

**ANÁLISIS Y DESARROLLO DE
CATALIZADORES PARA
DESHIDROGENACIÓN DE PARAFINAS.**

Ing. Guillermo Jorge SIRI

Tesis para la obtención del grado

Doctor en Ingeniería

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química

La Plata, Diciembre 2004

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**ANÁLISIS Y DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA
DESHIDROGENACIÓN DE PARAFINAS.**

Tesis presentada en la Universidad Nacional de La Plata para la
obtención del grado Académico *Doctor en Ingeniería* por

Ing. Guillermo Jorge Siri

Director

Dr. Osmar Alberto Ferretti

Miembros del Jurado:

Dr. Luis Alberto Arrúa

Ing. Osvaldo Antonio Scelza

La Plata, Diciembre 2004

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Osmar A. Ferretti que fue el director de la tesis y que sin su importante apoyo no me hubiera sido posible la concreción de este trabajo.

A la Dra. Monica L. Casella, al Dr. Gerardo F. Santori, al Ing. Guillermo R. Bertolini y a la Ing. Marta L. Lladó por su activa participación en el desarrollo de la tesis.

A los restantes miembros del grupo Nora N. Nicchio, Virginia Vetere, Franciso Pompeo y José F. Ruggera por su apoyo y estímulo.

A todos los integrantes del CINDECA, especialmente a Edgardo Soto, Raúl Martino, Nestor O. Bernava y Norberto Firpo que contribuyeron en la realización de las determinaciones experimentales.

RESUMEN

Este trabajo de Tesis se refiere al desarrollo de catalizadores bimetálicos (PtSn) soportados sobre γ -Al₂O₃ y SiO₂, obtenidos a partir de métodos de preparación controlada provenientes de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M). Estos sistemas catalíticos son caracterizados por técnicas fisicoquímicas y ensayados en la deshidrogenación de isobutano a isobuteno. Esta reacción es elegida por su interés industrial y como reacción modelo de la deshidrogenación directa de parafinas livianas a olefinas livianas (butenos en general, propileno).

En el Capítulo I se presenta un panorama global del interés en la producción de olefinas livianas y de las diferentes metodologías, tanto las que han llegado a un desarrollo tecnológico importante pero que aún no alcanzaron rendimientos adecuados para su uso comercial como las que han llegado a aplicaciones industriales.

En el Capítulo II se hace un estudio pormenorizado del estado actual del conocimiento sobre la preparación controlada de catalizadores bimetálicos del tipo PtSn, a partir de la Química Organometálica, así como sobre la caracterización de la fase activa. También se lleva a cabo un análisis de los antecedentes bibliográficos de las propiedades de estos sistemas en reacciones con aplicaciones en química general y en química fina en particular. Por último este análisis se extiende a las performances catalíticas de catalizadores bimetálicos PtSn, obtenidos por métodos de preparación controlada y convencional, en relación a reacciones de interés en petroquímica, en particular en la deshidrogenación de parafinas livianas.

El Capítulo III está dedicado a la presentación de los métodos experimentales que se usan en este trabajo. Se tiene especialmente en cuenta la realización de los esquemas usados, con una breve descripción de los mismos y con una también breve fundamentación de la utilidad de las técnicas usadas.

El Capítulo IV está dedicado al análisis termodinámico de un conjunto representativo de reacciones posibles, para las condiciones operativas correspondientes a este trabajo, teniendo en cuenta que el componente que a estudiar es el isobutano. Esto permite determinar las restricciones que se encontrarán y la importancia que tendrán los aspectos cinéticos relativos al catalizador.

El Capítulo V es el más largo y probablemente el eje de la Tesis. En una primera etapa se estudia el comportamiento catalítico de un conjunto de catalizadores PtSn soportados sobre

γ -Al₂O₃, preparados a partir de QOMS/M y de sales inorgánicas. Luego se toma como base la metodología QOMS/M y se preparan numerosos sistemas catalíticos con distintas relaciones Sn/Pt. En este caso se los soporta sobre γ -Al₂O₃, que es el soporte base del trabajo, y también sobre SiO₂, la que debido a su neutralidad facilita el análisis específico de la fase bimetálica. En esta etapa se pone un especial énfasis en la caracterización profunda de la estructura y arquitectura de las “nanopartículas” soportadas, por las técnicas más importantes que se disponen (TPR, quimisorción, FTIR, TEM, XPS, EXAFS). La etapa de caracterización se completa con el estudio profundo de las propiedades catalíticas fundamentales de estos sistemas en la deshidrogenación de isobutano. Por último se discuten todos los resultados con el objeto de establecer el mecanismo de formación de la fase activa durante la preparación y la activación, vinculando la estructura de dicha fase activa con las propiedades catalíticas que permitan explicar el modo de acción y el funcionamiento de estos materiales en la deshidrogenación del isobutano a isobuteno.

El Capítulo VI es una recopilación y discusión de los resultados que se obtienen cuando se agregan metales alcalinos o alcalinotérreos con el fin de eliminar sitios de acidez relativamente fuerte, capaces de penalizar la selectividad a isobuteno por reacciones de isomerización. Se analiza el efecto de los modificadores sobre la textura, la estructura de la fase PtSn y sobre la mencionada acidez, para finalizar con la propuesta de sistemas catalíticos que presenten las mejores performances globales (actividad, selectividad y estabilidad durante la reacción).

Debido a la formación de coque, para una operación industrial es necesario llevar a cabo ciclos sucesivos reacción-regeneración, de la que no escapan los materiales catalíticos ensayados en este trabajo, aún los sistemas considerados como los de mejores performances. Por tal razón en el Capítulo VII se hace un análisis de la capacidad de regeneración de la fase activa, basados en los resultados catalíticos y en la caracterización de los sistemas por XPS y EXAFS y en relación con lo que se conoce de la bibliografía cuando se utilizan métodos de preparación a partir de sales inorgánicas.

El Capítulo VIII se destina a estudiar la posibilidad de utilización de este método QOMS/M de preparación controlada, a otros sistemas diferentes al PtSn. Es así que se preparan y caracterizan catalizadores bimetálicos NiSn, RhSn y PtGe. Estos catalizadores también son ensayados en la deshidrogenación de isobutano. En este caso la reacción se la toma como una reacción de caracterización del tipo de fases formadas.

INDICE

CAPÍTULO I.- PRODUCCIÓN DE OLEFINAS LIVIANAS

I.1.-	INTRODUCCIÓN	1
I.1.1.-	Craqueo térmico	2
I.1.2.-	Craqueo catalítico	3
I.1.2.1.-	Craqueo Catalítico Convencional (FCC)	3
I.1.2.2.-	Elección del catalizador	4
I.1.2.3.-	Elección de las variables del proceso.	6
I.1.3.-	Procesos Alternativos	6
I.1.3.1.-	Craqueo Catalítico Intenso	6
I.1.3.2.-	Craqueo catalítico no regenerativo	9
I.1.3.3.-	Acoplamiento oxidativo de metano	10
I.1.3.4.-	Metanol a olefinas	10
I.1.3.5.-	Deshidrogenación oxidativa	11
I.1.3.6.-	Deshidrogenación catalítica	13
I.1.3.7.-	Alternativas tecnológicas para mejorar la performance de la DHD	14
I.1.3.8.-	Procesos comerciales	15
	Proceso Oleflex	16
	Proceso Houdry Catofin	16
	Proceso Star	17
	Proceso FBD-4	17
	Comparación de los procesos industriales	18
I.2.-	TERMODINÁMICA DE LA DESHIDROGENACIÓN	19
I.3.-	PROPIEDADES Y USOS DEL ISOBUTANO	20
I.4.-	REFERENCIAS	26

CAPÍTULO II.-CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS APLICADOS A LA DESHIDROGENACIÓN DIRECTA DE PARAFINAS A OLEFINAS. ESTADO DEL CONOCIMIENTO.

II.1.-	INTRODUCCIÓN	1
II.2.-	APLICACIONES DE LA QUÍMICA ORGANOMETÁLICA A LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.	2
II.2.1.-	Generalidades	2
II.2.2.-	Aplicación de la química organometálica de superficies sobre metales para la síntesis de catalizadores bimetálicos	3
II.3.-	NATURALEZA DE LAS SUPERFICES ACTIVAS EN CATALIZADORES BIMETÁLICOS.	5
II.4.-	ENSAYOS CATALÍTICOS.	11
II.4.1.-	Ensayos Catalíticos. Aplicaciones en Química de sistemas catalíticos obtenidos vía QOMS/M.	12
II.4.2.-	Ensayos Catalíticos. Aplicaciones en Química Fina de sistemas catalíticos obtenidos vía QOMS/M.	13
II.4.3.-	Ensayos Catalíticos. Aplicaciones de catalizadores bimetálicos en Petroquímica.	14
II.5.-	CONCLUSIONES Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.	18
II.6.-	REFERENCIAS	20

CAPÍTULO III.- PARTE EXPERIMENTAL

III.1.-	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	1
III.1.1.-	Soportes utilizados	1
III.1.2.-	Promotores metálicos del Grupo 14	3
III.1.3.-	Precursores metálicos del Grupo 8	5
III.1.4.-	Técnicas de preparación	7
	Preparación de catalizadores por impregnación de los agentes activos sobre soportes preexistentes	7
	Impregnación con exceso de solución.	7
	Impregnación a volumen de poro.	7

Impregnación con interacción.	7
Preparación de catalizadores por intercambio iónico.	8
III.1.4.1.- Soportes modificados	9
III.1.4.2.- Catalizadores Monometálicos	9
Preparación del catalizador Pt/ γ -Al ₂ O ₃	9
Preparación del catalizador Pt/SiO ₂ .	9
Preparación del catalizador Rh/SiO ₂ .	10
Preparación del catalizador Ni/SiO ₂ .	10
III.1.4.3.- Catalizadores Bimetálicos	11
Preparación del catalizador PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ (inorgánico)	11
Preparación de los catalizadores PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ y PtSn/SiO ₂ (organometálicos)	11
Preparación del catalizador PtGe/ γ -Al ₂ O ₃ (organometálico)	11
Preparación del catalizador RhSn/SiO ₂ (organometálico)	11
Preparación del catalizador NiSn/SiO ₂ (organometálico)	11
III.1.4.4.- Catalizadores Multimetálicos	12
Preparación de los catalizadores PtSnX/ γ -Al ₂ O ₃ (X: Li, Na, K)	12
Preparación de los catalizadores PtSnY/ γ -Al ₂ O ₃ (Y: Mg, Ca Ba)	13
III.2.- CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS	13
III.2.1.- Determinación de la superficie específica de los soportes (BET)	13
III.2.2.- Quimisorción de H ₂	17
III.2.3.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	21
III.2.4.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	22
III.2.5.- Reducción a temperatura programada. (TPR)	23
III.2.6.- Análisis termogravimétrico (TGA)	25
III.2.7.- Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	26
III.2.8.- Espectroscopía de absorción de Rayos X (EXAFS)	27
III.2.9.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	31
III.2.10.- Descomposición de alcohol isopropílico	32
III.3.- DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE ACTIVIDAD	35
III.3.1.- Descripción del equipo.	35
III.3.2.- Calibración del equipo.	38
III.3.3.- Desarrollo de las experiencias.	40

III.4.-	REFERENCIAS	42
---------	-------------	----

CAPÍTULO IV.- ANÁLISIS TERMODINÁMICO

IV.1.-	INTRODUCCIÓN	1
IV.2.-	ANÁLISIS DE UN SISTEMA REPRESENTATIVO	1
IV.2.1.-	Cálculo de las constantes de equilibrio	2
IV.2.2.-	Cálculo de la composición de equilibrio para el sistema completo	3
IV.2.3.-	Cálculo de la composición de equilibrio sin considerar craqueo.	5
IV.2.4.-	Cálculo de la composición de equilibrio para la deshidrogenación de isobutano	7
IV.2.5.-	Influencia de la composición en la composición de equilibrio para la deshidrogenación de isobutano	10
IV.3.-	CONCLUSIONES	11
IV.4.-	REFERENCIAS	11

CAPÍTULO V.- CATALIZADORES PtSn SOPORTADOS

V.1.-	INTRODUCCIÓN	1
V.2.-	SISTEMAS CATALÍTICOS PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ PREPARADOS VIA QOMS/M Y A PARTIR DE SALES INORGÁNICAS.	2
V.2.1.-	Preparación.	2
V.2.2.-	Caracterización.	4
V.2.3.-	Ensayos Catalíticos.	7
V.3.-	SISTEMAS CATALÍTICOS PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ Y PtSn/SiO ₂ PREPARADOS VIA QOMS/M.	13
V.3.1.-	Preparación de catalizadores PtSn soportados a diferentes relaciones Sn/Pt.	13
V.3.2.-	Caracterización de catalizadores PtSn soportados a diferentes relaciones Sn/Pt.	17
	Quimisorción de hidrógeno y TEM	19
	Adsorción de piridina	24
V.3.3.-	Resultados catalíticos. Comportamiento de diferentes sistemas PtSn soportados en la transformación de isobutano.	39

V.4.-	CONCLUSIONES	51
-------	--------------	----

CAPÍTULO VI.- MODIFICACIÓN DE ACIDEZ POR AGREGADO DE METALES ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS. 1

VI.1.-	INTRODUCCIÓN.	1
VI.2.-	MODIFICACIÓN DE LA ACIDEZ DE γ -Al ₂ O ₃ POR AGREGADO DE METALES ALCALINOS	2
VI.2.1.-	Composición y propiedades texturales de los materiales preparados.	2
VI.2.2.-	Análisis de las propiedades ácido-básicas por descomposición del 2-propanol	4
VI.3.-	ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS MODIFICADOS POR AGREGADO DE METALES ALCALINOS	10
VI.3.1.-	Preparación y caracterización de los sistemas catalíticos modificados por alcalinos	10
VI.3.2.-	Comportamiento catalítico de los sistemas bimetálicos modificados por metales alcalinos.	14
VI.4.-	ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS MODIFICADOS POR AGREGADO DE METALES ALCALINOTÉRREOS	18
VI.4.1.-	Preparación y caracterización de catalizadores PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ modificados por Ba, Ca y Mg.	18
VI.4.2.-	Comportamiento catalítico de los sistemas bimetálicos modificados por metales alcalinotérreos.	23
VI.5.-	CONCLUSIONES	26
VI.6.-	REFERENCIAS	27

CAPÍTULO VII.- REGENERABILIDAD DE CATALIZADORES A BASE DE PtSn EN LA DESHIDROGENACIÓN DE ISOBUTANO. 1

VII.1.-	INTRODUCCIÓN	1
VII.2.-	ENSAYOS CATALÍTICOS. CICLOS REACCIÓN-REGENERACIÓN	3

VII.2.1.- Ciclos reacción-regeneración con catalizadores modificados por K	3
VII.2.2.- Ciclos reacción-regeneración con catalizadores modificados por Ba.	5
VII.2.3.- Caracterización de catalizadores frescos y postreacción modificados por K y Ba.	6
VII.3.- CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES PtSn FRESCOS Y USADOS POR EXAFS	10
VII.4.- CONCLUSIONES	13
VII.5.- REFERENCIAS	14

CAPÍTULO VIII.- EXTENSIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN A OTROS SISTEMAS BIMETÁLICOS.

VIII.1.- INTRODUCCIÓN	1
VIII.2.- PREPARACIÓN DE CATALIZADORES RhSn Y NiSn SOBRE SiO ₂	1
VIII.2.1.- Obtención de los sistemas monometálicos Rh y Ni sobre SiO ₂ .	1
VIII.2.2.- Sistemas bimetálicos RhSn y NiSn sobre SiO ₂ .	2
VIII.2.3.- Caracterización de catalizadores RhSn y NiSn sobre SiO ₂ .	3
VIII.3.- DESHIDROGENACIÓN DE ISOBUTANO UTILIZANDO RhSn Y NiSn SOPORTADOS SOBRE SiO ₂	9
VIII.4.- DESHIDROGENACIÓN DE ISOBUTANO UTILIZANDO PtGe/SiO ₂	12
VIII.5.- CONCLUSIONES	14
VIII.6.- REFERENCIAS	15

CAPÍTULO IX.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

IX.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	1
----------------------------------	---

CAPÍTULO I.- PRODUCCIÓN DE OLEFINAS LIVIANAS

I.1.-	INTRODUCCIÓN	1
I.1.1.-	Craqueo térmico	2
I.1.2.-	Craqueo catalítico	3
I.1.2.1.-	Craqueo Catalítico Convencional (FCC)	3
I.1.2.2.-	Elección del catalizador	4
I.1.2.3.-	Elección de las variables del proceso.	6
I.1.3.-	Procesos Alternativos	6
I.1.3.1.-	Craqueo Catalítico Intenso	6
I.1.3.2.-	Craqueo catalítico no regenerativo	9
I.1.3.3.-	Acoplamiento oxidativo de metano	10
I.1.3.4.-	Metanol a olefinas	10
I.1.3.5.-	Deshidrogenación oxidativa	11
I.1.3.6.-	Deshidrogenación catalítica	13
I.1.3.7.-	Alternativas tecnológicas para mejorar la performance de la DHD	14
I.1.3.8.-	Procesos comerciales	15
	Proceso Oleflex	16
	Proceso Houdry Catofin	16
	Proceso Star	17
	Proceso FBD-4	17
	Comparación de los procesos industriales	18
I.2.-	TERMODINÁMICA DE LA DESHIDROGENACIÓN	19
I.3.-	PROPIEDADES Y USOS DEL ISOBUTANO	20
I.4.-	REFERENCIAS	26

CAPÍTULO I.- PRODUCCIÓN DE OLEFINAS LIVIANAS

I.1.- INTRODUCCIÓN

La deshidrogenación de parafinas es un tema que interés actual ya que las olefinas son el punto de partida para la síntesis de innumerables compuestos utilizados en la industria. Las olefinas livianas son usadas ampliamente para la producción de alquilados y oxigenados como complemento de las naftas y para la producción de un gran número de intermediarios de la industria química.

Los desarrollos industriales están orientados a satisfacer un cierto número de necesidades en aumento en los últimos años, tales como: obtención de olefinas livianas para su utilización en polímeros: polietileno, polipropileno, poliisobuteno; olefinas C₃-C₄ y C₁₂-C₁₅ para alquilación y olefinas C₁₅-C₂₀ para la producción de alcoholes grasos. El uso de propileno y butenos como alimentación de plantas de alquilación mantendrá una demanda creciente para la producción de naftas de alto contenido de octanos.

El isobuteno ha encontrado una fuerte demanda como intermediario en la producción de metil ter-butil éter (MTBE) y etil ter-butil éter (ETBE) como antidetonantes, en la **Tabla 1** se listan las características más importantes de algunos compuestos oxigenados utilizados como antidetonantes. Las proyecciones de consumo originadas por esta demanda no han crecido tan explosivamente como se esperaba, debido a que en los últimos años varios países (Estados Unidos entre ellos) han prohibido el MTBE. A pesar de que las buenas propiedades de estabilidad, mezclado y baja volatilidad lo hacen muy conveniente en la formulación de las naftas, se han evidenciado dificultades con motivo de la lenta degradación biológica del mismo en suelos que han sufrido procesos de derrame de combustibles.

El interés actual del isobuteno (y de otras olefinas livianas) está concentrado en la demanda creciente de grandes volúmenes del mismo para su utilización en reacciones de alquilación con parafinas livianas, conducentes a parafinas ramificadas (isooctano, por ejemplo) para la formulación de nuevos combustibles líquidos. Estas modificaciones también

Capítulo I: Producción de olefinas livianas

están relacionadas con la obtención de combustibles con alto poder antidetonante, compatibles con un adecuado control del impacto ambiental.

Esto hace que la demanda de olefinas livianas mantenga una tendencia de consumo creciente para los años venideros. En el caso específico del etileno, sin embargo, la oferta será superior o igual a la demanda debido a una adecuada construcción de plantas. La producción actual de propileno puede no ser suficiente si la carga de los procesos de craqueo térmico cambia desde naftas hacia gases. El crecimiento de la demanda de polímeros en base a propileno o isobuteno será mayor que la demanda para los basados en etileno.

Tabla 1.- Características de los compuestos oxigenados usados como antidetonantes

		MTBE	TAME	ETBE	TBA	Etanol
Densidad	(kg/dm ³)	0,741	0,770	0,740	0,780	0,789
RON		110	105	112	100	115
Presión de vapor Reid	(mbar)	550	275	275	650	1240
Contenido de oxígeno	(%)p/p	18,2	15,7	15,7	21,6	35,0
Volumen % necesario para lograr el 2,7 % p/p de oxígeno en la nafta		15,1	17,2	17,2		7,5

Las fuentes tradicionales de producción de parafinas livianas fueron los procesos de:

- i) Craqueo térmico de hidrocarburos del petróleo.
- ii) Craqueo catalítico.

I.1.1.- Craqueo térmico

En el craqueo térmico se utilizan diversos tipos de alimentación tales como, etano, propano, naftas y gasoil. Esta es una reacción no catalítica y los productos gaseosos son ricos en etileno, la producción de propileno y butadieno en estos procesos es muy baja. En el craqueo térmico, aún alimentando propano puro, se obtiene una importante proporción de

etileno (Sanfilippo y colab., 1992). En este contexto las naftas constituyen la mejor alimentación para el craqueo térmico si interesa la obtención de olefinas de C₃ y C₄. Los rendimientos a olefinas en función de la composición de la carga se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2.- Rendimiento de olefinas obtenidas a partir de distintas cargas

Carga	Etano	Propano	Butano	Nafta:Propano (60:40)
	%p/p	%p/p	%p/p	%p/p
Etileno	84,0	43,7	67,9	30,1
Propileno	1,0	15,2	6,7	15,6
Butenos	1,9	2,9	2,3	5,2
Benceno	0,4	3,7	1,7	5,3
Otros	12,7	34,5	21,4	43,8

Como puede apreciarse aún en el caso más favorable el rendimiento a propileno apenas supera el 15 % p/p y el de butenos está en el orden del 5 % p/p.

I.1.2.- Craqueo catalítico

I.1.2.1.- Craqueo Catalítico Convencional (FCC)

El craqueo catalítico convencional, FCC (*Fluid Catalytic Cracking*), se usa en muchos países con el objetivo de producir naftas o destilados medios para utilizar en el *blending*. Estas condiciones de operación dan como subproducto una importante cantidad de olefinas, la composición típica de la corriente de salida se muestra en la **Tabla 3**

Los catalizadores más usados en este proceso son las zeolitas Y ultraestables (USY) debido a que tienen una baja densidad de sitios fuertemente ácidos. Estas características hacen que se minimicen las reacciones de transferencia de hidrógeno produciendo mayor cantidad de olefinas.

Se estima que una unidad de FCC convencional con una capacidad de 1 MMTPA (millón de toneladas por año) produce entre 25 y 31 TPA de propileno dependiendo de las

condiciones del proceso y del tipo de catalizador utilizado. Esta producción es evidentemente insuficiente para alimentar una planta de producción de polipropileno a gran escala. Limitaciones similares surgen al analizar la disponibilidad de olefinas C₄ para plantas de producción de petroquímicos y éteres.

Tabla 3 Composición típica de la corriente gaseosa de salida de una unidad de FCC

Producto	%p/p
Gas Seco (incluye el etileno)	12,7
Propano	6,5
Propileno	21,0
Butano	24,0
Butenos	35,8

Las operaciones de FCC pueden ser modificadas para proveer más productos para alquilación y eterificación. La producción de olefinas en este proceso puede ser aumentada reduciendo las reacciones de transferencia de hidrógeno. Las principales alternativas disponibles se detallan a continuación (puntos I.1.2.2 y I.1.2.3)

I.1.2.2.- Elección del catalizador

La zeolita ZSM-5 se está usando como aditivo en FCC. Esta es una zeolita especial con una alta relación Si/Al, baja densidad de sitios ácidos y con un diámetro de poros de 5 Å. Debido a esos factores craquea selectivamente n-parafinas a olefinas C₃-C₄ aumentando el rendimiento de olefinas en el LPG (*Liquid Petroleum Gas*). También se aumenta el rendimiento de isoamileno el que es usado en la producción de ter-amil metil éter (*tertiary amyl methyl ether* (TAME)).

