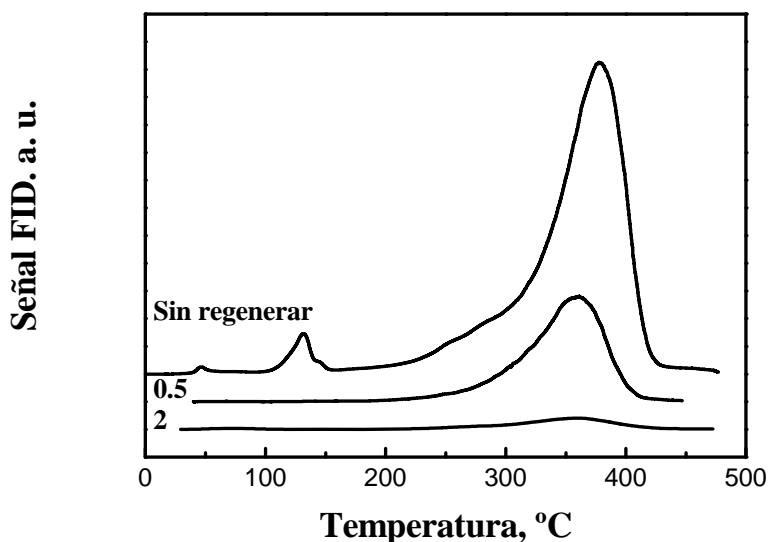


Figura 2: perfiles de TPO del catalizador PtReGe (0.1; H₂O) regenerado en O₂ a 0.5 y 2 h y sin regenerar.

Es interesante comparar la evolución del quemado del coque en el tiempo. En las Figuras 2 y 3 se observa que aún a bajos tiempos de combustión (0.5 h) prácticamente, el coque remanente no posee pico o zona de quemado a baja temperatura. Esto indica la eliminación del coque sobre los sitios metálicos mientras aún permanece el coque sobre el soporte. Pieck et al. [61, 62] encontraron resultados similares al estudiar la eliminación de coque por quemado con oxígeno en catalizadores de PtRe/Al₂O₃.

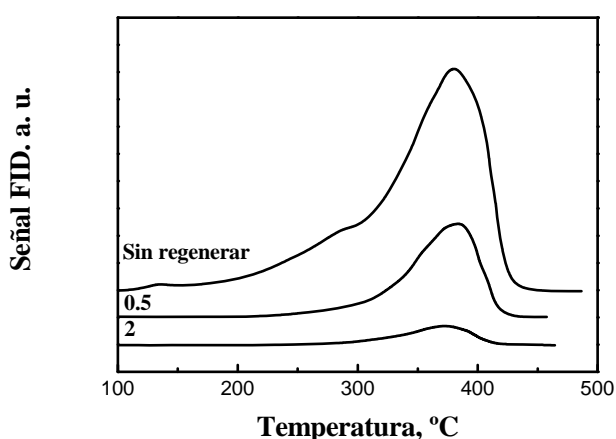


Figura 3: perfiles de TPO del catalizador PtReSn (0.1; H₂O) regenerado en O₂ a 0.5 y 2 h y sin regenerar.

En las Figuras 4 y 5 se presentan las curvas de oxidación a temperatura programada de los catalizadores PtReGe (0.1; H₂O) y PtReSn (0.1; H₂O) sin regenerar y parcialmente regenerados en flujo de O₃. En dichas figuras puede apreciarse que al efectuar la regeneración ozono, a medida que se aumenta el tiempo de regeneración se modifica drásticamente el perfil de quemado. A 2 horas de quemado, en ambos catalizadores, se observa una zona de combustión alrededor de 200-250 °C mientras que la zona de combustión del coque sobre el soporte prácticamente ha desaparecido. Este cambio el perfil de combustión del coque se debe a la formación de especies oxidadas de carbono producidas durante la combustión con ozono y que luego durante el TPO se queman a menor temperatura por el O₂. Este fenómeno ya ha sido reportado por Pieck et al. [63, 64].

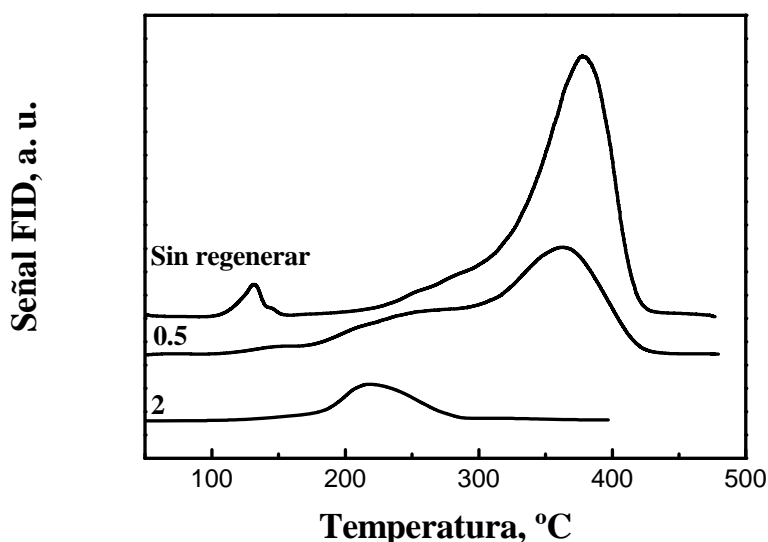


Figura 4: perfiles de TPO del catalizador PtReGe (0.1; H₂O) regenerado en O₃ a 0.5, 1 y 2 h y sin regenerar.