Las moléculas de los hidrocarburos dentro de los poros de las USY encuentran sitios activos a más amplios intervalos que en el caso de zeolitas modificadas con tierras raras. Por lo tanto en procesos FCC que usan USY se forman preferencialmente más olefinas C₄ y superiores que menores. Sin embargo la adición de ZSM-5 en tales catalizadores resulta en un

aún mayor rendimiento a olefinas. Aunque hay una mejora en la producción de isobuteno e isoamileno en estos casos la cantidad de estas olefinas producidas es mucho menor que la correspondiente al equilibrio termodinámico.

**Tabla 4.- Selectividad a olefinas en función del tipo de catalizador.
Temperatura: 510°C. Tiempo de contacto: 30 s**

Catalizador	USY	90%USY+ 10%ZSM5	Nueva Generación
Catalizador/Hidrocarburo	3,9	3,9	3,7
Conversión %p	60	60	60
H ₂ %p	0,090	0,082	0,053
C ₁ +C ₂ Totales	1,75	1,90	1,76
Propileno	4,3	8,2	6,1
C ₃ Total	5,0	9,1	7,0
1-Buteno	1,2	1,6	1,6
iso-Buteno	1,6	2,6	3,6
trans-Buteno	1,7	2,4	2,4
cis-Buteno	1,1	1,5	1,5
Olefinas C ₄ totales	5,7	8,1	9,1
n-Butano	0,5	0,6	0,6
iso-Butano	2,4	3,1	2,5
Hidrocarburos C ₄ totales	8,6	11,8	12,2
iso-Amileno	2,5	3,1	4,0
Total de olefinas C ₃ , C ₄ y C ₅	12,5	19,4	19,2

Con la nueva generación de catalizadores que se encuentran en la etapa de desarrollo se espera mejorar el rendimiento de isobuteno e isoamilenos hasta alcanzar valores muy próximos a los de equilibrio. En la **Tabla 4** se presentan los resultados obtenidos con zeolitas Y ultraestables (USY), 90%USY + 10% ZSM-5 y los catalizadores de nueva generación.

I.1.2.3.- Elección de las variables del proceso.

Las condiciones operativas pueden ser elegidas para modificar las selectividades de las reacciones de craqueo, por ejemplo un incremento en la temperatura y una disminución de los tiempos de contacto pueden reducir las reacciones de transferencia de hidrógeno e incrementar la producción de olefinas. Tiempos de contacto ultra cortos (< 1 s) son necesarios para evitar el sobrecraqueo y reducir la transferencia de hidrógeno que satura las olefinas. La formación de coque también se reduce en este caso.

I.1.3.- Procesos Alternativos

Como respuesta al déficit en la producción de olefinas livianas han emergido los siguientes procesos (Badoni, 1996)

- i) Craqueo Catalítico Intenso (*Deep Catalytic Cracking (DCC)*)
- ii) Craqueo catalítico No Regenerativo (*Non-regenerative catalytic cracking (NRCC)*)
- iii) Acoplamiento Oxidativo de Metano
- iv) Proceso Metanol a Olefinas (*Methanol to Olefins (MTO)*)
- v) Deshidrogenación Oxidativa.
- vi) Deshidrogenación Catalítica

I.1.3.1.- Craqueo Catalítico Intenso

La tecnología del proceso Craqueo Catalítico Intenso (*Deep Catalytic Cracking (DCC)*) ha sido desarrollado por el Beijing Research Institute of Petroleum Processing (BRIPP) de China. Esta tecnología posee dos variantes, DCC-I y DCC-II.

La tecnología DCC-I tiene como objetivos maximizar la producción de propileno y la obtención de naftas de alto número de octanos y de aromáticos. El reactor es de tipo *raiser*

con un lecho fluido denso con las siguientes condiciones de reacción: alta temperatura, baja presión, elevada relación catalizador a hidrocarburo, alta inyección de agua y baja velocidad espacial (Wang, 1996).

El catalizador CRP-I está compuesto por una zeolita del tipo ZPR (desarrollada por el BRIPP) como componente activo, con una matriz y un *binder*. Las características del catalizador CRP-I fresco son:

Composición: Al₂O₃ 54.2%; Na₂O 0,03%

Área específica: 160 m²/g,

Volumen de poros: 0,26 ml/g

Densidad aparente: 0,86 g/ml

El catalizador CRP-I se caracteriza por tener una alta actividad, excelente resistencia mecánica buena selectividad a olefinas y buena actividad de craqueo. En la **Tabla 5** se muestra la distribución de productos obtenida en una planta comercial a 546 °C con una alimentación de gas oil de vacío (*vacuum gas oil*, VGO)

**Tabla 5.- Selectividades para proceso DCC-I con alimentación de gas oil de vacío.
Temperatura: 546°C.**

Catalizador	CRP-I
Conversión %	86,51
Gas seco	9,16
C ₃ Total	18,32
C ₄ lineales	14,02
iso-C ₄	5,91
Gasolina estabilizada	26,6
Nafta de craqueo	13,49
Coque	0,51

La tecnología DCC-II tiene como objetivos maximizar la producción de isobuteno e isoamileno. El catalizador utilizado, el CIP-I es un sólido ácido y fue diseñado para cumplir con los siguientes objetivos.

- (i) Baja transferencia de hidrógeno para incrementar la concentración de olefinas en el producto.
- (ii) Usa una matriz de alta actividad aumentando el craqueo primario de los hidrocarburos pesados.
- (iii) Tiene poros grandes para el craqueo primario y mesoporos para el craqueo secundario de la fracción de naftas.
- (iv) Relación de poros grandes a mesoporos adecuada para obtener los rendimientos deseados de olefinas y naftas

En la **Tabla 6** se muestra la distribución de productos obtenida en una planta comercial en dos condiciones de operación diferentes.

Tabla 6 Selectividades para proceso DCC-II en dos condiciones

Catalizador	CIP-I	
Propileno	12,52	14,43
Iso_buteno	4,57	4,75
Iso_amilenos	5,78	5,93
Nafta de craqueo	40,989	38,45

Las naftas del proceso DCC son ricas en benceno, tolueno y xilenos (BTX) que pueden ser recuperados por extracción con solventes como productos aromáticos útiles. La principal limitación del proceso DCC es que el gasoil necesita severo hidrotratamiento debido a la muy alta concentración de aromáticos (típicamente 75 % en peso).

Este proceso es conveniente cuando el objetivo es la obtención de olefinas livianas a partir de alimentaciones pesadas. Sus ventajas se manifiestan nítidamente en la producción de

propileno e isobuteno cuando se lo compara con el craqueo térmico y con el FCC. Este incremento en la producción de isobuteno puede aumentar la producción de éteres del tipo MTBE o ETBE. Una unidad DCC puede ser usada como FCC pero la inversa no es posible.

La formulación de estos catalizadores está cuidadosamente diseñada para optimizar la formación de iones carbenio. Esto es debido a que las olefinas tienden a formar iones carbenio más fácilmente que las parafinas, de aquí que proveyendo el correcto entorno de iones carbenio a los productos del craqueo primario las olefinas tienden a reordenarse mientras que las parafinas son relativamente menos reactivas.

El esquema de flujo general de DCC es similar al de FCC. Como el DCC genera mucha mayor cantidad de gases el reactor tiene un diámetro más grande para prevenir el arrastre del catalizador. Las condiciones operativas del proceso DCC son mucho más severas que aquellas del FCC convencional. Sin embargo la temperatura de reacción es mucho menor que la del craqueo térmico.

1.1.3.2.- Craqueo catalítico no regenerativo

El craqueo catalítico no regenerativo (*Non Regenerative Catalytic Cracking (NRCC)*) está basado en el concepto de muy bajos tiempos de contacto (*Milliseconds Catalytic Cracking (MSCC)*), que incrementa el rendimiento a olefinas C₃-C₄. La ventaja tecnológica más importante es la alta capacidad de proceso además de la baja formación de coque.

La transferencia de hidrógeno puede ser minimizada manteniendo los tiempos de contacto en valores muy bajos (< 0,01 s) e incrementando la temperatura de craqueo a alrededor de 600 °C. Como resultado, la formación de coque de la alimentación de gasoil es tan baja que se pueden procesar cerca de 10000 volúmenes de alimentación por volumen de catalizador manteniendo una conversión comparable a la de una unidad de FCC. Esto puede reducir el volumen del reactor por un factor de 100. Los rendimientos a gas pueden ser de incrementados aumentando la conversión al 70%, y de estos gases el 80% son olefinas C₃-C₄. Sin embargo existen algunos problemas no resueltos con esta tecnología.

- i) Las caídas de presión son muy altas debido a las altas velocidades espaciales requeridas.
- ii) Se necesita una rápida transferencia de calor para compensar la endotermicidad, sin promover craqueo térmico.

1.1.3.3.- Acoplamiento oxidativo de metano

El acoplamiento oxidativo de metano es una ruta para la producción de etileno aunque se obtienen olefinas de mayor peso molecular en pequeñas cantidades. Este proceso está siendo desarrollado por la empresa *Atlantic Richfield Corporation* (ARCO), y la comercialización de las tecnologías depende del desarrollo de catalizadores que produzcan una buena selectividad a olefinas C₂-C₄.

Esta ruta, aunque atractiva, no ha conseguido hasta la fecha resultados que permitan su realización comercial. Los catalizadores analizados en la actualidad para este proceso son basados en metales alcalinos, alcalinotérreos y tierras raras, excluyendo al Ce y Pr. Se han propuesto dos esquemas de proceso diferentes, el estacionario y el no estacionario. La empresa ARCO sugiere la utilización de la operación en estado no estacionario en la cual el catalizador también actúa como agente oxidante. La utilización de lechos fluidizados parece la elección más aconsejable a pesar de la alta caída de presión. La altura y el diámetro del lecho deben ser del orden de 5 m y se deben intercambiar 60 MW para el caso de producir 50000 toneladas anuales de etileno.

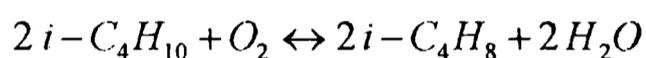
1.1.3.4.- Metanol a olefinas

El proceso MTO fue desarrollado como un segundo paso en proceso de dos etapas para convertir gas natural a etileno y propileno. Una planta piloto, que utiliza esta tecnologías se ha comercializado en forma conjunta por las compañías UOP y Norsk Hydro (Oslo, Noruega). La misma se puso en marcha en Junio de 1995. La unidad procesa media tonelada de metanol por día.

El proceso usa un lecho fluidizado y un separador. El catalizador convierte metanol en olefinas con una conversión cercana al 100%. La relación entre la producción de etileno y propileno depende de las condiciones de reacción, las que se pueden ajustar convenientemente.

1.1.3.5.- Deshidrogenación oxidativa

La deshidrogenación oxidativa de parafinas es un proceso en el que se agrega O₂ a la alimentación lográndose una reducción sustancial de los costos de producción ya que la reacción que tiene lugar es exotérmica.



Como además de oxígeno se adiciona vapor la deposición de coque es menor. Las temperaturas de reacción son también menores que las de los procesos convencionales de deshidrogenación. Estos factores resultan en un incremento de la vida útil del catalizador y una operación más sencilla. Las restricciones termodinámicas existentes en otros procesos con respecto a la conversión pueden ser superadas ya que el H₂ se elimina como agua. Algunas de las limitaciones del proceso de deshidrogenación oxidativa son:

i) Menor selectividad

ii) Pérdida de la posibilidad de producir H₂

La mayoría de los catalizadores para la deshidrogenación oxidativa contienen Mg, Cr, V, Mo, Fe o Mn en su composición.

La deshidrogenación oxidativa de propano sobre catalizadores a base de molibdeno fue reportada por varios autores (Stern y Grasselli, 1997; Cadús, 2002; Abello, 2002).

Stern y colab., utilizando NiMoO₄/SiO₂ como catalizador, obtuvieron rendimientos a propileno de 16% a una conversión del 26,6%. El aumento de la conversión conlleva la disminución pronunciada de la selectividad por la formación de compuestos oxigenados de

carbono como ser acroleína y COx. Si bien a bajas conversiones la selectividad es alta la necesidad de reciclar la mayoría de la alimentación hace impráctico el proceso.

La deshidrogenación oxidativa de isobutano a isobuteno llevada a cabo por medio de catalizadores másicos de pirofosfatos metálicos ha sido reportada por Takita y colab. con catalizadores del tipo $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a 550 °C se pueden lograr selectividades de 82 % a isobuteno con conversiones de cerca del 10 % del isobutano alimentado (Takita y colab., 1993, 1998).

Huff y colab. han desarrollado catalizadores de Pt sobre monolitos de alúmina o circonia con los que han logrado selectividades del 75% a 60% de conversión de isobutano, en reactores autotérmicos y con tiempos de residencia del orden de los 5 ms. Durante la reacción se obtuvieron cantidades aproximadamente iguales de isobuteno y propileno cuando la alimentación era de isobutano puro. La temperatura de reacción de estos ensayos fue de entre 800 y 900 °C (Huff y Schmidt, 1995).

Los principales inconvenientes en el método de Oxideshidrogenación (ODH) se pueden resumir en lo siguiente:

- i) Inflamabilidad: Al trabajar con corrientes de hidrocarburos mezclados con O_2 se debe tener cuidado en mantener la composición dentro de ciertos límites dentro del reactor para evitar la inflamación de la mezcla.
- ii)La diferencia de temperatura adiabática está influenciada por la concentración de O_2 y la temperatura de reacción.
- iii)La necesidad de que el proceso deba incorporar algunos equipos más que el proceso tradicional para separar el CO_2 y las trazas de O_2 que pudieran quedar en la corriente de salida del reactor.
- iv)Los bajos rendimientos generalmente reportados

1.1.3.6.- Deshidrogenación catalítica

La deshidrogenación catalítica, también llamada deshidrogenación directa (DHD) es una reacción endotérmica, por lo que resulta favorecida a altas temperaturas. Para el caso del isobutano a isobuteno, se deben superar los 550 °C para obtener conversiones a isobuteno superiores a 50 % partiendo de isobutano puro a 1 bar de presión. Las elevadas temperaturas, en presencia de hidrocarburos en la atmósfera reaccionante, genera condiciones favorables para la desactivación de los catalizadores por sinterizado y, principalmente, por depósito de coque, lo que en la práctica industrial lleva a ciclos reacción-regeneración de corta duración de unas pocas horas. La estabilidad catalítica es un parámetro fundamental a tener en cuenta para el desarrollo de nuevos catalizadores o para generar innovaciones en los ya existentes. La regenerabilidad de la fase activa, generalmente poco abordada en las investigaciones académicas, es otro punto muy importante a estudiar.

La DHD tiene como ventaja adicional a la producción de la olefina (por ejemplo, el isobuteno), la generación de hidrógeno. Las desventajas de la DHD son la fuerte endotermicidad de la reacción y la desactivación catalítica. La endotermicidad lleva a consumos energéticos importantes y a trabajar en condiciones operativas tales que son la causa principal de los fenómenos de desactivación mencionados.

En este proceso la corriente de hidrocarburos de la alimentación se pone en contacto con un catalizador a una temperatura del orden de los 500 °C. La temperatura está determinada por las condiciones de equilibrio termodinámico y es menor cuanto mayor sea el peso molecular de la parafina alimentada. Puede ser ventajoso procesar mezclas de propano y butano en combinación con procesos de isomerización y eterificación para obtener productos de mayor valor agregado.

Los rendimientos en propileno en deshidrogenación catalítica superan el 80 % contra el 15 % obtenido en craqueo térmico de propano y el 20 % en la ODH.

1.1.3.7.- Alternativas tecnológicas para mejorar la performance de la DHD

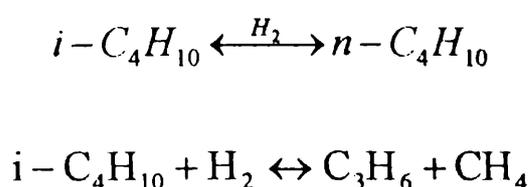
La promoción de catalizadores de PtSn por metales alcalinos es una alternativa sobre la que se está trabajando en la actualidad. Gokak y colab. analizaron el efecto de la adición de Li en reacciones de deshidrogenación de parafinas (Gokak y colab., 1996).

García Cortés determinó la influencia de la adición de metales alcalinos a catalizadores de Pt/Al₂O₃ en la reacción de deshidrogenación de n-decano, los metales alcalinos fueron agregados sobre el soporte y luego se realizó la impregnación del Pt y del Sn, Pb o Ge (García Cortés, 1992).

En otros estudios se ha analizado la influencia del soporte sobre los catalizadores de deshidrogenación. De Rossi y colab. soportaron Cr₂O₇ sobre Al₂O₃, SiO₂ y ZrO₂. Estos autores han sugerido que el oxígeno de red juega un papel importante en la reacción de deshidrogenación, logrando conversiones iniciales de isobutano del 40 % con selectividad cercana al 100 %. Este catalizador rápidamente se desactiva por formación de coque y por el agotamiento del oxígeno de la red. (De Rossi y colab., 1993)

La utilización de membranas permeables al hidrógeno es una buena alternativa tecnológica, ya que al eliminar uno de los productos de la reacción permite aumentar la conversión de equilibrio de parafinas a olefinas y con ello operar a menores temperaturas. El empleo de membranas ha sido motivo de numerosas investigaciones publicadas en la bibliografía, aunque todavía no ha alcanzado un desarrollo adecuado para que resulte económicamente atractiva su implementación industrial (Casanave y colab., 1999)

Las paredes de los reactores de membrana son de Pd, y los catalizadores de Pt/Al₂O₃ o Cr₂O₇/Al₂O₃, la pared permite el paso del H₂ por lo que las reacciones de hidroisomerización e hidrogenólisis disminuyen.



La deposición de coque aumenta por la disminución de la presión parcial de H_2 y no se logra un aumento de la conversión de isobutano.

Una alternativa tecnológica para mejorar la performance de la DHD, es el estudio de catalizadores, o mezclas de catalizadores que manteniendo las propiedades deshidrogenantes, promuevan la combustión selectiva de hidrógeno (CSH). La CSH es un proceso que, si bien conduce a la desaparición del hidrógeno con formación de agua, presenta ventajas energéticas innegables y permite desplazar el equilibrio favorablemente, por lo que se puede mejorar los niveles de estabilidad por operar a menores temperaturas y menor formación de coque. El objetivo es encontrar un catalizador que oxide selectivamente al hidrógeno, en presencia de los hidrocarburos, mediante un agente oxidante como puede ser: oxígeno molecular, N_2O , halógenos u otros (Tsikoyiannis y colab., 1999)

I.1.3.8.- Procesos comerciales

Los procesos comerciales actualmente disponibles para la deshidrogenación de propano y butano son:

- i) Oleflex (UOP)
- ii) Catofin (ABB Lummus Crest)
- iii) Star (Philips Petroleum Company)
- iv) FBD-4 (Snamprogetti SPA)

Los procesos industriales de deshidrogenación operan a alta temperatura, son altamente endotérmicos e involucran un reciclo sustancial debido a las bajas conversiones que se pueden lograr en cada caso originadas en las limitaciones impuestas por la termodinámica. A tan elevadas temperaturas (550-650 °C), las reacciones secundarias tales como las de craqueo y las reacciones consecutivas que involucran compuestos insaturados se hacen importantes. Por lo tanto se deben elegir catalizadores selectivos y cortos tiempos de contacto. La adición de vapor como diluyente disminuye la presión parcial de los hidrocarburos favoreciendo el

equilibrio de la reacción de deshidrogenación y disminuyendo la polimerización de las olefinas producidas y la deposición de coque sobre el catalizador.

Proceso Oleflex

El proceso UOP Oleflex se puede separar en tres secciones: reacción, recuperación de productos y regeneración del catalizador. La sección de reacción consiste en tres o cuatro reactores de flujo radial y los intercambiadores de carga e interetapas. En la sección de recuperación de productos los efluentes del reactor se enfrían, se comprimen y se secan para ser enviados a un sistema separación criogénico donde se separan los hidrocarburos del hidrógeno. El gas recuperado tiene una pureza del 85 al 93 % en hidrógeno. La corriente líquida se envía a un sistema de separación, el hidrocarburo que no ha reaccionado se recicla a la sección de reacción.

Este proceso utiliza catalizadores a base de Pt. El catalizador es continuamente regenerado usando la tecnología UOP CCR.

Proceso Houdry Catofin

En el proceso Houdry Catofin se lleva a cabo en reactores de lecho fijo que operan cíclicamente a alrededor de 650 °C y a una presión promedio de 50 kPa. El isobutano fresco se adiciona al de reciclaje y se evapora para su ingreso al reactor de deshidrogenación por medio de intercambios con distintas corrientes, luego de un tiempo el reactor se saca de servicio y se lo purga con vapor para luego inyectar aire con lo que se quema el coque depositado sobre el mismo. Esta combustión es la fuente de energía para la reacción. Luego se purga y se reduce para quedar en condiciones de comenzar un nuevo ciclo. Utiliza catalizadores a base de CrO₃ y trabaja en un rango de temperaturas de 525 a 675 °C en un conjunto de reactores que van desde 3 hasta 8 dependiendo de la carga. Los efluentes del reactor son comprimidos y procesados en una unidad de separación para obtener monoolefinas de alta pureza. La vida útil del catalizador es de 1,5 a 3 años.

Proceso Star

Utiliza reactores de lecho fijo calentados por fuego directo lo que evita la caída de la conversión que experimentan los reactores adiabáticos y los problemas causados por la atrición en los sistemas con catalizadores de lecho móvil. La presión de trabajo está sobre la atmosférica lo que elimina la posibilidad de que se filtre de aire desde el exterior y reduce el trabajo de compresión. La adición de vapor tiene como efectos reducir la presión parcial de los reactivos mejorando la conversión y disminuye la deposición de coque. El ciclo promedio es de 8 horas, siete de las cuales son de reacción y la restante corresponde al período de regeneración. El hidrógeno producido puede ser recuperado con una pureza del 95 %. Los productos de reacción se intercambian, se comprimen y se separan. Las parafinas se reciclan. Las conversiones que se pueden lograr están el orden del 30 al 40 % con selectividades del 85 a 93 % para propano, 45 a 55 % de conversión y 85 a 95 % de selectividad para butanos y pentanos. Utiliza catalizadores basados en Pt modificados con Sn y Zn y soportados sobre alúmina (Dunn y Shoemaker, 1999).

Proceso FBD-4

Se basa en una tecnología de lecho fluidizado de burbuja desarrollada en Rusia, (Sanfilippo y colab., 1992). El catalizador es de cromo soportado sobre alumina, tiene forma de esferas con diámetros menores de 10^{-4} m y una densidad aparente menor que 2000 kg/m^3 . La corriente de isobutano es vaporizada y alimentada por el fondo del reactor a través de un distribuidor. Los productos de reacción se separan del catalizador arrastrado por medio de ciclones. La corriente gaseosa va a un tren de separación donde se separan los C_4 del hidrógeno y los subproductos. El reactor opera entre 530 y 630 °C a una presión entre 120 y 150 kPa. La reacción es fuertemente endotérmica y el calor es aportado por el catalizador que retorna al reactor caliente luego de la etapa de regeneración. Como el coque depositado sobre el catalizador puede no ser suficiente, se quema algo de combustible. El depósito de coque es de alrededor del 2 % en peso de la carga de isobutano y la energía liberada en la combustión equivale a cerca del 25 % de la energía necesaria para alcanzar el balance energético. Este déficit se cubre quemando metano. Despreciando las pérdidas de calor se deben quemar 0,06 moles de metano / mol de isobutano procesado.