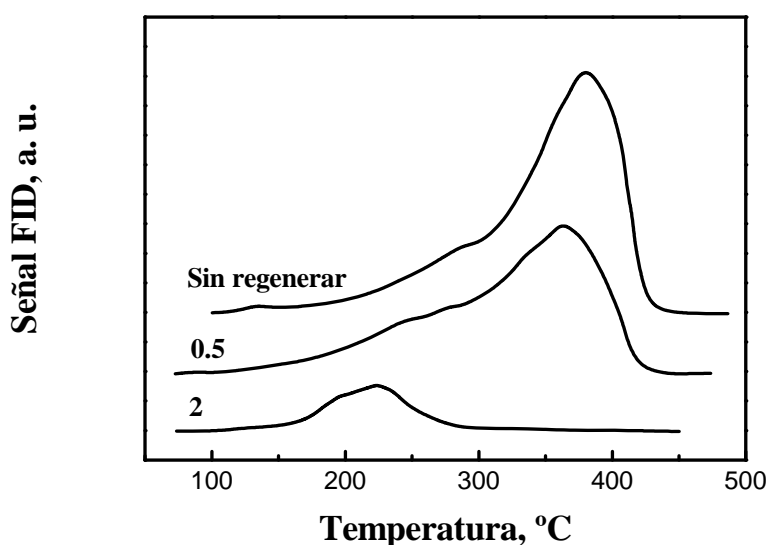


Figura 5: perfiles de TPO del catalizador PtReSn (0.1; H₂O) regenerado en O₃ a 0.5 y 2 h y sin regenerar.

Para facilitar la comparación de la combustión empleando oxígeno y ozono, en la Figura 6 se presentan los perfiles de TPO de los distintos catalizadores luego de ser regenerados en O₂ y O₃ durante 2 h.

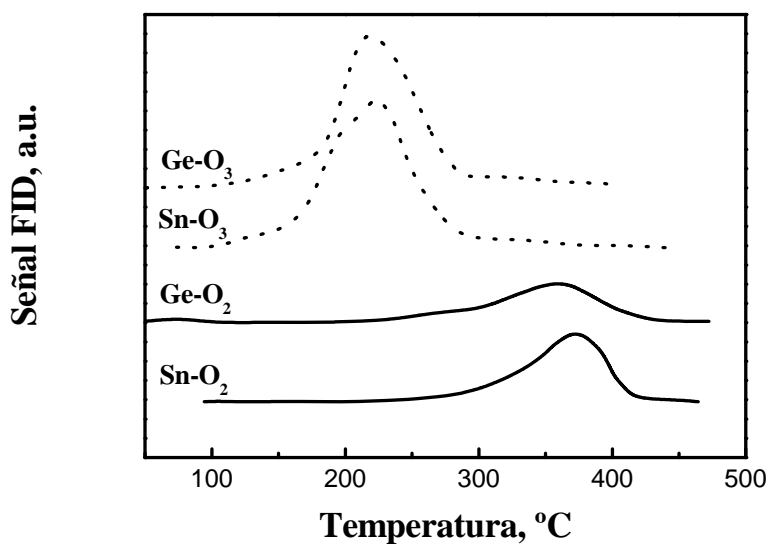


Figura 6: perfiles de TPO de los catalizadores PtReGe (0.1; H₂O) y PtReSn (0.1; H₂O) regenerados con O₃ y con O₂ durante 2 h.

DESHIDROGENACIÓN DE CICLOHEXANO

Las Figuras 7 y 8 presentan los resultados de conversión promedio de ciclohexano empleando PtReGe (0.1; H₂O) y PtReSn (0.1; H₂O); desactivados y regenerados parcialmente en flujo de O₂ y de O₃ en función del porcentaje de coque eliminado. La actividad en deshidrogenación de ciclohexano de ambos catalizadores coqueados fue nula. Se puede observar que a medida que disminuye la cantidad de coque (en forma gradual con el aumento del tiempo de regeneración) la conversión aumenta. Esta tendencia puede justificarse considerando el menor cubrimiento de la cantidad de átomos metálicos superficiales a medida que disminuye el porcentaje de carbón en los catalizadores regenerados. En ambos catalizadores la combustión con oxígeno resultó más efectiva para recuperar la actividad de la función metálica. Estos resultados están de acuerdo con los de TPO donde se encontró que la eliminación ocurre preferencialmente sobre el coque depositado sobre la función metálica cuando se usa O₂ como comburente. Sin embargo, la eliminación con O₂ produce una segregación del Sn y del Ge de la fase activa y por este motivo los catalizadores regenerados poseen mayor actividad que el catalizador fresco. El catalizador PtReSn (0.1; H₂O) sufrió mayor segregación que el catalizador PtReGe (0.1; H₂O). Si se regenera con ozono, la actividad de la función metálica no se recupera totalmente. Esto se debe a que se eliminó alrededor del 85 % de coque.

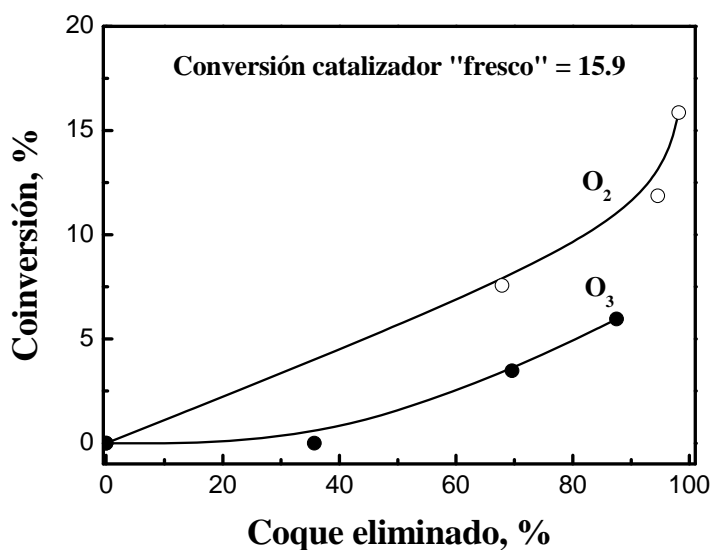


Figura 7: porcentaje de conversión de ciclohexano empleando el catalizador PtReGe (0.1; H₂O) en función del coque eliminado en flujo de O₂ y de O₃.

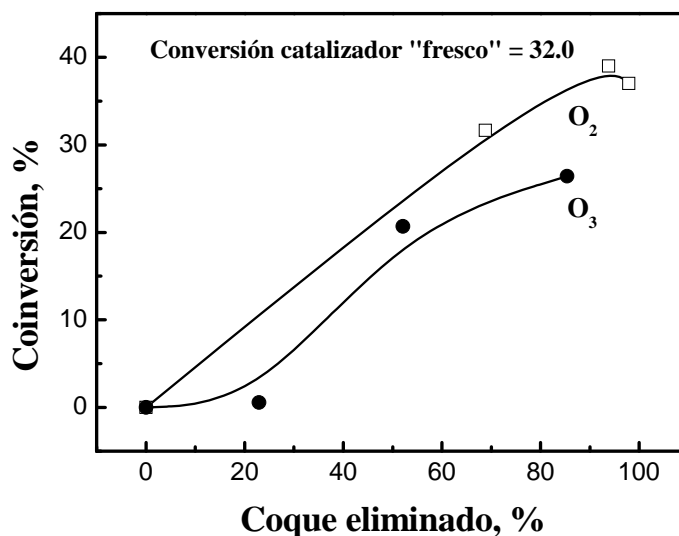


Figura 8: porcentaje de conversión de ciclohexano empleando el catalizador PtReSn (0.1; H₂O) en función coque eliminado en flujo de O₂ y de O₃.

HIDROGENÓLISIS DE CICLOPENTANO

La reacción de hidrogenólisis es una reacción no deseada en el reformado de naftas, sin embargo es muy útil para evaluar la interacción entre los metales que componen la fase metálica. En la evaluación de los catalizadores resulta sumamente útil para determinar si el Ge o el Sn están en interacción con la fase activa. Una alta actividad hidrogenolítica indica que el Ge y el Sn están segregados.

Las figuras 9 y 10 presentan los valores de conversión de ciclopentano de los catalizadores coqueados y regenerados parcialmente. Se observa en las dos figuras que la recuperación de la actividad hidrogenolítica es mayor cuando la regeneración se realiza con oxígeno. Es sorprendente la mayor actividad de los catalizadores regenerados que la del catalizador fresco. Esto se debe a que la regeneración produce óxidos metálicos que se segregan y durante la etapa de reducción no pueden migrar para correducirse.

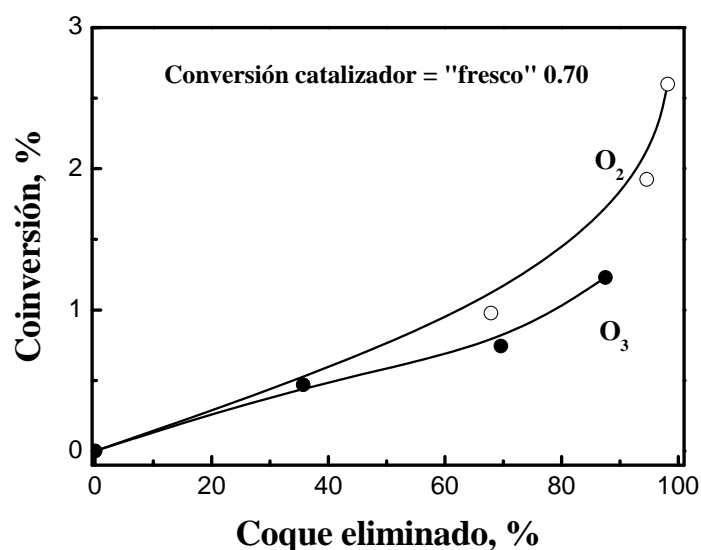


Figura 9: porcentaje de conversión de ciclopentano a los 5 min de reacción, empleando el catalizador PtReGe (0.1; H₂O) en función del porcentaje de coque eliminado en flujo de O₂ y de O₃.