Comparación de los procesos industriales

De los cuatro procesos mencionados, dos utilizan catalizadores de Pt (Oleflex y STAR) y los dos restantes (Catofin y FDB-4) utilizan catalizadores de Cr. Debido a las condiciones de alta temperatura a la que se deben deshidrogenar las temperaturas livianas se producen reacciones de formación de coque. El coque depositado sobre los catalizadores produce la desactivación de los mismos por lo que se deben ser regenerados. Otra característica de las reacciones de deshidrogenación que debe ser considerada es que son endotérmicas. Los cuatro procesos mencionados resuelven estos problemas de manera distinta. El proceso Oleflex utiliza lechos móviles por lo que la regeneración del catalizador se realiza en una unidad separada. La energía necesaria para mantener la temperatura de reacción se hace por intercambio.

Tabla 7.- Procesos comerciales de deshidrogenación de isobutano

Proceso	Oleflex	STAR	Catofin	FDB-4
Licenciatarario	UOP	Philips	Lummus	Sanamprogett
Temp (°C)	550	480–630	540–650	530–630
Presión (bar)	0,35–0,7	2,5–3,5	0,35–0,75	1,2-1,5
H ₂ /HC	3	0–2	0	-----
Vapor/HC	0	4(2–10)	0	-----
LHSV (h-1)	4	4	0,4–2	-----
Conv (%)	~35	40–55	65	50
Sel (%)	91-93	88–92	90	91
Ingreso de calor	calentamiento interetapas	horno	regeneración	regeneración
Regeneración	lecho móvil	lecho fijo	lecho fijo	lecho fluidizado
Tiempo del ciclo	2–7 días	7–8 h	5–15 min	
Catalizador	Pt/Sn-Al ₂ O ₃	Pt/Sn/Zn/Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃
Duración del Catalizador	1–2 años	1–2 años	1,5–3 años	-----

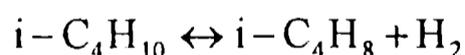
En el proceso Catofin los reactores son de lecho fijo y la combustión del coque sirve como fuente de energía para la reacción. El proceso Star utiliza lechos fijos calentados por fuego directo y realiza la regeneración cada aproximadamente 8 h y por último el proceso FBD-4 utiliza un lecho fluidizado donde parte de la energía necesaria para la reacción la obtiene por la combustión del coque. En la **Tabla 7** se presentan las características más significativas de algunos de los procesos industriales.

Desde el punto de vista ambiental debido a la mayor resistencia al envenenamiento los catalizadores a base de Pt son los que presentan mejores propiedades. En este trabajo se toman como base el estudio de catalizadores a base de Pt modificados con Sn y soportados sobre Al₂O₃. Debido a su interés comercial se usó como reacción modelo la deshidrogenación de isobutano a isobuteno.

I.2.- Termodinámica de la deshidrogenación

Las reacciones de deshidrogenación son endotérmicas y las temperaturas en las que el equilibrio permite conversiones aceptables son altas.

La reacción que tiene lugar en los procesos de deshidrogenación de isobutano es:



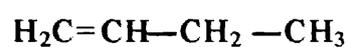
Como la energía requerida para separar una molécula de H₂ de una parafina es aproximadamente independiente del peso molecular (113 a 134 kJ/mol), el calor que se debe suministrar por unidad de masa aumenta significativamente al disminuir el peso molecular de la alimentación del proceso.

A las altas temperaturas en que se deben llevar a cabo los procesos de deshidrogenación se producen varias reacciones como el craqueo que hace disminuir la selectividad del proceso hacia los productos deseados y la deposición de coque que origina una desactivación del catalizador que debe ser regenerado periódicamente. La regeneración se realiza por medio del quemado del coque con aire en condiciones controladas.

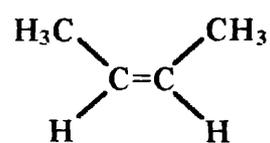
Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de deshidrogenación se nota que a mayor presión la conversión se ve afectada negativamente, sin embargo a medida que la presión de la reacción disminuye se requiere mayor capacidad de compresión en la sección de recuperación de productos lo que determina que las presiones de operación se encuentren en el rango de 0,5 a 3,5 atm.

I.3.- Propiedades y usos del isobuteno

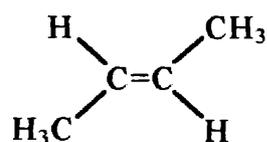
El isobuteno es uno de los cuatro isómeros de las olefinas de cuatro átomos de carbono.



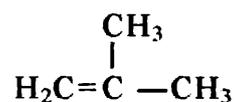
1-buteno



cis-buteno



trans-buteno



iso-buteno

Los compuestos 1-buteno, cis-buteno y trans-buteno son los butenos lineales en contraposición con el isobuteno que es ramificado.

Si bien los butenos no existen en la naturaleza se conocen desde hace más de un siglo. Su elaboración como subproducto de las reacciones de craqueo no encontró, en un primer momento, muchas aplicaciones debido a su poca disponibilidad y la dificultad de realizar la separación de la mezcla, compuesta por los hidrocarburos de cuatro átomos de carbono saturados e insaturados.

Los butenos, a la presión atmosférica, son gases incoloros e inflamables. Son completamente miscibles en alcoholes, éteres e hidrocarburos. Con el agua forman dos fases encontrándose cada componente minoritario en muy bajas concentraciones. Como todas las olefinas, los butenos participan en reacciones catalizadas por ácidos. Las más importantes son: adición, isomerización y polimerización. El 1-buteno que tiene la doble ligadura terminal

es más reactivo que los 2-butenos, mientras que el isobuteno, que es la olefina ramificada de menor número de carbonos, es el más reactivo de todos, especialmente en las reacciones de adición y polimerización.

Las diferencias de actividad siguen el orden isobuteno>>>1-buteno>2-butenos y son debidas a las diferencias en densidad electrónica, polaridad y efectos estéricos.

La separación de los butenos entre sí no se puede realizar por destilación simple ya que son muy parecidas sus propiedades. Por medio de tamices moleculares se puede realizar la separación entre el isobuteno y los butenos lineales. Otro método se basa en las distintas velocidades de reacción que presentan los isómeros frente a alguna reacción específica que permite su separación.

Una de las reacciones que permite la separación de la mezcla de butenos es la **hidratación**. Si ponen en contacto una mezcla de butenos con agua y se utiliza como catalizador ácido sulfúrico al 45%, sólo el isobuteno reacciona para formar ter butil alcohol (TBA). Por descomposición del TBA se obtiene isobuteno de muy alta pureza. En condiciones más severas con sulfúrico más concentrado se produce la adición de agua en los butenos lineales.

Otra reacción de importancia es la **eterificación**. Esta reacción consiste en la adición de un alcohol a la olefina. Industrialmente tiene importancia la reacción entre el isobuteno y el metanol catalizada por resinas de intercambio iónico dan como producto el metil ter butil éter (MTB o MTBE).

En la reacción de **Prins** el isobuteno se hace reaccionar con formaldehído para dar isopreno, con catalizadores ácidos.

La reacción de **alquilación** entre el isobuteno y el isobutano da como producto el 2,2,4 trimetil pentano (isooctano), también son importantes las reacciones con alcoholes aromáticos; fenol, para cresol y catecol dando como productos ter butil aromáticos. A partir de isobutano se obtienen 4-*ter*-butilfenol, 2,6-di-*ter*-butil-4-metilfenol (BHT), 2- or 3-*ter*-butil- 4-hidroxianisol (BHA), la mayoría de los cuales son usados como estabilizadores.

Capítulo I: Producción de olefinas livianas

Las reacciones de **polimerización** del isobuteno dan lugar a poliisobutenos (PIB) con cadenas ramificadas, sin estructuras tipo anillos. Los polímeros hidrogenados de distintos pesos moleculares se usan en cosmética como cremas hidratantes, antitranspirantes, etc. También los PIB se usan en la formulación de cauchos sintéticos y como aditivos en aceites lubricantes.

Otros derivados del isobuteno que merecen ser mencionados son: *ter*-butilamina (intermediario para la obtención de aditivos para aceites lubricantes), *ter*-butilmercaptan (odorizante para gas), ácido pivalico, ácido 3-metil butírico (ácido isovalérico), 3-metil-1-butanol, metalil chloro, y triisobutilaluminio.

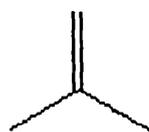
A continuación se listan algunas de las propiedades del isobuteno

Formula: C_4H_8

Peso Molecular: 56,11

Número de Registro CAS: 115-11-7

Otros Nombres: 2-metil Propeno; γ -Butileno; Isobutileno; Isopropilidenemetileno; 1,1-Dimetiletieno; UN 1055; UN 1075



Estructura Química:

Datos termodinámicos Fase gaseosa

Cantidad	Valor	Unidades
$\Delta H_f^\circ_{gas}$	$-17,9 \pm 1,1$	kJ/mol
$\Delta H_c^\circ_{gas}$	$-2699,5 \pm 1,0$	kJ/mol
S°_{gas}	293,59	J/mol K

Capacidad calorífica a presión constante

$C_{p,gas}$ (J/mol K)	Temperatura (K)
35,68	50
45,92	100
56,83	150
67,34	200
82,72	273,15
88,09	298,15
88,49	300
109,79	400
129,35	500
146,48	600
161,35	700
174,30	800

Datos termodinámicos.

Fase líquida

Cantidad	Valor	Unidades
$S^{\circ}_{liquido}$	194	J/mol*K

Capacidad calorífica a presión constante

$C_{p,liquido}$ (J/mol K)	Temperatura (K)
121,3	266,26

Datos críticos y normales

Cantidad	Valor	Unidades
$T_{\text{ebullición}}$	$266,7 \pm 0,7$	K
$T_{\text{fusión}}$	132,45	K
T_{triple}	132,4	K
T_c	$417,9 \pm 0,1$	K
P_c	$40,00 \pm 0,10$	bar
V_c	0,2388	l/mol
ρ_c	$4,19 \pm 0,010$	mol/l

Parámetros de la ecuación de Antoine

$$\log_{10}(P) = A - (B / (T + C))$$

P = presión de vapor (bar)

T = temperatura (K)

Temperatura (K)	A	B	C
216,40 - 273	3,64709	799,055	-46,615

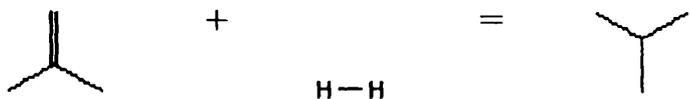
Entalpía de fusión

$\Delta H_{\text{fusión}}$ (kJ/mol)	Temperatura (K)
5,92	132,4

Entropía de fusión

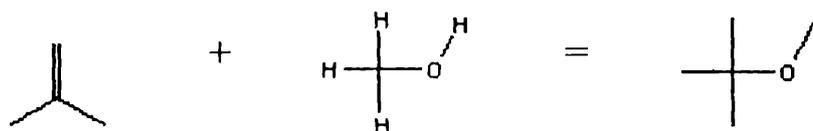
ΔS_{fus} (J/mol K)	Temperatura (K)
44,71	132,4

Reacción de hidrogenación del isobuteno



Cantidad	Valor	Unidades
ΔH_r°	$-117,8 \pm 0,42$	kJ/mol

Reacción de adición del isobuteno con metanol para formar metil ter butil éter (en fase líquida)



Cantidad	Valor	Unidades
ΔH_r°	-33,8	kJ/mol

Constante de la ley de Henry (solubilidad en agua)

K_H° = constante de la ley de Henry para la solubilidad en agua a 298,15 K (mol/kg bar)

K_H° (mol/kg bar)	$d(\ln(k_H))/d(1/T)$ (K)
0,0048	
0,0016	
0,0057	3000.
0,0047	

I.4.- REFERENCIAS

- Abello, M.C. , Tesis doctoral UNLP, 2002
- Badoni, R.P.; Y. Kumar; Uma Shanker & Dr. T.S.R. Prasada Rao
- Cadús, L. Tesis doctoral, UNLP, 2002
- Casanave, D.; P. Ciavarella; K. Fiaty; J.A. Dalmon; *Chem. Engn. Sci.*, **54** (1999) 2807-2815.
- De Rossi, S.; Ferraris, G.; Freminotti, S.; Indovina, V.; Cimino, A.; *Appl. Catal. A* **106** (1993) 125
- Dunn, R.O.; L.W. Shocmaker; *Refining* PTQ WINTER (1999) 61-65
- Garcia Cortes, G.; Tesis UNL, 1992.
- Gokak, D.T.; Basrur, A.G.; Rajeswar, D.; Rao, G.S.; Kroshnamurthy, K.R.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **59** (1996) 315-323.
- Huff, M.; Schmidt, L.D.; *J. Catal.* **155** (1995) 82-94
- Sanfilippo, D., Buonomo, F., Fusco, G., Lupieri, M., Miracca, Y., *Chem. Eng. Sci.* **47** (1992) 2313-2318
- Stern, D.L., Grasselli, R.K., *J. Catal* **167** (1997) 550-559
- Takita, Y.; Kurozaki K.; Mizuhara, Y.; Ishihara, T.; *Chem. Lett.* **2** (1993) 335-338
- Takita, Y., Sano K., Kurozaki K., *Appl. Catal. A Gen.* **167** (1998) 49-56
- Tsikoyiannis, J.G.; D.L.Stern; R.K.Grasselli, *J.Catal.*, **184** (1999) 77-86.
- Wang, Z. *Applied Catalysis A: General*, **141** (1996) N4-N5

CAPÍTULO II.-CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS APLICADOS A LA DESHIDROGENACIÓN DIRECTA DE PARAFINAS A OLEFINAS. ESTADO DEL CONOCIMIENTO.

II.1.-	INTRODUCCIÓN	1
II.2.-	APLICACIONES DE LA QUÍMICA ORGANOMETÁLICA A LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.	2
II.2.1.-	Generalidades	2
II.2.2.-	Aplicación de la química organometálica de superficies sobre metales para la síntesis de catalizadores bimetálicos	3
II.3.-	NATURALEZA DE LAS SUPERFICES ACTIVAS EN CATALIZADORES BIMETÁLICOS.	5
II.4.-	ENSAYOS CATALÍTICOS.	11
II.4.1.-	Ensayos Catalíticos. Aplicaciones en Química de sistemas catalíticos obtenidos vía QOMS/M.	12
II.4.2.-	Ensayos Catalíticos. Aplicaciones en Química Fina de sistemas catalíticos obtenidos vía QOMS/M.	13
II.4.3.-	Ensayos Catalíticos. Aplicaciones de catalizadores bimetálicos en Petroquímica.	14
II.5.-	CONCLUSIONES Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.	18
II.6.-	REFERENCIAS	20

CAPÍTULO II.- CATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS APLICADOS A LA DESHIDROGENACIÓN DIRECTA DE PARAFINAS A OLEFINAS. ESTADO DEL CONOCIMIENTO.

II.1.- INTRODUCCIÓN

Los catalizadores bimetálicos soportados han ganado importancia en áreas como refinación de petróleo, petroquímica y química fina, desde su utilización en reformado de naftas en 1950 (Jacobson y colab., 1969; Sinfelt, 1983). A continuación se realiza una revisión, sobre preparación y caracterización de catalizadores bimetálicos del tipo metales de transición modificados por un promotor de selectividad y estabilidad, enfocada a la aplicación de formas controladas de preparación, tales como la Química Organometálica de Superficies sobre Metales.

La preparación y caracterización de catalizadores metálicos y multimetálicos soportados es un tema de gran importancia tanto desde el punto de vista básico como aplicado. En nuestro país los ejemplos de producción de catalizadores a nivel nacional son muy escasos a pesar del importante sistema científico-tecnológico desarrollado a través del CONICET y de las universidades. La producción de catalizadores a nivel comercial es de un gran interés tecnológico y estratégico, con un mercado regional muy interesante. Brasil produce desde comienzos de la década del 90' catalizadores para craqueo catalítico; en este caso la idea de partida surge de la importancia que demostró tener ese tipo de catalizador, como insumo estratégico, durante la Guerra de Malvinas (Nogueira y de Souza, 2004).

Las actividades de investigación en tecnología de catalizadores y de procesos catalíticos tienen como característica su alto dinamismo, introduciendo permanentemente nuevas formulaciones de materiales que conducen a un mayor rendimiento en el proceso o constituyen la base de nuevas tecnologías.

Los métodos de preparación que denominamos convencionales, muy utilizados debido a su simplicidad, se basan en el uso de técnicas de impregnaciones sucesivas o coimpregnaciones, generalmente a partir de precursores inorgánicos. Estas técnicas simples

presentan como desventajas principales la formación de fases heterogéneas con la coexistencia de diferentes composiciones metálicas.

El interés fundamental en obtener fases homogéneas, vía la utilización de técnicas de preparación controladas, radica en el hecho que, una vez conocido el modo de acción y el funcionamiento de un catalizador y definidas con precisión la naturaleza y composición de la fase activa óptima, resulta evidente el beneficio del uso de técnicas que permitan la obtención de fases activas con la mayor homogeneidad posible. De esta manera se podrá arribar al sistema con mejores propiedades globales. Esta es la razón fundamental por la que se alienta el estudio y la comprensión de técnicas de preparación controlada de catalizadores multimetálicos soportados.

II.2.- APLICACIONES DE LA QUÍMICA ORGANOMETÁLICA A LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.

II.2.1.- Generalidades

El uso de precursores organometálicos, dirigido a la preparación de catalizadores metálicos y multimetálicos, resulta de interés creciente en las últimas décadas. Existe abundante bibliografía que muestra que en sistemas monometálicos se alcanzan altas homogeneidades y altas dispersiones cuando se utilizan precursores organometálicos, en lugar de precursores inorgánicos (Basset y Choplin, 1983; Maire, 1986; Basset y colab., 1988; Chauvin, 1991).

Varios autores estudiaron la preparación de catalizadores bimetálicos, obtenidos a partir de *clusters* organometálicos: analizaron los sistemas Co-Rh, Fe-Ru y Fe-Os, soportados sobre SiO₂, Al₂O₃ y MgO, a partir de *clusters* tales como H₂FeOs₃(CO)₁₃, H₂FeRu₃(CO)₁₃, Fe₂Ru(CO)₁₂, Co₂Rh₂(CO)₁₂, muestran altas dispersiones y homogeneidades (Anderson y Mainwaring, 1974; Yermakov y colab., 1981; Choplin y colab., 1981; Schay y colab., 1984). Su complejidad operativa y el hecho de que su estequiometría es impuesta por el mismo precursor hacen que esta técnica tenga limitaciones.

II.2.2.- Aplicación de la química organometálica de superficies sobre metales para la síntesis de catalizadores bimetálicos

La aplicación de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M) para la síntesis de catalizadores bimetálicos surge en la escuela Rusa del Profesor Yermakov (Yermakov, 1976; Yermakov y Kusznetsov, 1980; Ryndin y Yermakov, 1988). Tal aplicación involucra la interacción de compuestos organometálicos de metales del Grupo 14 con el soporte, particularmente $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$; la fase así formada, luego de la activación en H_2 , reacciona con compuestos organometálicos de metales de transición (Rh, Ni, Pd) conduciendo a los sistemas bimetálicos correspondientes. Aunque los sólidos obtenidos son estables y altamente dispersos, estos métodos también conducen a la coexistencia de partículas monometálicas con bimetálicas. Estas desventajas han hecho que la ruta que más se ha desarrollado en la QOMS/M en las últimas décadas, es la que consiste en la reacción de compuestos organometálicos (principalmente alquilmetales del Grupo 14) con metales de transición soportados (en estado reducido u oxidado) (U.S. Pat, 1984; 1986; Travers y colab., 1984; Margitfalvi y colab., 1984; Eur. Pat., 1988). Esta metodología, que también se conoce como técnica de obtención de catalizadores por reacción de superficie controlada, ha conducido a muy buenos resultados.

Los sistemas a base de un metal de transición soportado reaccionan con compuestos organometálicos del tipo $\text{M}'\text{R}_n$, donde (M' : metales, por ejemplo Sn, Pb, Ge, etc. y R: fragmento hidrocarbonado) para dar lugar a fases organometálicas soportadas que por activación térmica, en determinadas atmósferas, eliminan estos fragmentos y conducen a la fase bimetálica correspondiente (Santori, 2000).

Uno de los puntos fundamentales es establecer el nivel de interacción entre el compuesto organometálico y el soporte, lo que puede afectar la especificidad del método de preparación controlada dando lugar a la coexistencia de partículas monometálicas con partículas bimetálicas. En trabajos previos se ha encontrado que este tipo de precursores ($\text{M}'\text{R}_n$) muestran una muy débil interacción, al menos con los soportes generalmente más utilizados, como son la sílice y las alúminas (Ferretti, 1986; Kern Talas y colab., 1987).

El estado del catalizador monometálico también juega un papel fundamental en la preparación del sistema bimetálico, según se encuentre oxidado o reducido, lo mismo que la atmósfera (inerte, hidrógeno, aire, etc.) (Ferretti y Casella, 1995).

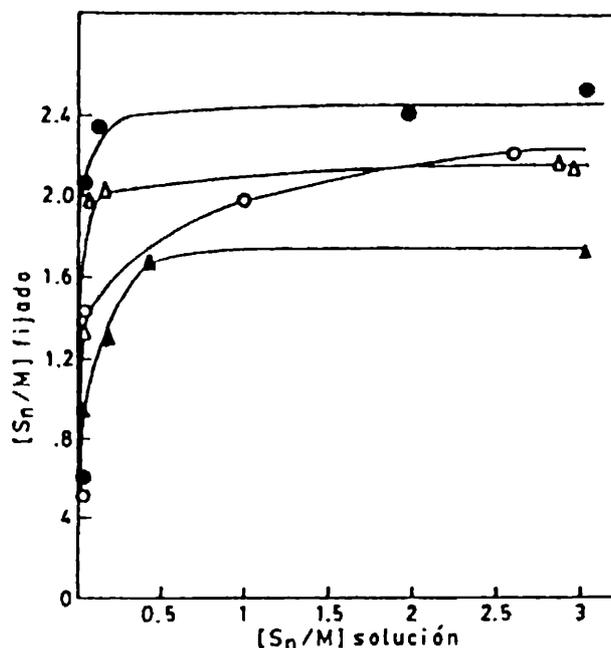


Figura 1.- Isotermas de SnBu₄ sobre diferentes metales de transición soportados. (●) Rh/SiO₂, (○) Ni/SiO₂, (Δ) PdO/SiO₂, (Ferretti y colab., 1987); (▲) Pd/α-Al₂O₃, (Adúriz y colab., 1989).

En el caso del Rh, por ejemplo, tanto el Rh₂O₃ como el Rh(0) en presencia de hidrógeno reaccionan con SnBu₄ conduciendo a sistemas bimetálicos de interés aplicado y de naturaleza similares, independientemente del estado, para la misma temperatura de preparación (El Mansour, 1986). En el caso de Ni/SiO₂, cuando es reducido y en presencia de H₂, la reacción con SnBu₄ tiene lugar de manera importante entre 50 y 98 °C, pero para NiO/SiO₂ en atmósfera inerte (Ar, N₂), esta reacción sólo ocurre a temperaturas mayores a 150 °C (Agnelli y colab., 1990).

Varios estudios llevados a cabo entre 90 °C y 98 °C muestran que la reacción entre el catalizador monometálico (Pd, Rh, Ni sobre SiO₂, γ-Al₂O₃ y α-Al₂O₃, en presencia de hidrógeno) y el SnBu₄ disuelto en un solvente orgánico, ocurre hasta un valor de saturación de 1,6 a 2,4 átomos de Sn por átomo de metal accesible (ver **Figura 1**). El exceso de SnBu₄ es

fácilmente eliminado por lavado con n-heptano o solventes orgánicos de naturaleza similar (Ferretti y colab., 1987; Aduriz y colab., 1989).