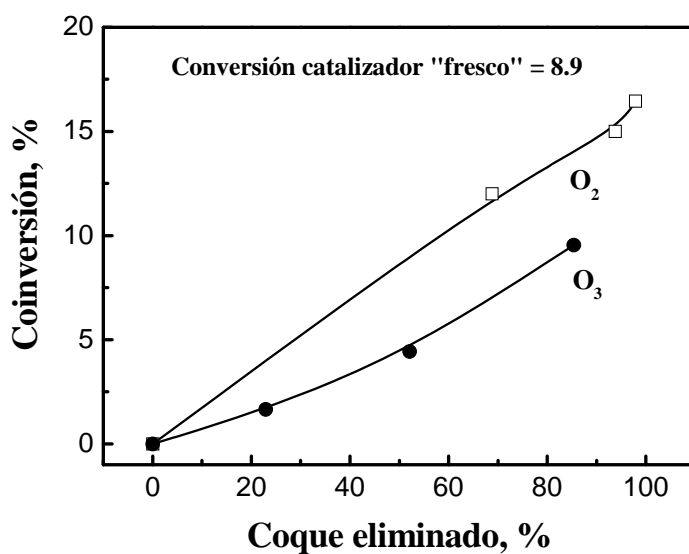


Figura 10: porcentaje de conversión de ciclopentano a los 5 min de reacción, empleando el catalizador PtReSn (0.1; H₂O) en función del porcentaje de coque eliminado en flujo de O₂ y de O₃.

Menon [14] propuso la clasificación de reacciones en: sensibles al coque o insensibles al coque, análogamente a la clasificación más general de Boudart (sensible a

la estructura o insensible a la estructura). Es una reacción sensible al coque aquella en la que la deposición de coque sobre los sitios activos provoca una disminución en la actividad; un ejemplo de este tipo de reacciones es la hidrogenólisis [2]. De acuerdo a esta clasificación, en la actividad catalítica, la estructura y localización del coque son más importantes que su cantidad. Según esta teoría la recuperación de la actividad hidrogenolítica debe producirse cuando se elimina casi todo el coque depositado sobre el metal. Esto se cumple para los catalizadores regenerados con O_2 ya que por TPO se determinó la eliminación de todo el coque sobre la fase metálica. De acuerdo al modelo de combustión de coque de los catalizadores PtRe/ Al_2O_3 propuesto por Pieck et al. [61-64] el quemado del coque con O_2 es selectivo, en primer lugar se elimina el coque depositado sobre la función metálica y luego el coque que se encuentra en el soporte. Los catalizadores estudiados poseen una pequeña cantidad de coque depositado sobre la fase metálica, por lo tanto se espera eliminarlo con un quemado de corta duración (30 min) y así recuperar la actividad deshidrogenante e hidrogenolítica a los valores del catalizador fresco. Sin embargo, los resultados experimentales muestran un aumento de la actividad en ambas reacciones a medida que se produce la eliminación del coque. Esto puede deberse a dos fenómenos: a) el quemado del coque no es selectivo y b) segregación del metal inactivo (Ge o Sn) durante la regeneración. La falta de selectividad del quemado de coque puede deberse a que la temperatura máxima de combustión (ver Figura 1) es inferior a los 450 °C que es la temperatura a la cuál se realizaron las experiencias de regeneración con O_2 . Es decir, la regeneración se realizó a una temperatura donde cualquier tipo de coque puede combustionar. La segregación del elemento inactivo (Sn o Ge) se manifiesta en los resultados de actividad deshidrogenante e hidrogenolítica superiores a la de los catalizadores frescos. La segregación que ocurre durante la regeneración con O_2 es superior a la obtenida al regenerar con O_3 .

REACCIÓN *n*-C₇ A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

En la Figura 11 se presenta la conversión de *n*-C₇ en función del tiempo utilizando los catalizadores frescos y luego de ser regenerados durante 2 h en flujo de O_2 o de O_3 . Puede notarse que con los catalizadores regenerados, independientemente del flujo usado, no se logra alcanzar el grado de conversión de los catalizadores frescos;

además los catalizadores regenerados se desactivan drásticamente. Este comportamiento posiblemente se debe a la pérdida de Cl durante la regeneración.

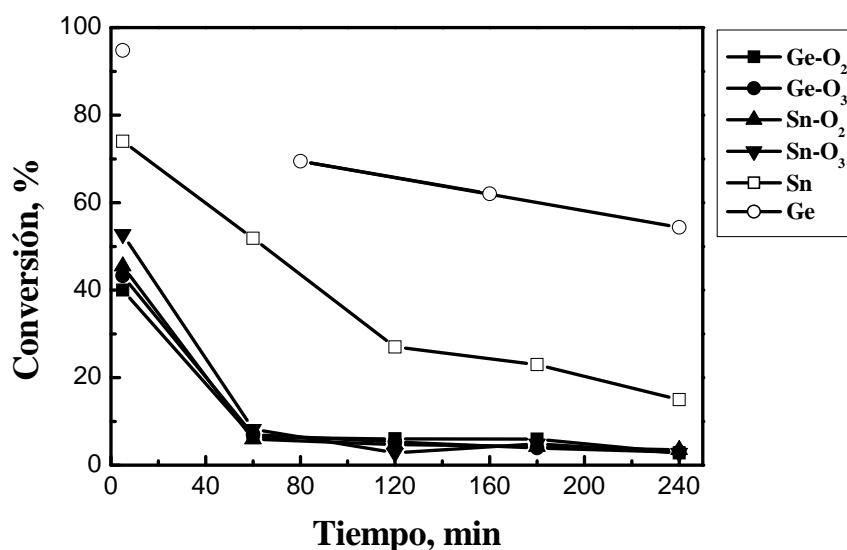


Figura 11: conversión de n -C₇ en función del tiempo, empleando catalizadores PtReSn(0.1; H₂O), PtReGe(0.1; H₂O) frescos (Sn y Ge) y después de ser regenerados en O₂ o en O₃ durante 2 h.

En el Anexo C se incluyen los resultados de selectividad a tolueno y a gases C₁-C₄ obtenidos durante la reacción de n -C₇ utilizando los catalizadores PtReSn(0.1; H₂O), PtReGe(0.1; H₂O) frescos (Sn y Ge) y después de su regeneración en flujo O₂ o en O₃ durante 2 h. Dichos resultados no se analizan dado la gran pérdida de actividad que presentaron estos catalizadores, como puede verse en la Figura 11.

REJUVENECIMIENTO

Estudios previos de rejuvenecimiento de catalizadores de PtReGe/Al₂O₃ y PtReSn/Al₂O₃ preparados por coimpregnación de similar carga metálica a los usados en esta tesis realizados por Mazzieri en su tesis doctoral [45] no fueron efectivos para recuperar la actividad y selectividad de los catalizadores a su valor original. Se reporta en dicha tesis que los tratamientos de rejuvenecimiento realizados (Cl/aire, alta temperatura) no lograron restaurar la función metálica original y que si bien la acidez es casi totalmente recuperada los resultados de isomerización de n -C₅ mostraron que el balance entre ambas funciones es diferente al la de los catalizadores frescos. Por este

motivo se deja para un estudio posterior el análisis del rejuvenecimiento. Se tratará de estudiar el fenómeno en condiciones más suaves a las ensayadas por Mazzieri [45]. Es decir, menores temperaturas de tratamiento y menor relación Cl/aire. Posiblemente para compensar se deberá prolongar los tiempos de oxiclорación.

CONCLUSIONES

Los resultados de desactivación con ciclopentano mostraron que el catalizador PtReSn(0.1 H₂O) es más estable que el catalizador PtReGe(0.1 H₂O), esto se atribuye a una mayor capacidad de destrucción de los precursores del coque y una menor cantidad de sitios de acidez Brønsted.

La regeneración de ambos catalizadores con oxígeno muestra la misma eliminación de carbono en función del tiempo mientras que la eliminación con ozono es más efectiva en el catalizador PtReSn (0.1 H₂O).

El quemado con oxígeno y con ozono no es selectivo, se elimina el coque depositado sobre el metal y sobre la función ácida por igual.

Las medidas de actividad catalítica de la función metálica (deshidrogenación e hidrogenólisis) muestran que ocurre segregación del metal no activo de la fase metálica, siendo mayor esta segregación cuando se regenera con O₂.

Por último a partir de los resultados obtenidos en la reacción test de *n*-C₇, puede decirse que luego de la regeneración no se logra restituir las propiedades de la función ácida de los catalizadores evaluados.



REFERENCIAS

- [1] J. M. Parera, N. S. Fígoli, Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology, G.J. Antos, A.M. Aitani, J.M. Parera (Eds.), Marcel Dekker, Inc, New York (1995) p. 291.
- [2] C. H. Bartholomew, Appl. Catal A: General 212 (2001) 17.
- [3] C. Kern, A. Jess, Chemical Engineering Science 60 (2005) 4249.
- [4] J. B. Beltramini, T. J. Wessel, R. Datta, A. I. Ch. E. Journal 37 (1991) 845.

- [5] J. M. Parera, C. H. Bartholomew, J. B. Butt (Eds.), *Catalyst Deactivation*. Elsevier, Amsterdam, (1991) p. 103.
- [6] T. Zhang, J. Zang, L. Lin, C. H. Bartholomew, J. B. Butt (Eds.), *Catalyst Deactivation*. Elsevier, Amsterdam, p. 143 (1991).
- [7] S. C. Fung, C. A. Querini, C. J. McCoy, C. H. Bartholomew, J. B. Butt (Eds.), *Catalyst Deactivation*. Elsevier, Amsterdam, p. 135 (1991).
- [8] J. B. Butt, E. E. Petersen, "Activation, Deactivation and Poisoning of Catalyst", Academic Press, San Diego, 1988.
- [9] J. R. Rostrup-Nielsen, D. L. Trimm, *J. Catal.* 48 (1977) 155.
- [10] D. L. Trimm, *Catal. Rev-Sci. Eng.* 16 (1977) 155.
- [11] D. L. Trimm, *Appl. Catal.* 5 (1983) 263.
- [12] C. H. Bartholomew, *Catal. Rev-Sci. Eng.* 24 (1982) 67.
- [13] L. F. Albright, R. T. K. Baker (Eds.), *Coke Formation on Metal Surfaces*, ACS Symposium Series 202, American Chemical Society, Washington, DC, 1982.
- [14] P. G. Menon, *J. Mol. Catal.* 59 (1990) 207.
- [15] Z. Adžamić, K. Sertić-Bionda, T. Kusin, *Fuel Processing Technology* 87 (2006) 705–710.
- [16] B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. Schuit, *Chemistry of Catalytic Process*, Mc. Graw-Hill, New York, 1979.
- [17] J. Barbier, *Catalyst Deactivation*, B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Amsterdam, 1987, p.1.
- [18] J. Barbier, E. Churin, J. M. Parera, J. Riviere, *React. Kinet. Catal. Lett.* 29, 323 (1985).
- [19] J. Barbier, E. Churin, P. Marécot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 6 (1987) 910.
- [20] J. Biswas, G. M. Bickle, P. G. Gray, D. D. Do, *Catalyst Deactivation*, B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Amsterdam, 1987, p. 553.
- [21] W. M. H. Sachtler, *J. Mol. Catal.* 25, 1 (1984).
- [22] J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. P. Bournonville, J. P. Franck, *Appl. Catal.* 13, 245 (1985).
- [23] J. M. Parera, N. S. Fígoli, E. M. Traffano, J. N. Beltramini, E. E. Martinelli, *Appl. Catal.* 5, 33 (1983).
- [24] J. N. Beltramini, T. J. Wessel, R. Datta, *Catalyst Deactivation*, B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Amsterdam, 1991, p. 119.
- [25] C. A. Querini, N. S. Fígoli, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 52, 249 (1989).