En general se admite que la cantidad de metal promotor M' que se fija, depende de la cantidad total de metal de transición M accesible. Sobre esta base se ha propuesto que por su carácter superficial, esta reacción de preparación puede ser utilizada para determinar la dispersión de catalizadores monometálicos soportados (Ferretti y colab., 1995).

II.3.- NATURALEZA DE LAS SUPERFICES ACTIVAS EN CATALIZADORES BIMETÁLICOS.

En lo que respecta a la naturaleza de las fases activas en catalizadores bimetálicos, compuestos por metales de la familia del platino modificados por metales promotores de estabilidad y selectividad, tal como el caso de los que se estudian en esta tesis, resulta fundamental caracterizar dichas superficies bimetálicas para comprender el modo de acción de estas fases durante el ciclo catalítico.

Existe abundante información bibliográfica relativamente reciente en este aspecto. Uno de los métodos de caracterización más simple es el de la adsorción de moléculas sonda (H_2 , CO, etc.), teniendo en cuenta que estos métodos pueden dar informaciones sobre modificaciones electrónicas o geométricas provocadas por un metal promotor sobre el metal de base. En nuestro caso, los metales de base son metales de transición que tienen fuerte afinidad con estas moléculas sonda; en cambio los metales promotores aquí estudiados (tipo Sn, Ge) no interactúan con estas moléculas sonda, al menos en su estado elemental puro (Bond, 1972).

En la **Figura 2** se presentan las cantidades de moléculas sonda adsorbidas por átomo de metal de transición, para catalizadores bimetálicos RhSn, RuSn y NiSn soportados sobre SiO_2 y preparados vía QOMS/M, así como para sus correspondientes monometálicos (Agnelli y colab., 1989). Estos resultados muestran una fuerte caída en la cantidad de H_2 y CO adsorbida en función de la relación Sn/M; los valores determinados para $Sn/M > 0,4$ caen por debajo del 50 % con respecto al monometálico.

Estos resultados observados en la **Figura 2** y los obtenidos por otros autores a partir de la microscopía y análisis elemental (STEM/EDX), en catalizadores Ni(Ru)(Rh)Sn/SiO₂ (preparados vía QOMS/M) (Ferretti y colab., 1987; Louessard, 1988) están de acuerdo con una específica interacción entre el metal de transición y el estaño. Por STEM/EDX se muestra que la emisión X de las pequeñas partículas metálicas siempre presentan asociadas las señales de Sn y del metal de transición, no encontrándose evidencia sobre la existencia de partículas monometálicas aisladas. Esta es una señal inequívoca de la alta selectividad de la reacción de superficie controlada.

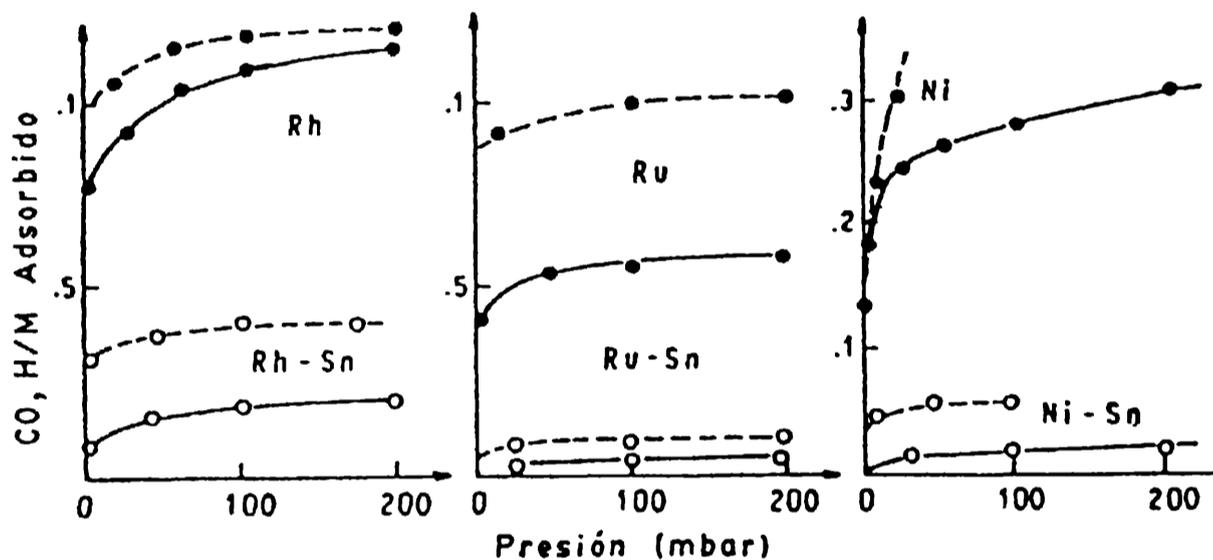


Figura 2.- Isotermas de adsorción sobre catalizadores mono y bimetalicos soportados sobre silice. (Sn/Rh=1,4; Sn/Ru=2,7; Sn/Ni=1,7). Las líneas punteadas corresponden a la adsorción de CO, y las líneas llenas a la adsorción de H₂. (Agnelli y colab., 1989).

La espectroscopía IR en sistemas bimetalicos MSn y el estudio de propiedades ferromagnéticas en NiSn permiten poner en evidencia el efecto geométrico de aislación de sitio y los efectos electrónicos debido a la retrodonación de electrones por parte del metal de transición a los orbitales π antienlazantes vacíos del CO (Blyholder, 1964; Primet, 1984; Candy y colab., 1988; Agnelli y colab., 1990; Aduriz y colab., 1992).

Un ejemplo de estos resultados se presenta en el estudio sobre las propiedades ferromagnéticas del Ni en relación a la naturaleza de fases NiSn, durante distintas etapas de la reacción de Ni/SiO₂ con SnBu₄ en presencia de H₂ a 98 °C. Este efecto se representa en la **Figura 3**, dónde se muestran resultados de magnetización medida a saturación para este caso; observándose que cuando se parte de un catalizador monometálico donde el Ni presenta un grado de reducción del 93 %; en presencia de hidrógeno la magnetización disminuye al 68 % (indicando una dispersión del 25 % considerando que cada átomo de hidrógeno quimisorbido anula el ferromagnetismo de 1 átomo de Ni superficial).

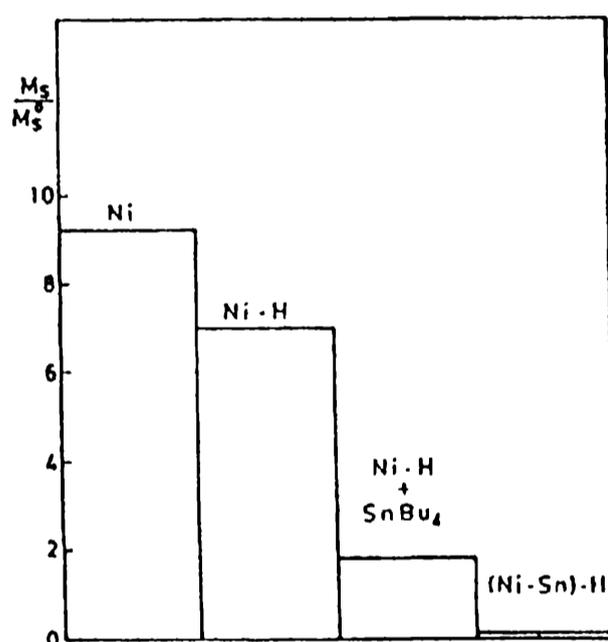


Figura 3.- Descenso de la magnetización a saturación en diferentes etapas de la preparación de catalizadores de Ni-Sn. (Ferretti y colab., 1987).

Luego de 4 h de reacción con SnBu₄ a 98 °C, la magnetización decrece hasta llegar al 20 % del valor inicial, lo que es atribuido por los autores a la difusión del Sn en las capas superficiales de Ni y/o a un efecto a distancia del Sn sobre esas primeras capas superficiales de Ni. Por activación en H₂ a 500 °C durante 2 h, se obtiene una aleación másica NiSn que, tal como se observa en la **Figura 3** se manifiesta por la pérdida total de la magnetización. Un tratamiento posterior a 500 °C en Ar permite recuperar magnetización hasta aproximadamente

un 25 % del valor inicial, mientras que una reducción final en H₂ conduce nuevamente a la formación de la aleación NiSn, lo que demuestra no sólo la especificidad del método de preparación, sino también la posibilidad de regenerar las fases bimetalicas.

Los resultados de magnetización están de acuerdo con los de un trabajo, en el que se utiliza EXAFS (*Extended X Ray Absorption Fine Structure*) y magnetismo, donde se propone que cada átomo de Sn afecta 4 átomos de Ni de las capas superficiales (Lesage y colab., 1995).

La formación de aleaciones NiSn fue observada por XRD en catalizadores obtenidos vía QOMS/M conteniendo aproximadamente 4 % de Ni y 4 % de Sn (Ferretti, 1986).

Por espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS), para catalizadores bimetalicos RhSn/SiO₂ sólo se reportan picos atribuidos a Sn(0), en catalizadores preparados vía QOMS/M (Didillon, 1991). Este resultado resulta contradictorio con otro trabajo (Ferretti y colab., 1995) donde, a partir de resultados NMR, se postula la existencia de una parte del Sn formando compuestos SiO-SnBu₃ en la interfase metal-soporte.

Otros estudios XPS, llevados a cabo sobre PdPb/ α -Al₂O₃ preparado vía QOMS/M, reportan la evidencia de un corrimiento positivo de 1 eV para el pico Pd 3d en presencia de Pb, lo que se puede adjudicar a una estrecha interacción entre Pd y Pb con un probable aumento en la densidad electrónica del Pd; en este mismo trabajo se encuentra que una parte importante del Pb está en estado iónico al final de la etapa de activación (Aduriz y colab., 1992).

Merlen y colab. encontraron que diferentes fases PtSn soportadas sobre γ -Al₂O₃ fueron obtenidas, en función del tamaño de las partículas metálicas soportadas. Estos autores sugieren las partículas muy pequeñas (del orden de 1 nm) no pueden estabilizar la aleación y entonces el Sn migra al interior del soporte donde se estabiliza iónicamente en la vecindad de la partícula metálica (Merlen y colab., 1996).

La influencia de la metodología de preparación sobre las fases bimetalicas finalmente obtenidas son bien puestas de manifiesto por el grupo del Profesor Margitfalvi en trabajos

donde estudiaron, aplicando fundamentalmente espectroscopía Mössbauer, una serie de catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ preparados a partir de la técnica QOMS/M por reacción entre el Sn(C₂H₅)₄ y el Pt/ γ -Al₂O₃. Los resultados obtenidos por este grupo, en comparación con las metodologías convencionales por impregnación de un sistema monometálico Pt/ γ -Al₂O₃ con una solución acuosa de SnCl₂ (Vértés y colab., 1991), revelan que en el primer caso (metodología QOMS/M), las fases metálicas soportadas no presentan Sn iónico, estando el Pt en fuerte interacción con el Sn metálico formando aleaciones superficiales PtSn_x. En el segundo caso, obtenido por preparación convencional vía SnCl₂, el Sn se encuentra en su mayor parte como Sn iónico. Estas diferencias en la naturaleza de las fases bimetalicas obtenidas debería correlacionarse con diferencias en el comportamiento catalítico (Vértés y colab., 1991; Margitfalvi y colab., 2002-b, 2003; Candy y colab., 1988).

En general puede decirse que los métodos convencionales vía precursores inorgánicos, llevan a la obtención de fases bimetalicas con una alta heterogeneidad (Burton y Garten, 1977), frente a la posibilidad de obtener fases más homogéneas cuando se usan técnicas de preparación controlada (Nichio y colab., 2000).

Teniendo en cuenta que aún cuando el Sn se usa como promotor de estabilidad, para disminuir la formación desactivante de coque durante la reacción, los catalizadores deben ser regenerados en ciclos desactivación-regeneración que pueden ir desde decenas de minutos a decenas de horas, en donde el coque se elimina por reacción de combustión en contacto con aire a altas temperaturas (pueden superar los 500 °C). En estas condiciones, atmósfera oxidante y altas temperaturas, los sistemas bimetalicos dan lugar a la transformación de óxidos con interacción (mixtos) o sin interacción (aislados). La posterior reducción de los óxidos a los respectivos metales puede mantener la interacción entre los mismos, aumentarla o perderla (segregación de metales); la génesis de las fases bimetalicas preparadas debe seguramente tener una marcada influencia en este tipo de comportamientos.

El conjunto de resultados sobre fases bimetalicas preparadas a partir de la QOMS/M, respaldan la hipótesis de la especificidad del método de preparación. No queda bien establecido aún la influencia de la temperatura y la concentración de M sobre tal especificidad; sin embargo los diferentes resultados reportados parecerían llevar a la

conclusión que temperaturas y concentración elevadas del precursor conducen a una penalización de la selectividad de la reacción entre el metal de transición y el compuesto organometálico (Ferretti y Casella, 1995).

Estudios llevados a cabo usando espectroscopia Mössbauer y XRD, en catalizadores PtSn soportados sobre alúmina obtenidos por técnicas convencionales, han mostrado, a pesar de la contribución mayoritaria de especies iónicas, la presencia de Sn(0) aleado con Pt (Li y colab., 1991). Cortright y colab., también usando espectroscopia Mössbauer en la caracterización de catalizadores PtSn/SiO₂ (preparado vía sales inorgánicas), observaron un pico dominante para 1,83 mm/s, el cual asignaron a la presencia de Sn(0) aleado a platino (Cortright y colab., 2000).

En un trabajo donde se utiliza como precursor de la fase metálica al compuesto [Pt(NH₃)₄][SnCl₆], Kappenstein y colab., obtuvieron un catalizador bimetálico PtSn/ γ -Al₂O₃ que, a partir de estudios TPR, concluyen que presenta una mayor interacción entre Pt y Sn que cuando es preparado por impregnaciones sucesivas de precursores inorgánicos (Kappenstein y colab., 1995). Catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃, preparados por la impregnación sucesiva de ambos precursores inorgánicos (H₂PtCl₆ y SnCl₂), también fueron estudiados por TPR, observándose que cuando las muestras son calcinadas en condiciones severas, se genera una fase segregada de SnO₂, que conduce a un perfil de TPR similar al generado por superposición del de ambas muestras monometálicas, Pt/Al₂O₃ y Sn/Al₂O₃ (Dautzemberg y colab., 1980). Efectos geométricos de aislación del Pt por el Sn fueron puestos en evidencia a partir de quimisorción H₂ (Volter y colab., 1981; Passos y colab., 1996) en catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ obtenidos por métodos convencionales.

En el análisis de catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ preparados por coimpregnación con H₂PtCl₆ y SnCl₂ en diferentes concentraciones, Balakrishnan y Schwank estudiaron por XPS el estado de oxidación de las fases platino y estaño superficiales, observando que en todos los casos el estaño se encuentra como Sn(II,IV). En el caso de catalizadores soportados sobre SiO₂, en cambio, una pequeña parte del estaño aparece en estado metálico, dando una señal a 484,5 eV, lo que los autores explican por formación de una aleación con el Pt (Balakrishnan y Schwank, 1991).

Catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ fueron preparados por impregnaciones sucesivas y coimpregnación, por Baronetti y colab, empleando soluciones acuosas de H₂PtCl₆ y SnCl₂ como precursores metálicos observando que la presencia de un complejo superficial [PtCl₂(SnCl₃)₂]²⁻, depositado sobre la alúmina luego de la etapa de impregnación, estaba directamente relacionado con la reducibilidad del estaño (medida por TPR) y la formación de una aleación superficial propuesta a partir de la presencia de Sn(0) en el espectro XPS. El catalizador con la máxima concentración de complejo superficial fue obtenido por coimpregnación de Pt y Sn (Baronetti y colab., 1986).

Bacaud y colab., realizaron mediciones de espectroscopía Mössbauer sobre catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ reducidos, en los cuales primero se impregnó el Sn y luego el Pt, encontrando diferentes cantidades y composiciones de aleaciones PtSn, especies iónicas Sn(II) y Sn(IV) y contenidos relativamente altos de Pt aislado (Bacaud y colab., 1981).

Como se desprende de lo expuesto, el estado de oxidación del estaño luego de la etapa de activación del catalizador y la posibilidad de formación de aleaciones entre ambos componentes, es el punto de discusión más frecuente al tratar los catalizadores bimetálicos PtSn. A partir de estudios realizados sobre sistemas masivos, se conoce que la solubilidad del Sn en Pt es del orden de 8 % (en relación atómica) y la del Pt en Sn es despreciable. El diagrama de fases de un sistema PtSn másico muestra la existencia de las siguientes fases: Pt₃Sn, PtSn, Pt₂Sn₃, PtSn₂ y PtSn₄ (Hanson y Anderko, 1958). Sin embargo, las interacciones entre Pt y Sn soportados pueden ser significativamente diferentes debido a las interacciones entre ambos metales y entre ellos y el soporte. Es por ello que el método de preparación empleado para depositar los precursores metálicos y el soporte deben tener una importancia fundamental en la definición las características del sistema obtenido.

II.4.- ENSAYOS CATALÍTICOS.

En esta parte nos vamos a centralizar en la descripción de los aspectos considerados más importantes que hacen a la descripción de las propiedades catalíticas de sistemas bimetálicos, en diferentes tipos de aplicaciones de interés en Petroquímica, Química y Química Fina.

Debido a la naturaleza de este trabajo de Tesis, en lo que respecta a las aplicaciones en Química y Química Fina, vamos a concentrarnos en aquéllas correspondientes a sistemas catalíticos preparados por técnicas QOMS/M. En lo que concierne a Petroquímica nos concentraremos principalmente en reacciones de deshidrogenación de parafinas y sistemas PtSn soportados obtenidos por diferentes técnicas.

II.4.1.- Ensayos Catalíticos. Aplicaciones en Química de sistemas catalíticos obtenidos vía QOMS/M.

Margitfalvi y colaboradores estudiaron catalizadores de Ni modificados por PbEt_4 en la hidrogenación selectiva de acrilonitrilo a propionitrilo. En este trabajo reportan la obtención de selectividades próximas al 100 %, observando un efecto negativo sobre las propiedades finales del catalizador, cuando la reacción de preparación se lleva a cabo en presencia de H_2 con respecto al caso en que se hace en atmósfera de N_2 . (Margitfalvi y colab., 1988).

En una patente se reivindica el uso de Ni Raney modificado por SnBu_4 , en la producción de metil-etil-cetona a partir de 2-butanol con una selectividad del 99 % (Patente Europea, 1981). Este tipo de reacciones (deshidrogenación de alcoholes a cetonas), revisten un marcado interés en todo lo que concierne a la obtención de solventes oxigenados con bajo nivel de agresión ambiental.

La hidrogenación de ésteres a alcoholes se realiza por medio de procesos que utilizan cromito de cobre como catalizador, a presiones comprendidas entre 200 y 250 bar y temperaturas entre 200 y 300 °C. Metales de transición soportados sobre sílices o alúminas, tales como Pd, Ru, Ni, Rh, han sido reportados como muy activos y selectivos en la hidrogenación del acetato de etilo, a presiones moderadas entre 10 y 50 bar, con selectividades a etanol próximas al 50 % (Ferretti, 1986). La modificación de estos metales de transición por Sn, vía SnBu_4 , aumenta la selectividad a etanol a valores superiores al 90 % (fuerte inhibición en la generación de productos de craqueo), explicado por efecto geométrico (aislación de sitio) y, al mismo tiempo se pone de manifiesto un incremento en la actividad. Este último efecto sinérgico es explicado por modificaciones de naturaleza electrónica que genera el Sn sobre el metal de transición (Louessard, 1988; Ferretti y colab., 1991).

Catalizadores a base de Pd modificados por PbBu_4 también han demostrado una notable mejora en la hidrogenación selectiva de hidrocarburos insaturados a monoolefinas (Aduriz y colab., 1989, 1992; Volpe, 1991; Sica y colab., 1991). En la hidrogenación de butadieno, se pasa de selectividad a 1-buteno de 69 % para $\text{Pd}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 99 % para $\text{PdPb}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos resultados son explicados por eliminación del β -hidruro de Pd junto a un aumento en la densidad electrónica del Pd, que genera una menor energía de adsorción de la olefina, favoreciendo la desorción y disminuyendo la velocidad de formación del hidrocarburo saturado.

Catalizadores PtSn soportados preparados por QOMS/M (vía SnEt_4) han sido reportados como activos y selectivos en la oxidación preferencial de CO, proceso de interés en energía para la generación de hidrógeno ultrapuro en celdas de combustible del tipo PEM (Margitfalvi y colab., 2002-b).

II.4.2.- Ensayos Catalíticos. Aplicaciones en Química Fina de sistemas catalíticos obtenidos vía QOMS/M.

Catalizadores bimetálicos PtSn soportados obtenidos vía QOMS/M han sido utilizados en numerosas reacciones de interés en química fina: a) hidrogenación de aldehídos insaturados a alcoholes insaturados (crotonaldehído, cinamalaldehído) donde se pasa de selectividades menores al 15 % a selectividades entre el 50 y 80 % al alcohol insaturado correspondiente, en función de la relación Sn/Pt (Santori y colab., 2000-a,b,c, 2002-a,b); b) hidrogenación selectiva de carbonilos a sus correspondientes alcoholes en diferentes cetonas (mentonas, pulegona, chalcona, acetofenonas sustituidas) (Vetere y colab., 2003; Santori y colab., 2004). Una importante mejora en la selectividad a alcohol crotilico por hidrogenación del aldehído crotonico, también es consignada por Margitfalvi y colab., a través de la modificación de Pt/SiO_2 por Sn agregado (vía SnEt_4 , luego reducido a 300 °C). Para $\text{Sn}/\text{Pt} = 0,7$; no sólo observan una mejora en la selectividad (aproximadamente 50 %), sino que también se incrementa la velocidad de reacción con respecto al sistema Pt/SiO_2 (Margitfalvi y colab., 1998).

Catalizadores de Rh modificados por MBu_4 (M: Sn, Ge, Pb) han mostrado muy buenos rendimientos en la hidrogenación de citral a geraniol, en relación al sistema monometálico a base de Rh (Didillon y colab., 1993; Lefebvre y colab., 1997). Este mismo tipo de catalizadores presentan mejoras en la selectividad hidrogenante del crotonaldehído al correspondiente alcohol insaturado (Reyes y colab., 2002).

En la bibliografía también se reportan datos de hidrogenaciones enantioselectivas de piruvato de etilo en presencia de catalizadores PtSn y cinconidina. En estas reacciones, se observa un incremento en la velocidad de reacción, sin que se registren mejoras en el exceso enantiomérico, con respecto al catalizador monometálico a base de Pt de partida (Ibañez y colab., 2003).

Sistemas NiSn/SiO₂ preparados por reacción del Ni/SiO₂ con SnBu₄ han mostrado una elevada actividad isomerizante en la transformación del 3-careno al 2-careno, lo que se explica por la presencia de átomos de Sn (Sn/Ni = 0,04) localizados en posiciones cristalográficas particulares correspondientes a los sitios más hidrogenolizantes del Ni (Lesage, 1993).

II.4.3.- Ensayos Catalíticos. Aplicaciones de catalizadores bimetálicos en Petroquímica.

Catalizadores a base de platino son ampliamente utilizados en procesos industriales de gran importancia, tales como reformado de naftas y deshidrogenación de alcanos (Sittig, 1978; Loc y colab. 1988). Entre ambos procesos hay una importante diferencia, en el primero la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usada como soporte debe poseer una alta acidez por lo que se la promueve con Cl^- , mientras que en el segundo debe ser neutra para evitar reacciones de isomerización esqueletal promovidas por sitios ácidos del soporte. El aspecto en común que tienen es que debido a las elevadas temperaturas de operación, necesarias para superar las restricciones termodinámicas, promueven reacciones de hidrogenólisis (craqueo a hidrocarburos más livianos) y de formación de coque. Con el objeto de eliminar estos efectos que conducen a pérdida de selectividad deshidrogenante y de estabilidad, una práctica común es agregar un metal promotor que puede no presentar actividad alguna pero que es capaz de modificar la naturaleza electrónica del Pt de base y, fundamentalmente, provocar la ruptura de los

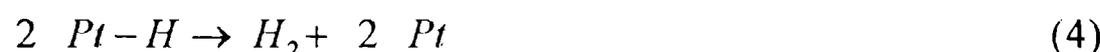
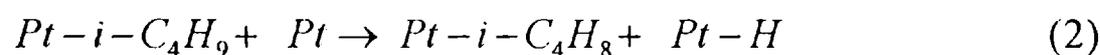
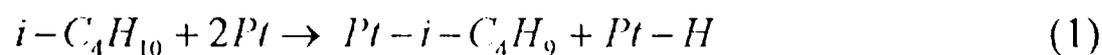
denominados sitios *ensemble*. Este último efecto se explica por la naturaleza demandante (sensibilidad a la estructura) de las reacciones de craqueo y de formación de coque (Sinfelt, 1983; Garcia Cortes, 1992; Padró, 1996; Borgna y colab., 1999; Jablonski y colab., 1999).

Entre los diferentes metales, el Sn es el promotor de platino más usado para la obtención de buenos rendimientos en la deshidrogenación de parafinas. Teniendo en cuenta el estado del arte proveniente de la literatura el efecto del Sn se puede interpretar como: i) fuerte disminución de la velocidad de craqueo por efectos geométricos (ruptura de *ensembles* y aislación de sitios) y posibles efectos electrónicos; ii) disminución de la velocidad de formación de coque, probablemente por una menor energía de adsorción de los precursores insaturados sobre la fase metálica, lo que favorece la migración al soporte y la limpieza de dicha fase (Yining y colab., 1991; Zhou y Davis, 1992; Cortright y colab., 2000; Stagg y colab., 1997; Hill y colab., 1998; Paál y colab., 1997; Kappenstein y colab., 1998).

Aunque tal como se mencionó en el párrafo sobre caracterización de sistemas PtSn, la naturaleza precisa de estas fases es materia de debate y bastante compleja. Resulta importante tratar de determinar cuál es la influencia de las relaciones $\text{Sn}(0)/\text{Sn}^{\text{TOTAL}}$, de la presencia de Sn iónico y de la posible formación de aleaciones PtSn sobre las propiedades catalíticas fundamentales: actividad, selectividad y estabilidad. Resultados de Dautzemberg y colab. en la transformación del n-hexano indican que el sistema PtSn/ γ -Al₂O₃ preparado por metodologías convencionales, contiene partículas aisladas de Pt junto con aleaciones ricas en Pt y aleaciones ricas en Sn; donde las aleaciones tendrían la función de aislar sitios de Pt con un número pequeño de átomos, los que serían responsables de las actividad deshidrogenante teniendo en cuenta que estas reacciones no son demandantes (no sensibles a la estructura) (Dautzemberg y colab., 1980).

Román-Martínez y colab. prepararon por coimpregnación catalizadores PtSn/C los que fueron estudiados por EXAFS. Los autores observaron la presencia de fases bimetálicas PtSn, partículas de Pt y especies del tipo Pt-O-Sn²⁺, sugiriendo que la actividad catalítica de estos sistemas está determinada por la concentración relativa de estas especies superficiales y su distribución en el soporte (Román-Martínez y colab., 2000).

Estudios mecanísticos y cinéticos de la deshidrogenación directa de parafinas livianas utilizando catalizadores de PtSn han recibido modesta atención, con excepción de los trabajos del grupo del Profesor Dumesic y de algunos aislados aparecidos en la literatura. Ordenes de reacción para propano e hidrógeno fueron, 1 y negativos (entre -0,5 y -1), respectivamente, con energías de activación de aproximadamente 120 kJ mol⁻¹ y frecuencias TOF entre 0,005 y 0,035 s⁻¹ (Cortright y colab., 2000; Resasco y colab., 1994, Biloen y Dautzemberg, 1977). Es bastante aceptada la idea de que el sitio activo está compuesto por átomos individuales o pares de átomos (la reacción de deshidrogenación es una reacción no demandante). Algunos autores han ajustado los datos cinéticos por simples expresiones Langmuir-Hinshelwood, como en el caso de catalizadores comerciales a base de óxido de cromo. Con respecto a los catalizadores Pt y PtSn, Resasco y Haller y el grupo de Dumesic proponen el siguiente mecanismo:



La etapa determinante en el mecanismo presentado (ecuaciones (1-4)) sería la adsorción disociativa de isobutano (etapa (1)) la cual requiere 2 átomos de Pt. Este mecanismo es consistente con lo observado por Resasco y Haller sobre una competición entre el hidrógeno y el isobutano (orden de reacción negativo, entre -0.1 y -0.5).

La estabilidad de estos sistemas es de gran importancia para sus aplicaciones industriales. En el Capítulo I se dijo que la imposibilidad de eliminar totalmente la deposición de coque, lleva a la necesidad de operar en ciclos reacción-regeneración. El interés en el desarrollo de estos materiales es el de encontrar sistemas con bajos niveles de desactivación y buena regenerabilidad; esto permite que la actividad y la selectividad se mantengan el mayor

tiempo posible durante la corrida y que al final del proceso de regeneración la actividad inicial pueda ser recuperada. A pesar de la importancia de estos estudios, la bibliografía disponible no es abundante en esta materia.

En uno de los trabajos donde se aborda el tema de la regenerabilidad, se muestra que en catalizadores PtSn soportados sobre γ -Al₂O₃ (Sn/Pt=3) preparados por coimpregnación de H₂PtCl₆ y SnCl₂, no se alcanza la completa regeneración para la deshidrogenación de n-butano (Yining y colab., 1991). Se observa que la actividad deshidrogenante disminuye de ciclo en ciclo, al mismo tiempo que determinan por espectroscopía Mossbauer que la concentración del Sn aleado al Pt se incrementaba en función del número de ciclos. Resultados similares son presentados en otro trabajo (Pierpauli y Querini, 2000).

En un trabajo recientemente publicado sobre catalizadores a base de Ni en la transformación de metano a gas de síntesis (*dry steam reforming, partial oxidation*, Nichio y colab., 2000) se pone de manifiesto la influencia del método de preparación. Las performances catalíticas fundamentales (actividad y estabilidad frente a la formación de coque) pueden ser notablemente mejoradas por el agregado de pequeñas cantidades de Sn con el fin de obtener fases bimetálicas bien definidas NiSn, con muy bajas relaciones Sn/Ni, en contraste con lo que ocurre con preparaciones convencionales, donde este tipo de fases no presentan buenos niveles de actividad. El efecto geométrico y electrónico del Sn sobre el Ni pudo ser puesto en evidencia en este caso por medio de la modelización teórica (Ferreira y colab., 2003).

En catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃, los sitios ácidos del soporte presentan propiedades isomerizantes. Estos sitios ácidos promueven reacciones de isomerización esqueletal en mayor medida que la que genera la fase metálica a base de Pt. El estaño depositado sobre el platino inhibe la actividad isomerizante del metal de transición, pero para la eliminación completa de estas propiedades isomerizantes es necesario la incorporación de promotores (por ejemplo metales alcalinos) que provoquen el bloqueo de la acidez de la γ -Al₂O₃ (de Miguel y colab., 1995; Gervasini y colab., 1997; Cortright y colab., 2000).

II.5.- CONCLUSIONES Y OBJETIVOS DEL TRABAJO.

Entre los diferentes metales, el Sn es el promotor de Pt más usado para la obtención de mejores rendimientos en la deshidrogenación de parafinas livianas. Los efectos del Sn son de naturaleza geométrica y electrónica; provoca una fuerte disminución de la velocidad de craqueo por ruptura de *ensembles* y aislación de sitios y una disminución en la velocidad de formación de coque, debido a una menor energía de adsorción de los precursores insaturados sobre la fase metálica. La naturaleza precisa del estado del Sn en la fase activa es compleja y materia aún de debate a pesar de la importante cantidad de trabajos que existen en la literatura con respecto a sistemas PtSn soportados.

El método de preparación tiene también influencia sobre el tipo de fase bimetálica formada. Las técnicas convencionales que utilizan precursores inorgánicos parecen conducir a la formación preferencial de Sn iónico, mientras que metodologías de preparación controlada (vía QOMS/M) llevarían a la formación de mayores proporciones de Sn metálico, dando lugar probablemente a aleaciones PtSn. La comparación entre ambas técnicas en el caso de catalizadores PtSn, va en el sentido de apoyar las hipótesis sobre una mayor homogeneidad esperable en sistemas preparados vía QOMS/M en relación a las preparaciones clásicas.

Los catalizadores bimetálicos formados por un metal de transición y un metal promotor del grupo 14 (PtSn, RhSn, PdSn, PdPb, RuSn, RhGe, RhPb, NiPb, NiSn), preparados vía organometálica utilizando como precursor del promotor un compuesto organometálico del tipo $M'R_4$ (M' : Sn, Ge, Pb; R: Et, Bu), presentan elevada dispersión y una específica interacción entre ambos metales.

Los sistemas catalíticos obtenidos vía QOMS/M han sido estudiados por varios grupos de investigación. Se ha demostrado que son sistemas que presentan altos rendimientos en reacciones de interés en química o química fina. Por ejemplo; en la hidrogenación selectiva de acrilonitrilo a propionitrilo, en la producción de metil-etil-cetona a partir de 2-butanol, en la hidrogenación de ésteres a alcoholes, en la hidrogenación selectiva de hidrocarburos insaturados a monoolefinas, en la hidrogenación de aldehídos insaturados a alcoholes insaturados (crotonaldehído, cinamalaldehído, citral), en la hidrogenación selectiva de

carbonilos a sus correspondientes alcoholes en diferentes cetonas, en la hidrogenación enantioselectiva de piruvato de etilo.

En reacciones de interés en petroquímica, específicamente deshidrogenación de parafinas livianas a sus correspondientes olefinas, muy pocos estudios han sido reportados en bibliografía, utilizando catalizadores PtSn soportados sobre SiO₂ o γ -Al₂O₃ obtenidos por métodos de preparación controlada provenientes de la química organometálica.

En este trabajo el objetivo fundamental se fijó en el análisis del comportamiento de catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ preparados a partir de la reacción del catalizador monometálico con SnBu₄. Se pone especial énfasis en la comprensión del modo de acción y funcionamiento de estas fases en la deshidrogenación del isobutano, en función de su naturaleza y estructura. Para ello se utilizan las técnicas de caracterización de nanopartículas soportadas disponibles, se hace una comparación puntual entre un catalizador preparado vía QOMS/M y un catalizador preparado por técnicas convencionales y entre sistemas soportados sobre γ -Al₂O₃ (nuestro soporte de base) y SiO₂.

La estabilidad y regenerabilidad de estas fases son propiedades fundamentales en la aplicación de estos catalizadores. La formación de coque es responsable de que las operaciones industriales sean concebidas a través de ciclos reacción-regeneración. Los resultados publicados en bibliografía sobre estabilidad y regenerabilidad, dan cuenta de performances relativamente pobres de estos sistemas PtSn/ γ -Al₂O₃, principalmente en lo que concierne a la regenerabilidad. Éste será un aspecto que tendremos especialmente en cuenta en este trabajo.

Las modificaciones texturales, estructurales y catalíticas por el agregado de metales alcalinos y alcalinotérreos son también analizadas en esta tesis. El objetivo de este agregado es el de inhibir la acción de sitios ácidos del soporte, capaces de catalizar reacciones de isomerización esquelética, cuyo interés es particularmente importante en el caso de la deshidrogenación del isobutano a isobuteno. Debe evitarse la pérdida de selectividad por transformación del isobuteno en butenos lineales.

En la parte final de este trabajo, se hace una investigación de naturaleza más bien exploratoria, sobre la preparación de otros sistemas bimetálicos por medio de la aplicación de QOMS/M. En este caso, el motivo principal es el de analizar la posibilidad de extender esta técnica de preparación a otros sistemas bimetálicos (PtGe, NiSn, RhSn), utilizando la reacción de deshidrogenación de isobutano como una reacción *test* con el objeto de obtener mayor información sobre la naturaleza de las fases activas formadas.

II.6.- REFERENCIAS

- Aduriz H.R., P. Bodnariuk, B. Coq, y F. Figueras, *J.Catal.*, **119** (1989) 97.
- Aduriz H. R., C. E. Gigola, A. M. Sica, M. A. Volpe, R. Touroude, *Catal. Today*, **15** (1992) 459.
- Agnelli M., P. Louessard, A. El Mansour, J. P. Candy, J. P. Bournonville, y J. M. Basset, *Catal. Today*, **6** (1989) 63.
- Agnelli M., J.P. Candy, J.M Basset, J.P. Bournonville, y O.A. Ferretti, *J.Catal.*, **121** (1990) 236.
- Anderson J., y D. Mainwaring, *J.Catal.*, **35** (1974) 162.
- Bacaud R., P. Bussière, y F. Figueras, *J.Catal.*, **69** (1981) 399 - 409.
- Balakrishnan K. y J. Schwank, *J.Catal.* **127** (1991) 287 – 306.
- Baronetti G.T., S. R. de Miguel, O. A. Scelza, A. A. Castro, *Appl. Catal.*, **24** (1986) 109 - 116.
- Basset J. M. y A. Choplin, *J. Mol. Catal.*, **21** (1983) 95.
- Basset J. M., J.P. Candy, A. Choplin, P. Dufour, P. Louessard, y C. Santini, *"Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals"* (Eds. M. Guisnet y col.), Elsevier, **1**, (1988).

Capítulo II: Catalizadores Bimetálicos Soportados Aplicados a la Deshidrogenación Directa de Parafinas a Olefinas. Estado del Conocimiento

- Biloen P., Dautzemberg F.M., Sachtler W.M., *J.Catal.*, **50** (1977) 77.
- Blyholder G., *J.Phys.Chem.*, **68** (1964) 2772.
- Bond G., "*Catalysis by metals*", Academic Press, (1972).
- Borgna A., Garetto T.F., Apesteguía C.R., Moraweck B., *Appl.Catal. A: General*, **182** (1999) 189.
- Burton J.J, Garten R.L., *Advances in Catalysis*, Academic Press, N.York, 1977, 33.
- Candy J. P., Ferretti O. A., Mabilon G., Bournonville J. P., El Mansour A., Basset J. M., Martino G., *J.Catal.*, **112** (1988) 210.
- Candy J. P., Didillon B., Smith E.L., Shay T.B., J. M. Basset, *J.Molec.Catal.A:*, **86** (1994) 179.
- Chauvin Y., *Proceedings of the Asia - Pacific Catalysis Conference CATCON '91*, Bangi, Malaysia, (1991) 23.
- Choi J., Moon K., Kim Y., Lee J., Kim Ch., Trimm D., *Catal. Lett.*, **52** (1998) 43.
- Choplin A., M. Leconte, J. M. Basset, S. Shore y W. Hsu, *J.Mol.Catal.*, **21**,389 (1981).
- Cortright R.D., Hill J.M., Dumesic J.A., *Catalysis Today* **55** (2000) 213 - 223.
- Dautzemberg F., H. Helle, P. Biloen y M. Sachtler, *J.Catal.*, **63**, 119, (1980).
- de Miguel S., Castro A., Scelza O., Soria J., *Catal.Lett.* **32** (1995) 281.
- Didillon B., Tesis University of Lyon I (France), (1991).
- Didillon B., J. P. Candy, F. Lepeltier, O. A. Ferretti y J. M. Basset, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **78** (1993) 203.
- El Mansour A., Tesis University of Lyon I (France),(1986).
- Eur. Patent.81400985 (1981).

Capítulo II: Catalizadores Bimetálicos Soportados Aplicados a la Deshidrogenación Directa de Parafinas a Olefinas. Estado del Conocimiento

- Eur. Patent. 88400544, (1988).
- Ferreira M.L., Nichio N.N., Ferretti O.A., *J. Molec. Catal.*, **202** (2003) 197.
- Ferretti O. A., Tesis Universidad Pierre et Marie Curie (Paris VI), (1986).
- Ferretti O. A., Bettega de Pauli, J. P. Candy, G. Mabilon, y J. P. Bournonville, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **31** (1987) 713.
- Ferretti O.A., J. P. Bournonville, G. Mabilon, G. Martino, J. P. Candy y J. M. Basset, *J.Mol.Catal.*, **67** (1991) 283.
- Ferretti O.A., Casella M.L., *Lat.Am.Appl.Res.*, **25** (1995) 125.
- Ferretti O. A., C. Lucas, J. P. Candy, J. M. Basset, B. Didillon, y F. Lepeltier, *J. Mol. Catal.*, **103** (1995) 125.
- Garcia Cortes G., Tesis de la UNL 1992.
- Gervasini A., Fenyvesi J., Auroux A., *Catal. Lett.*, **43** (1997) 219.
- Hanson, M., K. Anderko, "Constitution of binary alloys", 1141, Mc.Graw - Hill, New York, (1958).
- Hill J.M., Cortright R.D., Dumesic J.A., *Appl. Catal. A: General* **168** (1998) 9.
- Ibáñez M.F., Santori G.F., Casella M.L., Ferretti O.A. *J. Arg. Chem. Soc.* **41** (2003) 63.
- Jablonski E., Castro A., Scelza O., de Miguel S., *Appl.Catal. A: General* **183** (1999) 189.
- Jacobson R. L., M. E. Kludsdahl, C. S. Mc Coy y R. W. Davis, *Proc. Amer. Pet. Inst. Div.*, **49** (1969) 504.
- Kappenstein C., M. Saouabe, M. Guérin, P. Marecot, I. Uszkurat, Z. Paál, *Catal.Lett.*, **31** (1995) 9 - 17.

Capítulo II: Catalizadores Bimetálicos Soportados Aplicados a la Deshidrogenación Directa de Parafinas a Olefinas. Estado del Conocimiento

- Kappenstein C., Guérin M., Lázár K., Matusek K., Paál Z., *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **94** (1998) 2463).
- Kern - Tálás E., M. Hegedus, S. Göbölös, P. Szedlacsek y J. Margitfalvi, "*Preparation of Catalysts IV*" *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **31** (1987) 689.
- Lefebvre F, J.P.Candy, C.C.Santini y J.M.Basset, *Topics in Catal.*, **4** (1997) 211.
- Lesage P., Tesis PhD, Universidad de Lyon I, (1993).
- Lesage P., O. Clause, P. Moral, B. Didillon, J. P. Candy y J. M. Basset, *J. Catal.* **155** (1995) 238.
- Li Y., Klabunde K.J., Davis B.H., *J. Catal.* **128** (1991) 1.
- Loc, L.C.; Gaidai, N.; Kiperman, S.L.; Zelinsky, N.D., *9th Proc. Int. Congr. Catal.*, **3** (1988) 1261.
- Louessard P., Tesis University of Lyon I (France), (1988).
- Maire G., "*Metal supported clusters in catalysis*" *Studies in Surface Science and Catalysis* (Eds. Gates y col.,), **29** (1986) 509.
- Nogueira L., de Souza R.F., en *El Amanecer de la Catálisis en Iberoamérica*, Edición del CYTED, (2004) 62.
- Margitfalvi J., *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis*, Berlin, Verlag - Chemie, **4** (1984) 891.
- Margitfalvi J., S. Göbölös, M. Hegedus y E. Kern - Tálás, "*Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals*" (Eds. M.Guisnet y col.,) Elsevier, **1**, (1988).
- Margitfalvi J., Tompos A., Kolosova I., Valyon J., *J. Catal.*, **174** (1998) 246.
- Margitfalvi J., Borbáth I., Hegedüs M., Tompos A., *Appl. Catal. A: General*, **229** (2002 - a) 35.

Capítulo II: Catalizadores Bimetálicos Soportados Aplicados a la Deshidrogenación Directa de Parafinas a Olefinas. Estado del Conocimiento

- Margitfalvi J., Borbáth I., Hegedüs M., Szegedi A., Lázár K., Göbölös S., Kristyán S. *Catal.Today*, **73** (2002 - b) 343.
- Margitfalvi J., Borbáth I., *J.Molec.Catal.A*, **202** (2003) 313.
- Merlen E., Beccat P., Bertolini J.C., Delichère P., Zanier N., Didillon B., *J. Catal.* **159** (1996) 178.
- Nichio N.N., Casella M.L., Santori G.F., Ponzi E.N., Ferretti O.A., *Catal.Today*, **62** (2000) 231.
- Paál Z., Gyory A., Uszkurat I., Olivier S., Guérin M., Kappenstein C., *J. Catal.*, **168** (1997) 2463.
- Padró S., Tesis de UNL 1996.
- Passos F., M. Schmal y M. A.Vannice, *J.Catal.* **160** (1996) 106 - 117.
- Pierpauli K., Querini C.A., *Proceedings of the XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis (Porto, Portugal)*, FEUP Edições **1** (2000) 833.
- Primet M., *J.Catal.*, **88** (1984) 273.
- Reyes P., Aguirre M.C., Fierro J. L. G., Santori G.F., Ferretti O. A. *J.Molec.Catal.A* , **184** (2002) 431.
- Resasco D.E., Haller G.L., *Catalysis, Royal Society of Chemistry*, **11** (1994).
- Román - Martínez M.C., Cazorla - Amorós D., Yamashita H., de Miguel S., Scelza O.A., *Langmuir* **16** (2000) 1123
- Ryndin Y., Y. Yermakov, "*Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalysis*" (Eds. J.M.Basset y col.), NATO ASI Series, (1988) 130.
- Santori G.F., Casella M.L., Nichio N.N., Marturano M.A., Lladó M.L., Siri G.J., Ferretti O.A., *An. Asoc. Qca. Arg.*, **87** (1999) 155.

Capítulo II: Catalizadores Bimetálicos Soportados Aplicados a la Deshidrogenación Directa de Parafinas a Olefinas. Estado del Conocimiento

- Santori G.F., Tesis UNLP, 2000 - a.
- Santori G.F., Casella M.L., Siri G.J., Ferretti O.A., *Stud.Surf.Sci.Catal.*, **130** (2000 - b) 2063.
- Santori G.F., Casella M.L., Siri G.J., Aduriz H.R., Ferretti O.A., *Appl. Catal. A: Gen.*, **197** (2000 - c) 141.
- Santori G.F., Casella M.L., Ferretti O.A., *J. Molec. Catal.A*, **186** (2002 - a) 223.
- Santori G.F., Casella M.L., Siri G.J., Aduriz H.R., Ferretti O.A., *React.Kinet.Catal.Lett.*, **75** (2002 - b) 225.
- Santori G.F., Moglioni A.G., Vetere V., Moltrasio Iglesias G.Y., Casella M.L., Ferretti O.A., *Appl. Catal. A: General*, **269** (2004) 215.
- Schay Z., K. Lazar, J. Mink y L. Guzzi, *J.Catal*, **87** (1984) 179.
- Sica A. M., P. Bodnariuk, C. Gigola, J. Goetz y R. Touroude, *Actas de VII Jornadas Argentinas de Catálisis*, (1991).
- Sinfelt J., "*Bimetallic Catalysts; Discovery, Concepts and Applications*", Wiley, New York (1983).
- Sittig, M.; *Handbook of Catalysts Manufacture*, Noyes Press:Park Ridge, NJ, 1978.
- Stagg S.M., Querini C.A., Alvarez W.E., Resasco D.E., *J. Catal* **168** (1997) 75.
- Travers Ch., J. P. Bourmonville y G. Martino, *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis*, Berlin, Verlag - Chemie, **4** (1984) 891.
- U.S.Patent 4456775,(1984).
- U.S.Patent 4628130,(1986).
- Vértes C., Tálas E., Czakó - Nagy I., Ryczkowski J., Göbölös S., Vértes A., Margitfalvi J., *Appl. Catal.* **68** (1991) 149.