- [26] J. M. Parera, C. A. Querini, N. S. Figoli, *Appl. Catal.* 44, L1 (1988).
- [27] J. Margifalvi, S. Göbölös, *Appl. Catal.* 36, 331 (1988).
- [28] V. K. Sum, J. B. Butt, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal.* 11, 151 (1984).
- [29] V. K. Sum, J. B. Butt, W. M. H. Sachtler, *Appl. Catal.* 36, 337 (1988).
- [30] J. M. Parera, N. S. Figoli, *Catalysis*, 9, 65 (1992).
- [31] D. L. Trimm, *Catalyst design for reduced coking*, *Appl. Catal.* 5, 263 (1983).
- [32] A. Sarkany, H. Lieske, T. Szilagyi, L. Toth, *Proceedings, 8° International Congress on Catalysis*, Berlin 1984.
- [33] J. Barbier, G. Corro, Y. Zhang, J. P. Bournonville, J. P. Franck, *Appl. Catal.* 16, (1985) 169.
- [34] L. Luck, S. Aeiyaack, G. Maire, *Proceedings, 8° International Congress on Catalysis*, Berlin 1984, p. 695.
- [35] J. Barbier, *Appl. Catal.* 23, 225 (1986).
- [36] J. Barbier, L. Ellassal, N. S. Gnep, M. Guisnet, W. Molina, Y. R. Zhang, J. P. Bournonville, J. P. Franck, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 9-10, 1250 (1984).
- [37] Yu. M. Zhorov, G. M. Panchenkov, Y. N. Kartashev, *Kinet. Katal.* 21, 776 (1980).
- [38] J. M. Parera, N. S. Figoli, J. N. Beltramini, E. J. Churin, R. A. Cabrol, *Proceedings, 8° International Congress on Catalysis*, Berlin 1984.
- [39] J. M. Parera, N. S. Figoli, *Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology*, G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera (Eds.), Marcel Dekker, Inc, New York (1995) p. 305.
- [40] J. N. Beltramini, R. Datta, *Proceedings, Chemeca 88*, Sydney, Australia, 1988, p. 555.
- [41] C. L. Pieck, P. Marécot, J. Barbier, *Appl. Catal. A* 145 (1996) 323.
- [42] Y. M. Zhorov, G. M. Panchekov, Y. N. Kartashev, *Kinet. Catal.* 21 (3) (1980) 776.
- [43] B. J. Cooper, D. L. Trimm, "Catalyst Deactivation", B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier Publ. Co., Amsterdam, 1980, p.63.
- [44] J. N. Beltramini, *Reforming Catalysts*, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [45] V. Mazziere Tesis doctoral Santa Fe, Argentina, 2006.
- [46] C. L. Pieck, E. L. Jablonski, J. M. Parera, *Proceeding of the 10th International Congress on Catalysis*, Budapest, Hungary, 19-24 de Julio de 1992.
- [47] C. L. Pieck, E. L. Jablonski, J.M. Parera. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 88 (1994) 289.
- [48] R. G. Coopertwaite, G. J. Hutchings, P. Johnston, S. W. Orchard. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 644.

- [49] G. H. Hutchings, R. G. Coopertheaite, T Themistocloeous, G.A. Fouds, A. S. Bielovitch, B. S. Loots, G. Nowitz, P van Eck. *Applied Catal.* 34(1987) 153.
- [50] J. Barbier, G. Corro, P. Marécot, J. P. Bournonville, J. P. Franck, *React. Kinet. Catal. Lett.* 28(2), 245 (1985).
- [51] P. Marécot, E. Churin, J. Barbier, *React. Kinet. Catal. Lett.* 37(1), 233 (1988).
- [52] M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty and C. G. Harkins, *J. Catal.* 6 (1966) 92.
- [53] J. M. Parera, N. S. Figoli, *Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology*, G. J. Antos, A. M. Aitani, J. M. Parera (Eds.), Marcel Dekker, Inc, New York (1995) p. 288.
- [54] J. M. Parera, N. S. Figoli, E. L. Jablonski, M. R. Sad, J. N. Beltramini, "Catalyst Deactivation", B. Delmon and G. F. Froment (Eds.), Elsevier Pub. Co, Amsterdam, 1980, p. 571.
- [55] J. Barbier, P. Marécot, N. Martin, L. Ellassal, R. Maurel, *Catalyst Deactivation*, B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 53.
- [56] R. Bacaud, H. Charcosset, M. Guénin, R. Torrescas-Hidalgo, L. Tournayan, *Appl. Catal.* 1, 81 (1981).
- [57] N. S. Figoli, *Coke Formation on Metal Surfaces*, L. F. Albright, R. T. K. Baker (Eds.), ACS Symposium Series N° 202, 1982, p. 239.
- [58] J. M. Parera, N. S. Figoli, E. M. Traffano, *J. Catal.* 79, 481 (1983).
- [59] M.R. Jovanović, P.S. Putanov, *Applied Catalysis A: General* 159 (1997) 1-7.
- [60] S. M. Augustine, G. N. Alameddin, M. H. Sachtler, *J. Catal.* 115, 217 (1989).
- [61] C. L. Pieck, E. L. Jablonski, R. J. Verderone, J. M. Parera, *Appl. Catal.* 56 (1989) 1.
- [62] C. L. Pieck; E. L. Jablonski; J.M. Parera, *Appl. Catal.* 70 (1991) 19.
- [63] C. L. Pieck, J. M. Parera, *Studies in Surface Science and Catalysis* 111 (1997) 433
- [64] C. L. Pieck, C. A. Querini, J. M. Parera, *Appl. Catal. A* 165 (1997) 207.