Capítulo II: Catalizadores Bimetálicos Soportados Aplicados a la Deshidrogenación Directa de Parafinas a Olefinas. Estado del Conocimiento

- Vetere V., Santori G.F., Moglioni A., Moltrasio Iglesias G.Y., Casella M.L., Ferretti O.A..
Catal.Lett. **84** (2002) 251.
- Volpe, M. A., Tesis Universidad del Sur (Argentina), (1991).
- Volter J., G. Lietz, M. Uhlemann, M. Hermann, *J.Catal.* **68** (1981) 42 - 50.
- Yermakov Y., *Catal.Rev. - Sci.Eng.*, **13** (1976) 77.
- Yermakov Y. y L. Kuznetsov, *J.Mol.Catal.*, **9** (1980) 13.
- Yermakov Y., B. Kuztnesov y V. Zakharov, "*Catalysis by supported complexes*", Elsevier, (1981).
- Yining F., Zhusheng X., Jingling Z., Liwu L., *Stud.Surf.Sci.Catal.*, **69** (1991) 683.
- Zhou Y., Davis S., *Catal.Lett.*, **15** (1992) 51.

CAPÍTULO III.- PARTE EXPERIMENTAL

III.1.-	PREPARACIÓN DE CATALIZADORES	1
III.1.1.-	Soportes utilizados	1
III.1.2.-	Promotores metálicos del Grupo 14	3
III.1.3.-	Precursores metálicos del Grupo 8	5
III.1.4.-	Técnicas de preparación	7
	Preparación de catalizadores por impregnación de los agentes activos sobre soportes preexistentes	7
	Impregnación con exceso de solución.	7
	Impregnación a volumen de poro.	7
	Impregnación con interacción.	7
	Preparación de catalizadores por intercambio iónico.	8
III.1.4.1.-	Soportes modificados	9
III.1.4.2.-	Catalizadores Monometálicos	9
	Preparación del catalizador Pt/ γ -Al ₂ O ₃	9
	Preparación del catalizador Pt/SiO ₂ .	9
	Preparación del catalizador Rh/SiO ₂ .	10
	Preparación del catalizador Ni/SiO ₂ .	10
III.1.4.3.-	Catalizadores Bimetálicos	11
	Preparación del catalizador PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ (inorgánico)	11
	Preparación de los catalizadores PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ y PtSn/SiO ₂ (organometálicos)	11
	Preparación del catalizador PtGe/ γ -Al ₂ O ₃ (organometálico)	11
	Preparación del catalizador RhSn/SiO ₂ (organometálico)	11
	Preparación del catalizador NiSn/SiO ₂ (organometálico)	11
III.1.4.4.-	Catalizadores Multimetálicos	12
	Preparación de los catalizadores PtSnX/ γ -Al ₂ O ₃ (X: Li, Na, K)	12
	Preparación de los catalizadores PtSnY/ γ -Al ₂ O ₃ (Y: Mg, Ca Ba)	13
III.2.-	CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS	13
III.2.1.-	Determinación de la superficie específica de los soportes (BET)	13
III.2.2.-	Quimisorción de H ₂	17
III.2.3.-	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	21

III.2.4.-	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	22
III.2.5.-	Reducción a temperatura programada. (TPR)	23
III.2.6.-	Análisis termogravimétrico (TGA)	25
III.2.7.-	Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	26
III.2.8.-	Espectroscopía de absorción de Rayos X (EXAFS)	27
III.2.9.-	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	31
III.2.10.-	Descomposición de alcohol isopropílico	32
III.3.-	DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE ACTIVIDAD	35
III.3.1.-	Descripción del equipo.	35
III.3.2.-	Calibración del equipo.	38
III.3.3.-	Desarrollo de las experiencias.	40
III.4.-	REFERENCIAS	42

CAPÍTULO III.- PARTE EXPERIMENTAL

III.1.- PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores preparados para el desarrollo de este trabajo son del tipo multimetálico soportado. El metal base es el platino aunque se prepararon también catalizadores de rodio y de níquel, los mismos fueron modificados con estaño o germanio. Los soportes usados fueron γ -Al₂O₃ y SiO₂. En el caso de la alúmina se adicionaron además metales alcalino o alcalinotérreos.

III.1.1.- Soportes utilizados

La elección del soporte tiene una importancia relevante en el comportamiento de un catalizador, no solo por sus propiedades mecánicas sino por su capacidad de catalizar cierto tipo de reacciones.

Las condiciones que debe cumplir un soporte ideal son:

Alta resistencia mecánica: los catalizadores heterogéneos se usan en general, industrialmente, dentro de un recipiente formando un lecho fijo. Dentro del reactor puede sufrir importantes presiones, además de las originadas por su propio peso se deben considerar las producidas por el flujo de los reactivos y productos a través del equipo. Otra de las propiedades a tener en cuenta es la resistencia a la atrición especialmente en los sistemas con lechos sólidos móviles.

Interacción con el metal: la interacción con el metal catalítico debe ser suficientemente fuerte para obtener una buena dispersión y estabilidad frente a las condiciones del proceso, pero no tan intensa que afecte las características del metal haciéndolo menos activo. Este hecho ha sido probado en numerosos casos y se conoce como SMSI (*strong metal support interaction*).

Inercia química: en general, el soporte no debe catalizar ninguna reacción de los reactivos o productos. Una importante excepción a esta condición se presenta en el caso de

los catalizadores bifuncionales utilizados en el reformado de naftas donde el soporte aporta la función ácida necesaria para el proceso.

Alta área específica: esta característica permite una alta carga metálica con buena dispersión por unidad de peso de catalizador.

Alta resistencia térmica: en los procesos que se llevan a cabo a altas temperaturas es importante la estabilidad de la estructura del soporte en presencia de reactivos y productos. La mayoría de los soportes se encuentra en estado metaestable presentando una gran área por unidad de peso. Cuando se los somete a condiciones rigurosas de temperatura y atmósferas de reacción, tienden a disminuir drásticamente el área específica y en algunos casos colapsan las estructuras como es el caso de algunas zeolitas en presencia de agua.

En este trabajo se usaron dos soportes tradicionales $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y SiO_2 cuyas características se describen a continuación.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Este soporte presenta una alta área específica con un tamaño y una distribución de poros adecuada, la interacción con los promotores metálicos es muy buena y presenta una excelente resistencia térmica. El punto débil de este soporte para la reacción a estudiar es la acidez intrínseca de su superficie que genera reacciones secundarias de isomerización y polimerización. Las características de la alúmina se detallan en la **Tabla 1**

Tabla 1.- Características del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Proveedor	Cyanamid Ketjen
Área específica	180 m ² /g
Volumen poral	0,52 cm ³ /g
Tamaño de poros	30 A

SiO_2 : Este soporte presenta una débil acidez intrínseca siendo sus demás características adecuadas para este proceso. Las características de la sílice se detallan en la **Tabla 2**.

Tabla 2 Características del soporte SiO₂

Proveedor	Degussa Aerosil 200
área específica	200 m ² /g
Volumen poral	No poroso
Distribución de poros	No poroso

III.1.2.- Promotores metálicos del Grupo 14

Para la adición del Sn sobre los catalizadores monometálicos se utilizaron soluciones de cloruro de estaño o tetrabutil estaño, para el Ge se usó tetrabutil germanio. Las características de los reactivos usados son las que se dan en la **Tabla 3**, en la **Tabla 4** y en la **Tabla 5**.

Tabla 3.- Características del cloruro estannoso

Fórmula	SnCl ₂
CAS	7772-99-8
Pureza	99,99%
Peso molecular	189,60 g/mol
Densidad	3,950 g/cm ³

Tabla 4.- Características del tetra butil estaño

Fórmula	C ₁₆ H ₃₆ Sn
CAS	1461-25-2
Pureza	98%
Peso molecular	347,16 g/mol
Densidad	1,054 g/cm ³ a 25 °C

Tabla 5.- Características del tetra butil germanio

Fórmula	C ₁₆ H ₃₆ Ge
CAS	1067-42-1
Pureza	98%
Peso molecular	301,10 g/mol
Densidad	0,93 g/cm ³ a 25 °C

La acidez de la alúmina se neutralizó por la adición de metales alcalinos y alcalino térreos. Las características de los reactivos usados son las que se dan en **Tabla 6, Tabla 7, Tabla 8, Tabla 9, Tabla 10 y Tabla 11**

Tabla 6.- Características del hidróxido de litio

Fórmula	LiOH
CAS	1310-65-2
Pureza	98%
Peso molecular	23,95 g/mol
Densidad	2,540 g/cm ³ a 25 °C

Tabla 7.- Características del hidróxido de sodio

Fórmula	NaOH
CAS	1310-73-2
Pureza	97%
Peso molecular	40,00 g/mol

Tabla 8.- Características del hidróxido de potasio

Fórmula	KOH
CAS	1310-58-3
Pureza	85%
Peso molecular	56,11 g/mol

Tabla 9.- Características del nitrato de magnesio

Fórmula	Mg(NO ₃) ₂ .6 H ₂ O
CAS	13446-18-9
Pureza	99%
Peso molecular	256,41 g/mol
Densidad	1,636 g/cm ³ a 25 °C

Tabla 10.- Características del nitrato de calcio

Fórmula	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O
CAS	13477-34-4
Pureza	99%
Peso molecular	236,15 g/mol
Densidad	1,860 g/cm ³ a 25 °C

Tabla 11.- Características del nitrato de bario

Fórmula	Ba(NO ₃) ₂
CAS	10022-31-8
Pureza	99%
Peso molecular	261,35 g/mol
Densidad	3,240 g/cm ³ a 25 °C

III.1.3.- Precursores metálicos del Grupo 8

Para la adición del Pt sobre la γ -Al₂O₃ se utilizaron diluciones de ácido hexacloroplatínico en agua. Las características del reactivo usado son la que se dan en la **Tabla 12**

Tabla 12.- Características del ácido hexacloroplatínico

Fórmula	$H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ (Pt(IV))
CAS	16941-12-1
Pureza	99,995%
Peso fórmula	409,82
Contenido de Pt	38,3%

Para la adición del Pt sobre la SiO_2 se utilizaron soluciones de cloruro de tetra amin platino en solución amoniacal. Las características del reactivo usado son la que se dan en la **Tabla 13.**

Tabla 13.- Características del cloruro de tetra amin platino

Fórmula	$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ (Pt(II))
CAS	13933-33-0
Peso fórmula	334,11
Contenido de Pt	54,77%

Para la adición del Rh sobre la SiO_2 se utilizaron soluciones de cloruro de cloro penta amin rodio en agua. Las características del reactivo usado son la que se dan en la **Tabla 14.**

Tabla 14.- Características del cloruro de cloro pentaamin rodio

Fórmula	$[RhCl(NH_3)_5]Cl_2$
CAS	13820-95-6
Pureza	95%
Peso fórmula	294,42

Para la adición del Ni sobre la SiO_2 se utilizaron soluciones de nitrato de níquel hexahidratado. Las características del reactivo usado son la que se dan en la **Tabla 15.**

Tabla 15.- Características del nitrato de níquel

Fórmula	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
CAS	13478-00-7
Pureza	99%
Peso molecular	290,81 g/mol
Densidad	2,050 g/cm ³ a 25 °C

III.1.4.- Técnicas de preparación

Preparación de catalizadores por impregnación de los agentes activos sobre soportes preexistentes

La impregnación consiste en la transferencia de un soluto desde una solución hacia un sólido en contacto con la misma. Se deben considerar dos tipos de impregnación según exista o no interacción entre el soporte y los precursores en la etapa de transferencia de materia sólido-solución. En el caso de que no exista interacción la impregnación se puede llevar a cabo por medio de dos métodos: impregnación con exceso de solución e impregnación a volumen de poro.

Impregnación con exceso de solución.

En este caso el soporte se sumerge en una solución que contiene la materia activa en solución y una vez llenos los poros con la solución de impregnación se procede a separar la solución sobrenadante, a secar y calcinar el sólido. Como no existe interacción entre el soporte y el soluto el proceso de secado puede afectar fuertemente el tamaño y la distribución de la sustancia activa.

Impregnación a volumen de poro.

En la impregnación a volumen de poros, el sólido se pone en contacto con un volumen de solución igual al volumen de poros del soporte. Los poros se llenan rápidamente por capilaridad y como en el caso anterior el proceso de secado influye fuertemente en el tamaño y en la distribución de los cristales de la sustancia activa.

Impregnación con interacción.

En la impregnación con interacción la unión entre el soluto y el soporte se puede producir por adsorción, reacción química o intercambio iónico siendo este último caso el más frecuente.

Preparación de catalizadores por intercambio iónico.

La técnica de impregnación por intercambio iónico, genera una interacción, entre el precursor y el soporte, muy fuerte y consiste en el intercambio de un ión ligado al soporte por otro ión presente en la solución que se encuentra en íntimo contacto con el sólido. Los soportes clásicos como SiO₂ o Al₂O₃ presentan grupos OH⁻ en su superficie los que confieren un carácter anfótero. De tal manera:



Esto significa que si se agrega un ácido la reacción se desplaza hacia la derecha, dando como resultado un sólido cuya superficie tiene la forma Z⁺, la que se convierte en un sólido intercambiador aniónico. Al contrario, si se agrega una base, la reacción se desplaza hacia la izquierda, el sólido se encuentra como Z-O⁻, en este caso actuará como intercambiador catiónico.

Existe un pH para el cual la resultante de cargas sobre la superficie del catalizador es nula. Esto es la cantidad de cargas negativas es igual al número de cargas positivas. Al valor de pH en que se cumple esta condición se lo conoce como punto isoelectrico (pI).

Para un valor de pH > pI, el soporte se comporta como intercambiador catiónico (Z-O⁻) y si el pH < pI, se comporta como intercambiador aniónico (Z⁺). De esta manera la SiO₂ que tiene un punto isoelectrico entre 1-2 es un excelente intercambiador catiónico a pH superiores a 9 y la Al₂O₃ cuyo pI se encuentra entre 5-6 es intercambiador aniónico a valores de pH entre 1 y 2 (Le Page, 1978).

En todos los catalizadores usados en este trabajo los metales de transición fueron incorporados por intercambio iónico lo que permitió obtener una muy buena dispersión de la fase activa.

III.1.4.1.- Soportes modificados

Estos soportes modificados se utilizaron para estudiar como variar la acidez de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante la adición de metales alcalinos (Li, Na, K). Alícuotas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se pusieron en contacto con soluciones de los hidróxidos correspondientes de concentración tal que se obtuvieran las relaciones másicas requeridas. El volumen de la solución impregnante fue igual que el volumen de poros. El sólido húmedo se secó a estufa y luego fue calcinado por 3 h a 500 °C.

III.1.4.2.- Catalizadores Monometálicos

Preparación del catalizador Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente molida se tamizó separándose la fracción comprendida entre 60 y 100 mesh (0,246 y 0,147 mm respectivamente). Antes de proceder a la impregnación se la calcinó durante 3 h a 500 °C con el fin de eliminar posibles contaminantes volátiles adsorbidos. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se puso en contacto con una solución acuosa de H_2PtCl_6 en una relación volumen de sólido/volumen de solución = 1/3; el contacto se mantuvo durante 24 h con agitación y a temperatura ambiente. La muestra luego se filtró, se lavó repetidamente con agua destilada y se secó a estufa durante la noche a 110 °C. Con posterioridad se realizó la reducción en corriente de H_2 a 500 °C durante 2 h. A continuación se realizó el lavado con varias alícuotas de una solución de NH_3 0,1 M con el fin de disminuir el contenido de cloro por debajo de 0,1 % p/p. Finalmente se lo secó en estufa y calcinó en mufla durante 3 h a 500 °C.

No se usó competidor ya que en estas condiciones el Pt se distribuye uniformemente sobre el soporte. La solución sobrenadante se presentó límpida e incolora.

Preparación del catalizador Pt/ SiO_2

La SiO_2 fue previamente calcinada durante 3 h a 500 °C con el fin de eliminar posibles contaminantes volátiles adsorbidos. Una vez alcanzada la temperatura ambiente se puso en contacto el sólido con una solución amoniacal de $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ en una relación volumen de sólido/volumen de solución = 1/5, el contacto se mantuvo durante 24 h con agitación y a temperatura ambiente, el pH inicial fue de 10. La muestra luego se filtró, se lavó

repetidamente con agua destilada y se secó a estufa durante la noche a 110 °C. Con posterioridad se realizó la reducción en corriente de H₂ a 500 °C durante 2 h. La solución sobrenadante se presentó límpida e incolora.

Preparación del catalizador Rh/SiO₂.

El catalizador de Rh/SiO₂ fue preparado por intercambio catiónico a pH = 10,0 (medio amoniacal) entre [RhCl(NH₃)₅]⁺⁺ y los sitios NH₄⁺ de la sílice. El ion [RhCl(NH₃)₅]⁺⁺ se obtiene a partir del [RhCl(NH₃)₅](OH)₂. Este último se genera “in situ” por intercambio aniónico entre una disolución de [RhCl(NH₃)₅](Cl)₂ y una resina tipo Amberlite. La concentración de [RhCl(NH₃)₅](OH)₂ fue de 1,05 g_{Rh} L⁻¹ en NH₄OH (pH=10,0). La relación volumen de solución a masa de SiO₂ fue 10 en mL g⁻¹. En estas condiciones se asegura la obtención de un catalizador Rh/SiO₂ con 1 % p/p de Rh. El intercambio se llevó a cabo durante 24 h a temperatura ambiente, luego se separaron la disolución del sólido por filtración y se lavó el sólido con agua destilada, de acuerdo a una relación igual a 10 en volumen de agua en mL a masa de sólido en g.

Una vez filtrado y lavado el sólido se secó en estufa a 100 °C durante 24 h, se calcinó en un reactor continuo con flujo de aire seco (20 mL min⁻¹) a 350 °C durante 4 h y se redujo en flujo de hidrógeno (20 mL min⁻¹) durante 4 h, a 350 °C.

Preparación del catalizador Ni/SiO₂.

El catalizador de Ni/SiO₂ fue preparado por intercambio catiónico a pH = 10 (medio amoniacal) entre [Ni(NH₃)₆]⁺⁺ y los sitios NH₄⁺ de la sílice. El ion [Ni(NH₃)₆]⁺⁺ se obtiene a partir de una solución acuosa generada por disolución de Ni(NO₃)₂·6H₂O (5,9 g_{Ni} L⁻¹) en NH₄OH (pH=10). La relación volumen de solución a masa de SiO₂ fue 10 en mL g⁻¹. En estas condiciones, de acuerdo a referencias se asegura la obtención de un catalizador Ni/SiO₂ con 2 % p/p de Ni. El intercambio se llevó a cabo durante 24 h a temperatura ambiente, luego se separaron la disolución del sólido por filtración y se lavó el sólido con agua destilada, de acuerdo a una relación igual a 10 en volumen de agua en mL a masa de sólido en g.

Una vez filtrado y lavado el sólido se secó en estufa a 100 °C durante 24 h, se calcinó en un reactor continuo con flujo de aire seco (20 mL min⁻¹) a 350 °C durante 4 h y se redujo en flujo de hidrógeno (20 mL min⁻¹) durante 4 h a 550 °C.

III.1.4.3.- Catalizadores Bimetálicos

Preparación del catalizador PtSn/ γ -Al₂O₃ (inorgánico)

Una porción del catalizador Pt/ γ -Al₂O₃, previamente reducido, se puso en contacto con una solución de SnCl₂ 1 M en HCl. El volumen de la solución impregnante fue igual que el volumen de poros. El sólido húmedo se secó a estufa y luego fue calcinado por 3 h a 500 °C.

Preparación de los catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ y PtSn/SiO₂ (organometálicos)

Una porción del catalizador monometálico se puso en contacto con una solución, de SnBu₄ disuelto en n-heptano, durante 4 h a 90 C, manteniendo un flujo de H₂ de 30 cm³ min⁻¹. La relación solución / sólido fue de 10 mL g⁻¹. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se lavó repetidamente con n-heptano bajo flujo de Ar. Luego se secó en Ar durante 2 h. Finalmente el material catalítico producido tiene todavía restos alquílicos por lo que se lo somete a una calentamiento en atmósfera de H₂ hasta 500 C donde los restos orgánicos son eliminados. Para preparar los catalizadores de contenido de Sn > 0,4 se reemplazó el n-heptano usado como solvente por n-decano y la temperatura de preparación se elevó a 150 °C. En la **Figura 1** se muestra el equipo utilizado para la adición de elementos del grupo 14 vía compuestos organometálicos.

Preparación del catalizador PtGe/ γ -Al₂O₃ (organometálico)

A alícuotas de catalizador de Pt/ γ -Al₂O₃ se les agregó Ge mediante un procedimiento idéntico al descrito para la preparación de los catalizadores de PtSn/ γ -Al₂O₃ (organometálico) con la salvedad que en este caso se utilizó tetrabutil germanio.

Preparación del catalizador RhSn/SiO₂ (organometálico)

A alícuotas del catalizador Rh/SiO₂ se les agregó Sn mediante un procedimiento similar al descrito para la preparación de los catalizadores de PtSn (organometálicos)

Preparación del catalizador NiSn/SiO₂ (organometálico)

A alícuotas del catalizador Ni/SiO₂ se les agregó Sn mediante un procedimiento idéntico al descrito para la preparación de los catalizadores de PtSn (organometálicos)

III.1.4.4.- Catalizadores Multimetálicos

Preparación de los catalizadores $PtSnX/\gamma-Al_2O_3$ (X: Li, Na, K)

Alícuotas de catalizadores bimetálicos $PtSn/\gamma-Al_2O_3$ se pusieron en contacto con soluciones de los hidróxidos correspondientes de concentración tal que se obtuviera las relaciones atómicas requeridas. El volumen de la solución impregnante fue igual que el volumen de poros. El sólido húmedo se secó a estufa y luego fue calcinado por 3 h a 500 C.

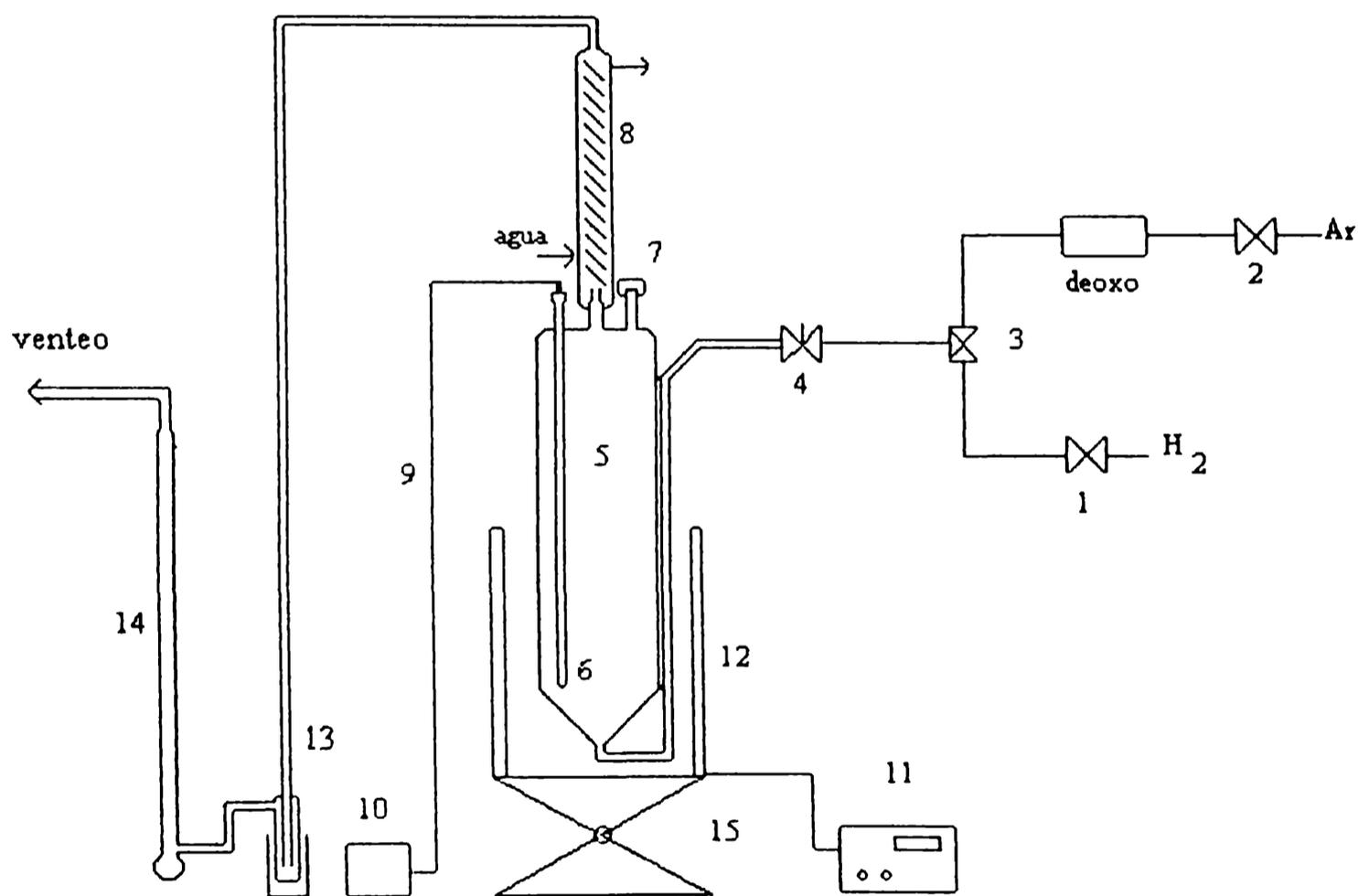


Figura 1.- Equipo para la adición de estaño y germanio vía compuestos organometálicos

Referencias:

- | | |
|--|----------------------------------|
| 1. Válvula on-off de línea de H ₂ | 2. Válvula on-off de línea de Ar |
| 3. Válvula de tres vías | 4. Válvula aguja |
| 5. Reactor | 6. Vaina para termocupla |
| 7. Inyección y toma muestra de reactivos | 8. Refrigerante |
| 9. Termocupla | 10. Indicador de temperatura |
| 11. Controlador de temperatura | 12. Horno calefactor |
| 13. Trampa de retención de gases | 14. Caudalímetro de burbuja |
| 15. Mesa criquet | |

Preparación de los catalizadores PtSnY/ γ -Al₂O₃ (Y: Mg, Ca Ba)

Alicuotas de catalizadores bimetálicos PtSn/ γ -Al₂O₃ se pusieron en contacto con soluciones de los nitratos correspondientes de concentración tal que se obtuvieran las relaciones atómicas requeridas. El volumen de la solución impregnante fue igual que el volumen de poros. El sólido húmedo se secó a estufa y luego fue calcinado por 3 h a 500 °C.

III.2.- CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATALÍTICOS

III.2.1.- Determinación de la superficie específica de los soportes (BET)

La superficie de los sólidos es una región singular, y es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades, siendo una propiedad determinante en el caso de los catalizadores heterogéneos. Los átomos que se encuentran en la superficie no tienen las fuerzas de cohesión compensadas, como ocurre en los átomos situados en el seno del sólido, siendo en definitiva esta descompensación, la responsable de las propiedades de adsorción de los sólidos.

Existen dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción. La diferencia fundamental entre ambas es que en el caso de la fisisorción la especie adsorbida (fisisorbida) conserva su naturaleza química, mientras que durante la quimisorción la especie adsorbida (quimisorbida) sufre una transformación más o menos intensa para dar lugar a una especie distinta.

Como consecuencia existen otras diferencias tales como que en la fisisorción, el gas se adsorbe formando capa sucesivas (adsorción en multicapas) mientras que en el caso de la quimisorción, y debido al enlace químico que existe entre la superficie del sólido y el gas adsorbido, la adsorción queda restringida a una monocapa. El hecho de que en la quimisorción ocurra una interacción muy intensa y específica determina que la energía de adsorción sea importante, pudiendo alcanzar valores similares a las energías de reacción. Por el contrario la fisisorción es más débil y siempre exotérmica. Debido a esto la temperatura de desorción de las especies fisisorbidas es generalmente menor que la de las especies quimisorbidas. La fisisorción es un fenómeno más general y menos específico que la quimisorción.

En el caso de los sólidos porosos, la adsorción ocurre fundamentalmente en los poros. La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño. Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 3 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 3 nm se denominan microporos.

En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción). Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Este proceso se conoce como condensación capilar, que es característica de la adsorción en mesoporos, y está adecuadamente descrita por la ecuación de Kelvin, que en el caso de poros cilíndricos, puede escribirse de la forma:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2V\gamma}{RT r} \cos(\phi) \quad (1)$$

Donde V y γ son respectivamente el volumen molar y la tensión superficial del adsorbato, r el tamaño de poro del adsorbente y ϕ el ángulo de contacto entre el adsorbato y el adsorbente, que en general se supone igual a cero.

Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del

poro. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción. La forma de las isotermas nos puede dar alguna indicación sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos tales como la superficie específica, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros, etc.

El método BET propuesto por Brunauer, Emmett y Teller, 1938; es el más usado para el análisis de los datos de adsorción, el cual introduce un número de simplificaciones para su aplicación. La idea central del método BET consiste en determinar el área superficial de un sólido, conocida la cantidad gas adsorbido necesario para formar una monocapa (y por lo tanto el número de moléculas que forman la monocapa) y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas. Para estimar la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de una monocapa, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V_a (P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1) P}{V_m C P_s} \quad (2)$$

Donde el término V_a es el volumen de gas adsorbido, V_m es el volumen de gas necesario para formar una monocapa, P_s es la presión de vapor del soluto y C es una constante que está relacionada con el calor de adsorción de entre el soluto y el soporte originando la primera capa. La ecuación se puede representar como una recta en el rango de presiones reducidas que va entre 0,05 y 0,3. Representando el miembro derecho en función de la presión relativa se tiene

$$Pendiente = \frac{(C-1)}{V_m C} \quad (3)$$

$$\text{Ordenada} = \frac{1}{V_m C} \quad (4)$$

$$\text{Pendiente} = \text{Ordenada}(C - 1) \quad (5)$$

$$C = \frac{\text{Pendiente}}{\text{Ordenada}} + 1 \quad (6)$$

$$C = \frac{\text{Pendiente} + \text{Ordenada}}{\text{Ordenada}} \quad (7)$$

$$V_m = \frac{1}{\text{Ordenada} C} \quad (8)$$

$$V_m = \frac{1}{\text{Ordenada} \frac{\text{Pendiente} + \text{Ordenada}}{\text{Ordenada}}} \quad (9)$$

$$V_m = \frac{1}{\text{Pendiente} + \text{Ordenada}} \quad (10)$$

Una vez que se han obtenido del gráfico los valores de la pendiente y de la ordenada al origen se puede hallar el valor del área por unidad de peso. Conocido el volumen adsorbido en la monocapa se puede calcular el número de las moléculas que constituyen la monocapa.

$$V_m = n_m \frac{RT}{P} \quad (11)$$

$$n_m = \frac{V_m P}{RT} \quad (12)$$

$$N_{\text{moléculas}} = \frac{V_m P}{RT} 6.023 * 10^{23} \quad (13)$$

Sabiendo que área cubre una molécula de adsorbato se puede determinar el área del adsorbente por unidad de masa. La adsorción física de un gas sobre una superficie lisa continua mientras la presión del gas se incrementa a temperatura constante

$$S_w = \frac{V_m P}{RT} 6.023 * 10^{23} S \quad (14)$$

S_w es el área por unidad de masa del adsorbente [m^2/g] y S el área cubierta por mol de soluto. El método BET de medición de área superficial se base en la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a la temperatura de saturación del soluto. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones. Para el caso de nitrógeno se ha logrado consenso en el valor de $0,162 \text{ nm}^2$.

$$S_w = \frac{V_m P}{RT} 6.023 * 10^{23} * 0.162 * 10^{-18} \quad (15)$$

Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permiten determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de fuerza y longitud (volumen). No hace falta calibración con la ayuda de patrones de referencia.

A pesar de la simplicidad del modelo BET y de las simplificaciones hechas para derivar a esta ecuación, el área específica BET es un valor reproducible y correcto para la mayoría de los materiales catalíticos.

El área superficial BET fue medida usando un equipo de adsorción de Nitrógeno Micromeritics Accursorb 2100E, a -196°C sobre muestras previamente desgasificadas a 200°C bajo una atmósfera de alto vacío durante 2 horas.

III.2.2.- Quimisorción de H_2

La determinación del área superficial de la fase activa no se puede determinar por el método BET, ya que el adsorbente usado en este caso no se adsorbe selectivamente. Para determinar el área metálica de los materiales catalíticos soportados, se recurre a la adsorción selectiva de moléculas sonda sobre el metal. Se debe encontrar una molécula que se adsorba con una alta interacción con el metal y que no lo haga sobre el soporte. Este tipo de adsorción se denomina quimisorción. La quimisorción de moléculas sonda es una técnica simple que brinda información muy valiosa sobre la caracterización física y química de fases metálicas y multimetálicas soportadas.

En sistemas multimetálicos la quimisorción de este tipo de moléculas sonda no siempre puede usarse para medir la dispersión de la fase activa. Esto surge debido a que resulta muy difícil estimar adecuadamente la estequiometría de la adsorción, cuando se trata de aleaciones de metales con características electrónicas disímiles.

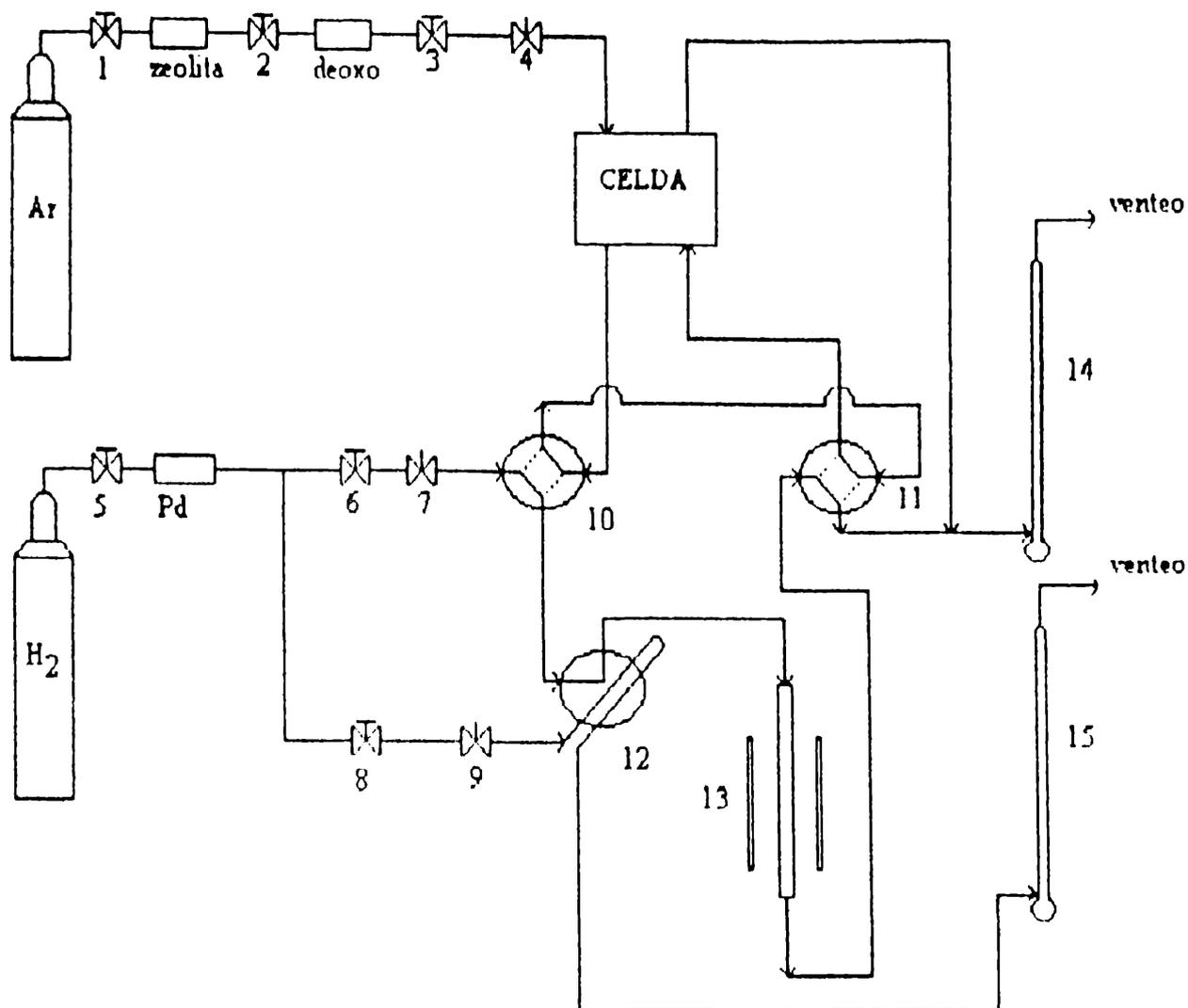


Figura 2.- Equipo utilizado para las determinaciones de quimisorción dinámica de H_2 .

- 1-3, 5-6, 8: válvulas on-off,
- 4,7,9: válvulas agujas,
- 10, 11: válvulas de cuatro vías,
- 12: válvula de seis vías
- 13: reactor
- 14, 15: caudalímetros de burbuja

Los sistemas monometálicos de platino quimisorben disociativamente hidrógeno de acuerdo a un coeficiente estequiométrico $H/Pt^s = 1$, lo que significa que cada átomo de hidrógeno proveniente de la disociación molecular, se adsorbe sobre un átomo superficial del metal de transición soportado.

El Sn se comporta de manera completamente diferente a los metales de transición, dado que es bien conocido que no es capaz de disociar ni de quimisorber H_2 a temperatura ambiente (Bond, 1972). En este caso resulta claro la imposibilidad de utilizar la adsorción de H_2 para estimar precisamente la dispersión de las fases bimetálicas del tipo PtSn estudiadas en este trabajo.

Considerando la adsorción selectiva sobre Pt, se podría calcular la composición superficial en fases bimetálicas partiendo de la hipótesis de que el Pt quimisorbe hidrógeno conservando la estequiometría y el Sn no quimisorbe, tal como se hace en algunos trabajos, por ejemplo para RhSn/SiO₂ (Ferretti, 1986).

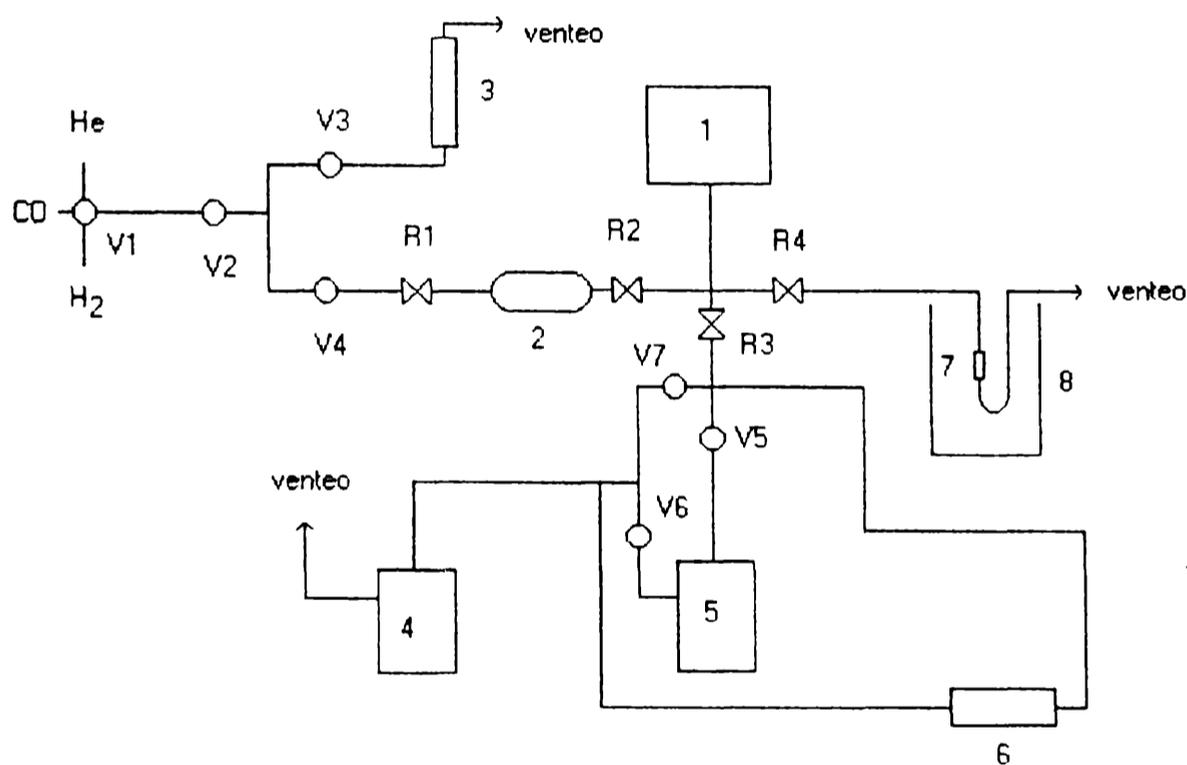


Figura 3.- Equipo utilizado para las determinaciones de quimisorción volumétrica de H_2

- 1: manómetro de capacitancia
- 2: volumen calibrado
- 3: rotámetro
- 4: bomba mecánica de vacío
- 5: bomba difusora de vacío
- 6: indicador de vacío
- 7: celda portamuestra

8: horno

V1-V7: válvulas on-off

R1-R4 robinetes

Esta manera de estimar composiciones superficiales sería sólo una aproximación. Esto significa que lo más probable es que el agregado de un promotor metálico (en este caso el Sn), lleve a la formación de una nueva fase activa de naturaleza bimetálica o, simplemente, a modificaciones electrónicas del metal de transición que cambian sus propiedades adsorptivas.

Se realizaron isotermas de quimisorción de hidrógeno en condiciones estáticas variando la presión de equilibrio entre 0 y 600 mbar a 25 °C. También se realizaron sobre algunas muestras, determinaciones dinámicas por el método de pulsos. Los esquemas de los equipos utilizados se encuentran en la **Figura 2** y en la **Figura 3**

III.2.3.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Por medio de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), se pueden observar gran variedad de muestras sólidas, secas o húmedas, obteniendo imágenes de alta resolución en formato digital. Esta técnica es ampliamente usada debido a su alta resolución (~10 nm), rápida preparación de la muestra, y la posibilidad de combinarla con microanálisis de rayos X (EDX) para composición química.

La microscopía barrido (SEM) permite el análisis de superficies de las muestras biológicas o de materiales con magnificaciones efectivas de aproximadamente 60.000 aumentos. En este modelo de microscopio, el haz de electrones, enfocado por las lentes electromagnéticas a través de una columna con alto vacío, se proyecta sobre la superficie de la muestra donde los electrones rebotan o provocan la emisión de electrones secundarios de la muestra. Estos electrones dispersados o emitidos son recogidos por unos detectores y proyectados sobre una pantalla de televisión que proporciona una imagen tridimensional del objeto. La muestra en este microscopio tiene unos requerimientos de preparación menos restrictivos que en el TEM pudiendo ser más voluminosa. Algunas muestras requieren un proceso de recubrimiento con una película de un metal conductor.

Los electrones presentan una más fuerte interacción con la materia que la obtenida por rayos X o neutrones. Es así que este método permite examinar pequeños cluster atómicos. Un fino rayo de electrones es barrido sobre la muestra, y la interacción entre los electrones y el sólido genera una gran variedad de señales, las que luego de ser colectadas en un detector, pueden formar la imagen. La energía del rayo de electrones es variable, pero típicamente está en el rango de 5–50 keV. Con este método la superficie de una muestra es visible porque el campo de los electrones secundarios depende del ángulo de la superficie con respecto al rayo incidente y al sistema colector de electrones (Howie A., 1980).

Las muestras fueron previamente metalizadas con una delgada capa de oro, por el método de Sputtering, para darles conductividad térmica y eléctrica. Las microfotografías obtenidas por esta técnica se realizaron utilizando un Microscopio Philips SEM 505, con un microanalizador dispersivo en energía (EDXS) marca EDAX DX PRIME 10.

III.2.4.- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra, que ha sido contrastada con átomos pesados, y se pueden dar dos situaciones básicas: que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje. De este modo se obtiene información estructural específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz.

El conjunto de electrones que atraviesa la muestra es proyectado sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica. Este equipo permite evaluar detalladamente las estructuras físicas y biológicas proporcionando unos 120.000 aumentos sobre la muestra.

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que comenzó a utilizarse alrededor de 1940 para el estudio de catalizadores metálicos soportados, y a partir de ese momento, su uso para la caracterización de los mismos se ha generalizado enormemente.

Tiene la ventaja de ser una técnica directa, que no necesita hacer suposiciones físicas o matemáticas.

El principio de funcionamiento del método es idéntico al del microscopio óptico (Eberhart, 1976). En el análisis TEM, se utiliza un haz electrónico, generado por un filamento caliente (cañón electrónico), que pasa a través de dos electrodos y una lente condensadora.

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 100 Cx, con resolución nominal de 6 Å, operado con un voltaje de aceleración de 100 kV. Las magnificaciones de trabajo fueron 80000x y 100000x.

Para su observación por TEM, los catalizadores se prepararon siguiendo el método de suspensión. Mediante el mismo, 10 mg de muestra fueron molidos en mortero de ágata hasta reducir el tamaño de grano a un nivel impalpable. El polvo obtenido fue suspendido en unos mililitros de agua bidestilada y colocado en un baño ultrasónico durante 5 minutos. Unas gotas de la solución obtenida se depositaron sobre una grilla de Cu de 200 mesh provistas de un film de Formvar. La muestra se dejó secar al aire, a temperatura ambiente, durante 1 h.

El estudio se realizó en campo claro, por el cual se obtiene una imagen directa del catalizador. De la observación hecha en TEM se tomaron fotografías representativas de cada catalizador. A partir de las mismas se midieron los tamaños de partículas metálicas, se realizaron los histogramas correspondientes y se calcularon los tamaños promedio en volumen para cada catalizador. Los tamaños promedio, expresados como diámetro volumen-área, fueron calculados de acuerdo a la siguiente definición:

$$\text{Diámetro volumen área: } d_{av} = \frac{\sum ni \cdot di^3}{\sum ni \cdot di^2}$$

El promedio volumen-área se relaciona directamente con medidas obtenidas por quimisorción; mientras que el promedio volumen pesado, si bien no tiene un significado físico directo, es comparable con tamaños calculados por difracción de Rayos X.