ANEXO C

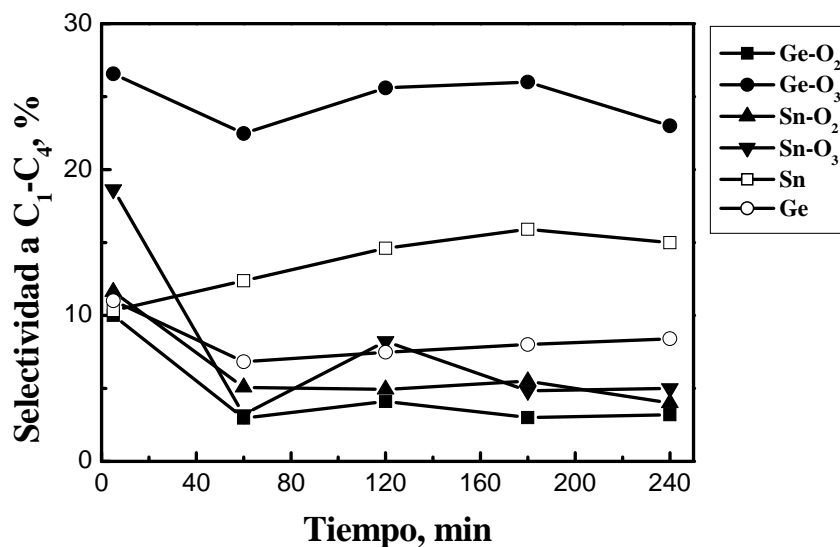


Figura 1: selectividad a C₁-C₄ en función del tiempo, empleando catalizadores PtReSn(0.1; H₂O), PtReGe(0.1; H₂O) frescos (Sn y Ge) y después de ser regenerados en O₂ o en O₃ durante 2 h en la reacción test de *n*-C₇.

Los catalizadores regenerados con O₃ poseen mayor selectividad a C₁-C₄ que los regenerados con O₂. En el caso del catalizador PtReGe (0.1; H₂O) regenerado en flujo de O₃, su selectividad a C₁-C₄ es incluso superior a la del catalizador fresco.

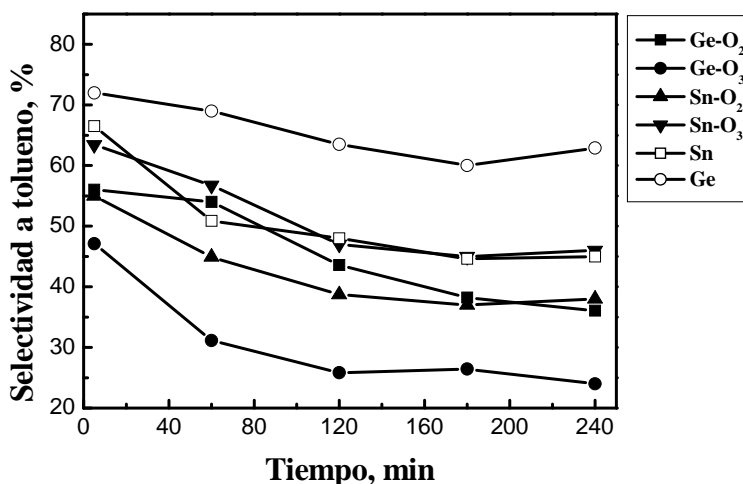


Figura 2: selectividad a tolueno en función del tiempo, empleando catalizadores PtReSn(0.1; H₂O), PtReGe(0.1; H₂O) frescos (Sn y Ge) y después de ser regenerados en O₂ o en O₃ durante 2 h en la reacción test de *n*-C₇.

En la Figura 2 puede observarse que en aquellos catalizadores cuyo tercer metal es Ge, al efectuar la regeneración con O_2 se obtiene mayor selectividad a tolueno que si se realiza con O_3 . Los catalizadores cuyo tercer metal es Sn presentan un comportamiento opuesto. En cualquiera de los casos no se logra restituir el porcentaje de selectividad a tolueno de los catalizadores frescos.

CONCLUSIONES

*Si no tienes pupilas te faltará luz; si careces de ciencia,
no afirmes nada.*

CONCLUSIONES

Respecto a la influencia del agregado de un tercer metal (Ge o Sn) a un catalizador PtRe/Al₂O₃ preparado por coimpregnación, según el método de preparación y condiciones empleadas se presentan las siguientes conclusiones.

En términos generales, los resultados experimentales mostraron que el agregado de Ge y Sn al catalizador base de PtRe/Al₂O₃ modifica tanto la función metálica como la función ácida. Sin embargo estas modificaciones dependen del método de preparación y de la forma de activación.

Sobre la acidez total de los catalizadores preparados por reducción catalítica se estableció que el agregado de Sn o de Ge modifica a los sitios ácidos, aumentando los de mediana y débil acidez. La disminución de la acidez total se atribuye a los sitios ácidos de Brønsted (determinado por isomerización de 3, 3-dimetil-1-butenol), dado que los resultados de absorción infrarroja con transformada de Fourier de piridina mostraron que los sitios de Lewis no son afectados significativamente.

Al comparar la serie de catalizadores PtReGe/Al₂O₃ y PtReSn/Al₂O₃ preparados por diferentes métodos, se puede decir que los catalizadores que contienen Sn poseen menor acidez total que los que contienen Ge. Además al comparar la forma de activación de los catalizadores preparados por métodos convencionales, se encontró que los activados por calcinación - reducción poseen menor acidez que los activados por reducción directa.

Empleando el método de reducción catalítica es posible depositar diferentes cantidades de Ge y de Sn, esta cantidad depende del medio de impregnación utilizado en la preparación. En los catalizadores preparados por este método el medio de impregnación empleado afecta a la interacción metal-soporte. Dicha interacción presenta el siguiente orden: NH₃ < H₂O < HCl. Por otra parte, el grado de interacción Pt-Re disminuye a medida que el pH de la solución de impregnación disminuye.

Mediante reducción a temperatura programada se determinó que los catalizadores preparados por reducción catalítica empleando HCl presentan una mayor interacción entre el tercer metal y la fase activa (Pt-Re). Este efecto es más notable en los catalizadores que contienen Ge y se corroboró con absorción infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de CO.

En el caso de los catalizadores preparados por reducción catalítica se encontró que a medida que el contenido del tercer metal aumenta, la actividad de la función

metálica disminuye. El Ge posee mayor interacción con la fase activa (Pt-Re) que el Sn, esto se traduce en una menor actividad deshidrogenante e hidrogenolítica de los catalizadores PtReGe que la de los catalizadores PtReSn. Esta misma tendencia se encontró en los catalizadores preparados por impregnación sucesiva y por coimpregnación. Los catalizadores activados por reducción directa presentaron menor capacidad hidrogenolítica y deshidrogenante que los activados por calcinación – reducción.

Es importante destacar que en la serie de catalizadores PtReSn/Al₂O₃, los resultados de FTIR-CO mostraron que al emplear el método de reducción catalítica se logra una mayor interacción de la fase metálica con respecto a los catalizadores preparados por técnicas convencionales; mientras que en la serie de catalizadores PtReGe/Al₂O₃ se obtiene un fuerte interacción de la fase metálica tanto con los catalizadores preparados por los métodos tradicionales como con el preparado por reducción catalítica empleando HCl como medio de impregnación.

Las reacciones de isomerización de *n*-C₅ y reformado de *n*-C₇ mostraron que el agregado de Ge o Sn, en los catalizadores preparados por reducción catalítica, aumenta la estabilidad de los mismos debido a que las reacciones que conducen a la formación de coque son minimizadas. La producción de gases C₁-C₄, en la reacción test de *n*-C₇, también disminuye al incrementarse el porcentaje de Sn depositado, confirmando una menor actividad de craqueo de olefinas y la modificación de la acidez de los catalizadores. Además con los catalizadores preparados por reducción catalítica cuyo tercer metal es Sn se obtuvo el mayor rendimiento a tolueno en la reacción de reformado de *n*-C₇ a alta presión (condiciones próximas a las industriales).

Es importante destacar que el agregado de pequeñas cantidades de tercer metal permiten evitar la sulfuración de los catalizadores bimetálicos. Los catalizadores trimetálicos atenúan la superactividad metálica. Además una ventaja de los catalizadores trimetálicos, respecto a los bimetálicos sulfurados radica en su mayor estabilidad.

La desactivación llevada a cabo con ciclopentano mostró que el catalizador PtReSn (0.1; H₂O) es más estable que el catalizador PtReGe (0.1; H₂O), esto puede atribuirse a la destrucción de los precursores de coque y una menor cantidad de sitios de acidez Brønsted.

Al realizar la regeneración con oxígeno en ambos catalizadores se eliminó la misma cantidad de carbono. Al efectuar la regeneración con ozono eliminación de coque fue más efectiva en el caso del catalizador PtReSn (0.1; H₂O).

Tanto con oxígeno como con ozono se elimina indistintamente el coque depositado sobre el metal y sobre la función ácida.

Finalmente, a partir de los resultados de deshidrogenación e hidrogenólisis se estableció que durante la regeneración el metal no activo se segrega de la fase metálica, esto ocurre en mayor medida al emplear O₂. Con la regeneración no se logra recuperar las propiedades de la función ácida del catalizador fresco.

Según todas las propiedades evaluadas los mejores catalizadores de de la serie preparada por reducción catalítica serían PtReSn (0.1, 0.3; H₂O), se prefiere el catalizador PtReSn (0.1; H₂O) dado el mayor rendimiento a i-C₇ en el reformado de n-C₇ a alta presión (en condiciones similares a las industriales). Este mayor rendimiento a i-C₇ contribuye al aumento de número de octanos, favoreciendo la obtención de naftas “más ecológicas” ya que no se aumenta la producción de aromáticos. También es importante destacar que su gran estabilidad conduce a disminuir la frecuencia de regeneración.