III.2.5.- Reducción a temperatura programada. (TPR)

La técnica de TPR es utilizada para la caracterización química de los sólidos. Es altamente sensible y no depende de ninguna propiedad específica del sólido, sino solamente de su reducibilidad (Hurst y colab., 1982). Esta técnica se basa en la reducción de un sólido por un gas, al mismo tiempo que la temperatura del sistema varía de manera predeterminedada. De esta manera puede obtenerse un diagrama de reducción en función de la temperatura, que presenta una serie de picos. Cada uno de ellos representa el proceso de reducción de una especie química particular del sólido. La posición del pico en el diagrama es determinada por la naturaleza química y el entorno de la especie química (Jones y Mc Nicol, 1986).

A partir del conocimiento de los picos de reducción, se ponen en evidencia diferentes fenómenos en catalizadores metálicos soportados, tales como, interacciones entre metales y el soporte, interacciones entre componentes metálicos para dar aleaciones y/o compuestos intermetálicos, efecto de la presencia de un metal sobre la reducción de otro, etc.

Para este ensayo se utilizó un equipo convencional, cuyo esquema se muestra en la **Figura 4**

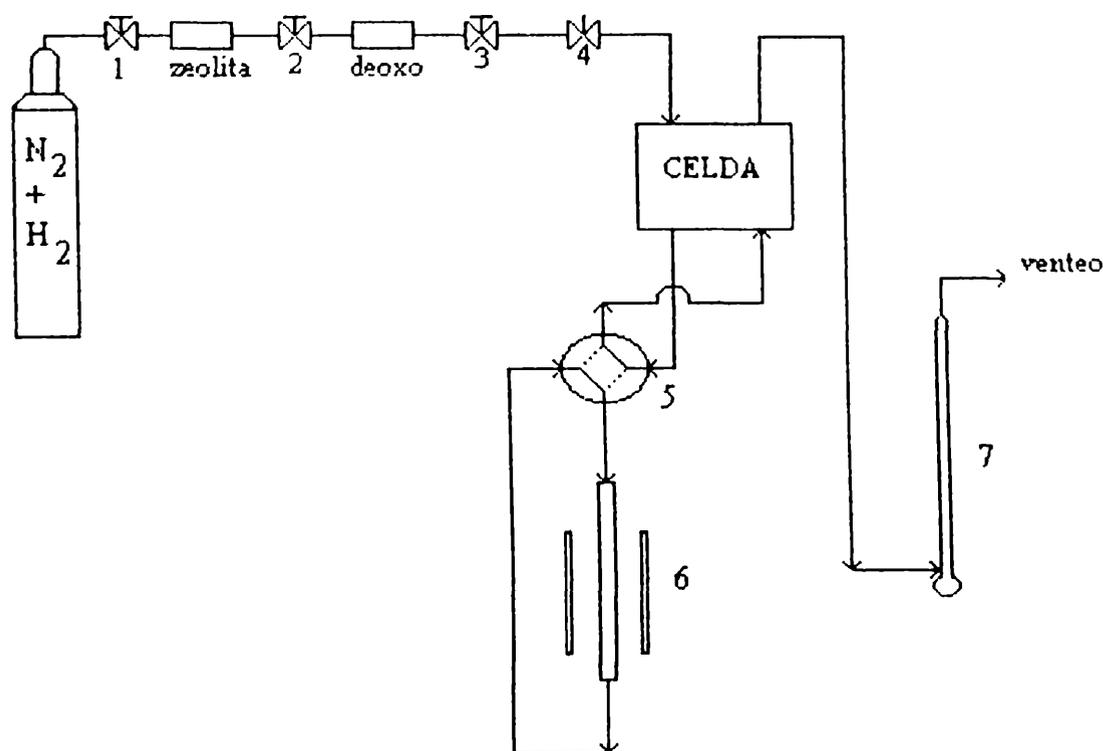


Figura 4.- Esquema del equipo utilizado en las determinaciones de TPR

donde:

1.2.3: válvulas ON-OFF de la línea de mezcla N₂-H₂

4: válvula aguja de la línea de N₂-H₂

5: válvula de cuatro vías,

6: reactor

7: caudalímetro de línea de mezcla.

Las condiciones operativas utilizadas fueron: masa de catalizador: 100 mg, caudal de alimentación (N₂/H₂: 90/10): 20 cm³ min⁻¹, composición de la alimentación: 10 % de H₂ en N₂, rampa de temperatura: desde temperatura ambiente hasta 800 °C con una velocidad de 10 °C min⁻¹. El consumo de hidrógeno fue monitoreado a través de un detector de conductividad térmica. Los valores de voltajes medidos en la celda del detector y los de la termocupla, fueron convertidos a señales digitales por un adquisidor de datos y registrados en una PC. La cantidad de hidrógeno consumido fue evaluada por integración de las áreas de los picos de TPR.

III.2.6.- Análisis termogravimétrico (TGA)

Los métodos térmicos son técnicas en las que se analiza la evolución de una propiedad de una sustancia cuando se la somete a una variación programada de temperatura. Las más importantes son termogravimetría, análisis diferencial térmico, calorimetría diferencial de barrido y reacciones o desorciones a temperatura programada. Estos métodos son de gran utilidad para el control de calidad y aplicaciones de investigación sobre productos industriales como polímeros, farmacéuticos, metales y aleaciones.

A partir del análisis de datos térmicos es posible obtener información detallada respecto a la composición y estructura de las diferentes fases de una muestra dada. Es posible también, obtener resultados cuantitativos a partir de los cambios de peso y de entalpía que tienen lugar a medida que la muestra se calienta.

La termogravimetría (TG) o análisis termogravimétrico (TGA) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. En TG el peso de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa

la temperatura. Las muestras se colocan en un recipiente poco profundo que se introduce en un horno sobre un soporte de cuarzo unido a una balanza de registro automático.

Los datos obtenidos por TG son útiles en la caracterización de precursores y catalizadores, y en la investigación de la termodinámica y cinética de reacciones y transiciones en función de la temperatura.

En este trabajo, se han determinado la pérdida de peso que experimenta una muestra cuando se la somete a calentamiento en una corriente de aire, logrando la caracterización de los depósitos de carbón formados en los catalizadores postreacción.

El equipo utilizado fue un Shimadzu TGA-50: rango de temperatura hasta 1000 °C; termocupla de cromel-alumel; cápsula de alúmina con 10-20 mg de muestra; atmósfera de aire con una precisión de 0,001 mg.

III.2.7.- Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

La espectroscopía de Infrarrojo es una técnica que se basa en el análisis de ondas electromagnéticas de baja energía ($<10000\text{ cm}^{-1}$). El rango del espectro de infrarrojo se extiende entre los 4000 y los 400 cm^{-1} , rango en el que se producen las transiciones discretas de los niveles de energía vibracionales y rotacionales de las moléculas.

La fuente de radiación puede ser externa midiéndose en estos casos la energía transmitida o la reflejada o puede ser generada en el sólido, por calentamiento por ejemplo, y registrada.

En la espectroscopía infrarroja de transmisión se hace incidir sobre una fina placa de la muestra una radiación de longitud de onda adecuada y la fracción transmitida se registra en función de la longitud de onda de la fuente.

Si una molécula es sometida a una radiación IR, cuya frecuencia sea igual a la de uno de sus osciladores, la molécula entrará en resonancia al absorber una parte de la energía de la radiación. Los movimientos de los átomos de una molécula se traducen en deformaciones de los enlaces y de los ángulos, la estructura estereoquímica influye en la radiación absorbida ya

que su simetría determina los modos vibracionales posibles y esto se traduce en diferentes espectros de IR.

El tiempo de resolución (<1s) y su alta selectividad la han constituido en una técnica muy apreciada en la caracterización de catalizadores.

Existen numerosas bases de datos que correlacionan las frecuencias de absorción y los grupos funcionales orgánicos o minerales correspondiente. Es así que por medio de esta técnica se pueden determinar los grupos funcionales presentes en una dada muestra.

Cuando la muestra a analizar no tiene grupos funcionales propios, se la puede estudiar por medio de la absorción de la radiación IR que realizan moléculas sonda, las que previamente adsorbidas en forma selectiva aportan información sobre la superficie catalítica.

En este trabajo los espectros FTIR se obtuvieron con un equipo Nicolet ZDX, se usó una celda de cuarzo con ventanas de KBr y piridina como molécula sonda.

III.2.8.- Espectroscopía de absorción de Rayos X (EXAFS)

Entre los métodos de caracterización estructural, EXAFS es indudablemente una técnica excepcional que puede, en principio ser aplicada a cualquier elemento.

La característica más importante de esta técnica es la posibilidad de determinar la estructura local de cada especie seleccionada en cualquier fase. Del análisis de los datos de EXAFS se puede obtener información del número y tipo de los átomos vecinos que rodean a la especie absorbente elegida, de las distancias interatómicas, y de las desviaciones cuadráticas medias de las distancias interatómicas en el equilibrio.

A pesar de la relevancia de esta técnica en la investigación en catálisis, la poca disponibilidad de horas de radiación en los sincrotrones existentes ha impuesto serias limitaciones a la popularidad del EXAFS. (García Fierro 1990)

En particular, EXAFS se refiere a la variación sinusoidal del coeficiente de absorción de rayos X en función de la energía del fotón de rayos X, que ocurre luego de cada borde de

absorción de un elemento, típicamente entre los 50 y los 1000 eV. Esta determinación está restringida a una distancia entre los 2 y los 8 Å del radio del elemento analizado.

Los rayos X pueden ser absorbidos por los átomos de una molécula. Generalmente, la proporción de rayos X absorbidos (el coeficiente de absorción μ_x) decrece a medida que la energía se incrementa, pero a ciertos valores de energía, específica para cada elemento, se observa un incremento repentino en la cantidad de energía absorbida. Estas energías corresponden a la expulsión de un electrón del átomo en cuestión (ionización). El electrón expulsado puede ser analizado como una onda, viajando hacia el exterior del átomo absorbente, con una energía cinética dada por:

$$E = E_x - E_0 \quad (16)$$

Donde: E_x es la energía del fotón y E_0 es la energía de unión del electrón. El incremento en la absorción en el borde ocurre cuando la energía del rayo X incidente iguala al umbral de energía necesario para expulsar un electrón. A efectos de ilustrar este fenómeno la **Figura 5** muestra el comportamiento típico de átomos de un elemento de transición, donde es posible reconocer cuatro bordes debido a electrones K y L. La energía del borde es característica en átomos aislados, de esta forma el espectro de absorción de una muestra exhibe muchos bordes en los que la energía umbral iguala a la de los elementos contenidos en ella. Esta afirmación constituye una aproximación dado que estrictamente los niveles de energía de los elementos se desplazan ligeramente (en energía) de acuerdo a las características de su entorno.

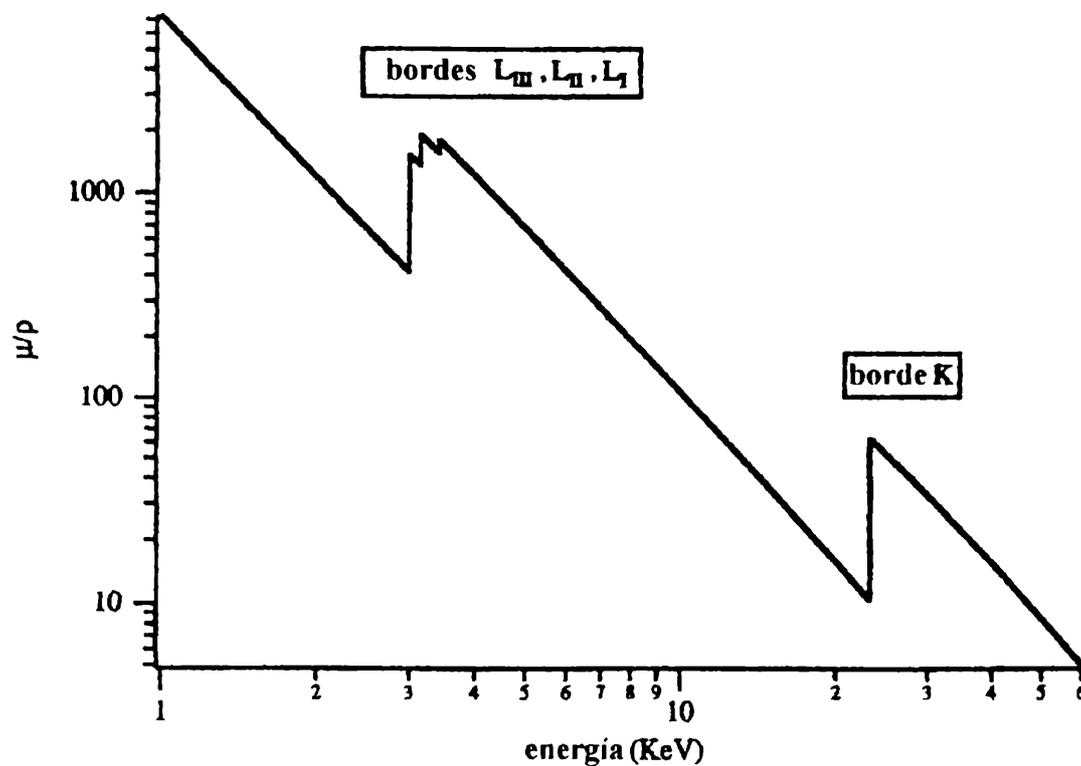


Figura 5.- Espectro de absorción de átomos metálicos (Vlaic y colab., 1998).

Modelos simples de absorción de rayos X predicen un descenso gradual monótono del coeficiente de absorción con el incremento en la energía más allá del borde de absorción. Tal comportamiento se observa en el caso de un átomo aislado, en el que el fotoelectrón se propaga como una onda isotrópica no perturbada. En cambio la presencia de otros átomos alrededor del átomo absorbente genera oscilaciones en el coeficiente de absorción cerca del borde. Estas oscilaciones provienen de la dispersión de los electrones emitidos por los átomos vecinos y de esta manera el espectro de absorción de la estructura en la región posterior al borde se refiere a la distribución radial de los átomos en la muestra. En consecuencia por el análisis de esta estructura (frecuencia y amplitud de las oscilaciones), se puede obtener información acerca del entorno del elemento absorbente.

La oscilación EXAFS está estrictamente relacionada al fenómeno de interferencia. La amplitud de dispersión total depende del tipo y número de vecinos. El tipo de interferencia, para una dada energía del fotoelectrón, depende de la distancia entre el átomo emisor y el átomo dispersor y de su naturaleza, de esta manera la señal EXAFS contiene también información de las distancias interatómicas.

La técnica EXAFS requiere una fuente de rayos X policromática de alta intensidad, en un rango de energía desde 100 eV hasta 30 keV, como por ejemplo, la luz sincrotrón. Esta produce radiación de rayos X por aceleración de pulsos de electrones a una velocidad aproximada a la de la luz, en un camino circular de alrededor de 20 metros de radio. La **Figura 6** muestra una típica línea de EXAFS trabajando en modo transmisión.

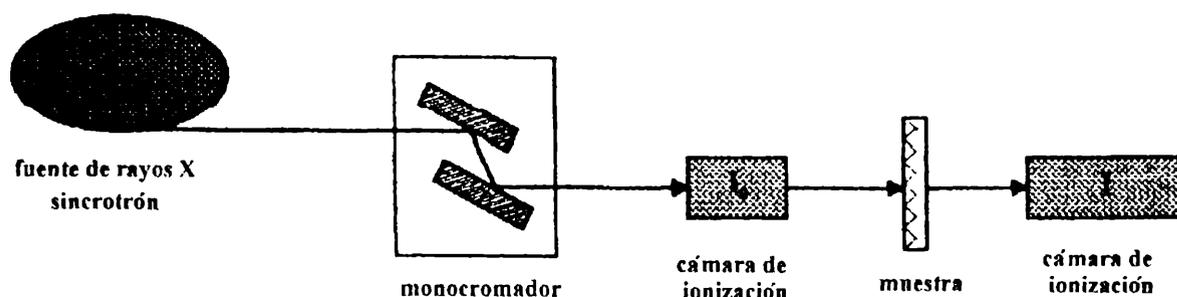


Figura 6.- Esquema de la línea EXAFS.

El monocromador permite obtener fotones con una energía fija o hacer un barrido de energía por debajo y por encima del borde de absorción de interés; el mismo está compuesto de dos monocristales paralelos del mismo índice de Miller. Los espectros experimentales se registran variando la energía desde aproximadamente 100 eV por debajo del borde hasta 1000 eV por encima de éste.

Existen dos maneras de medir el coeficiente de absorción μ de una muestra. El método más utilizado es el de transmisión, el cual mide la intensidad del flujo de fotones antes y después de atravesar la muestra, con dos cámaras de ionización. En el caso de muestras muy diluidas (catalizadores conteniendo menos del 1% de metal soportado), es recomendable utilizar el método de fluorescencia.

El primer paso en el análisis de los datos es la extracción de la señal por remoción de la señal de fondo. La señal EXAFS cruda obtenida de esta manera está formada por muchas ondas sinusoidales. La Transformada de Fourier (FT) es la herramienta estándar utilizada para la separación de frecuencias. Esta operación transforma cada componente sinusoidal en un pico en la FT. La función resultante puede ser interpretada como la distribución radial de centros dispersores.

Una vez que diferentes valores de distancia R han sido separados, se lleva a cabo la Transformada de Fourier inversa. Cada pico es transformado individualmente y el resultado de esta operación es una función de la que se pueden obtener los parámetros estructurales por medio de un procedimiento de ajuste utilizando funciones de fase y amplitud, los que deben ser introducidos a través de una referencia experimental o calculados a partir de simulaciones teóricas del proceso de dispersión. De esta manera EXAFS permite obtener números de coordinación, distancias interatómicas y estimar desórdenes alrededor del átomo central.

Los espectros EXAFS del borde L_3 del Pt (11.6 keV) se obtuvieron a temperatura ambiente usando un cristal monocromador de Si (111) en el rango comprendido entre 11460 eV – 12600 eV, en modo transmisión. Las muestras se mantuvieron en atmósfera de H_2 en portamuestras especiales con ventanas de kapton de manera de evitar el contacto del catalizador con el aire..

Los datos EXAFS se extrajeron de las medidas de absorción por métodos estándar. Fueron promediados y la región anterior al borde se ajustó con un polinomio. La normalización se realizó dividiendo por la altura del borde de absorción y el fondo se sustrajo usando rutinas de aproximación cúbicas. Las contribuciones principales al espectro se aislaron de las de las Transformadas Fourier de las funciones EXAFS finales. Los corrimientos de fase y las amplitudes de las funciones para las interacciones Pt-Pt y Pt-Sn se calcularon usando el programa FEFF a partir de las estructuras metálicas del Pt y las aleaciones PtSn.

III.2.9.- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La técnica de XPS es una de las más potentes para el estudio de la composición química y del estado de oxidación de la fase metálica activa en un catalizador. Por esta técnica se mide la energía de enlace de los electrones que participan en el enlace de los átomos y así, a través del corrimiento de energía observado para los mismos, es posible conocer cómo están constituidos los enlaces químicos superficiales.

La técnica para la obtención de los espectros XPS se basa en el hecho de que al ser bombardeado un átomo con un haz de rayos X blandos monoenergéticos ($AlK\alpha$, 1486,6 eV, o $MgK\alpha$, 1253,6 eV) se produce la emisión de electrones a partir de niveles internos. Todos aquellos electrones cuyas energías de enlace sean inferiores a la energía contenida en los rayos X de excitación, serán desalojados de la muestra. Posteriormente se miden los valores de energía cinética (E_k), de los fotoelectrones emitidos, utilizando un analizador de energía. Las energías de enlace de los electrones internos (E_b), se pueden calcular con el uso de la siguiente expresión:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (17)$$

en la que $h\nu$ corresponde a la energía de excitación y ϕ es la llamada función trabajo del espectrómetro, un valor constante para un analizador dado. Cuando una muestra es irradiada, los electrones son emitidos desde varios niveles poseyendo diferentes valores de energías de enlace.

Un espectro fotoelectrónico consiste del número de fotoelectrones emitidos a un dado nivel de energías vs. sus energías de enlace o cinética. A partir del espectro puede calcularse E_b y comparar los valores experimentales a los teóricos. Las energías de enlace definen sin ambigüedad a cada elemento específico. La energía del electrón removido es característica tanto del átomo implicado, como de su ambiente químico. No obstante que un fotón de rayos X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y ser eventualmente detectados y medidos. La mayoría de las determinaciones XPS de muestras sólidas generan información útil sólo desde los 2 nm más próximos a la superficie del material, lo que hace de XPS una técnica superficial.

En este trabajo, los espectros panorámicos y detallados se han realizado con una fuente de excitación de rayos X con ánodo de $MgK\alpha$ ($h\nu = 1253,6$ eV) en un equipo VG ESCALAB 200R. Los valores de las energías de ligaduras (precisión $\pm 0,1$ eV) se determinaron con respecto a la posición del pico C1s a 284,8 eV. La presión residual en la cámara de análisis se mantuvo siempre por debajo de 10^{-9} Torr durante la toma de datos. Cada región espectral de los fotoelectrones de interés se registró durante el tiempo necesario para obtener un buen

cociente señal / ruido. El nivel $1s_{1/2}$ del carbono se utilizó para calibrar el equipo. Las relaciones de concentración atómica en la superficie de las muestras se estimaron a partir de las correspondientes áreas de XPS usando datos de sección eficaz de ionización establecidos por Scofield y las fórmulas de Seah y Dench.

III.2.10.- Descomposición de alcohol isopropílico

Existe una gran variedad de métodos de caracterización de sitios ácidos y básicos presentes sobre la superficie de un sólido (Tanabe., 1981). A grandes rasgos pueden ser clasificados en métodos de titulación, métodos espectroscópicos y métodos que utilizan reacciones de moléculas sonda. Los dos primeros son considerados determinaciones directas de las propiedades ácido-base, mientras que una reacción test se considera una determinación indirecta. En este último caso, se han empleado frecuentemente como reacciones modelo las descomposiciones de t-butanol (Grisebach y Moffat, 1983), metilbutinol (Lauront-Pernot y colab., 1991) y 2-propanol (Gervasini y colab., 1991). La descomposición de estos alcoholes involucra reacciones de eliminación (deshidratación y deshidrogenación) que se llevan a cabo a través de tres mecanismos distintos: mecanismo E_1 , mecanismo E_{1CB} y mecanismo E_2 (Takezawa y colab., 1975; Nondek L.y Sedlacek, 1975).

En particular, la descomposición del isopropanol es frecuentemente utilizada para investigar las propiedades ácido-base de materiales sólidos, obteniendo como productos principales propeno y acetona. Si se modifican las propiedades ácido-base superficiales, se modifica la selectividad hacia uno y otro producto, lo que constituye el motivo principal por el que se utiliza esta reacción para evaluar los centros activos ácidos y básicos.

Así el propeno, puede ser obtenido a través de cualquiera de los tres mecanismos que permiten obtener olefinas (Gervasini y colab., 1997). El mecanismo E_1 involucra sitios ácidos fuertes de Brönsted (H^+) o de Lewis (A). Por otro lado, el mecanismo E_{1CB} requiere sitios básicos y sitios ácidos débiles de Lewis, los que actúan concertadamente. Por último, el mecanismo de deshidratación E_2 involucra pares de sitios ácido-base de fuerzas similares. Por este mecanismo se produce además di-isopropil éter por condensación seguida de deshidratación. La deshidrogenación de isopropanol a acetona, se produce a través de un mecanismo E_{1CB} que involucra sitios básicos y sitios ácidos débiles.

El esquema del equipo experimental empleado, se muestra en la **Figura 7**. La reacción fue ensayada en un reactor de flujo continuo de lecho fijo entre 150 y 400 °C, a presión atmosférica y en ausencia de oxígeno. La alimentación consiste de 4,5 % de isopropanol en nitrógeno, con un flujo de $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Los productos fueron analizados por cromatografía gaseosa usando una columna de Carbowax 20 M sobre Chromosorb W y empleando detector de ionización de llama.

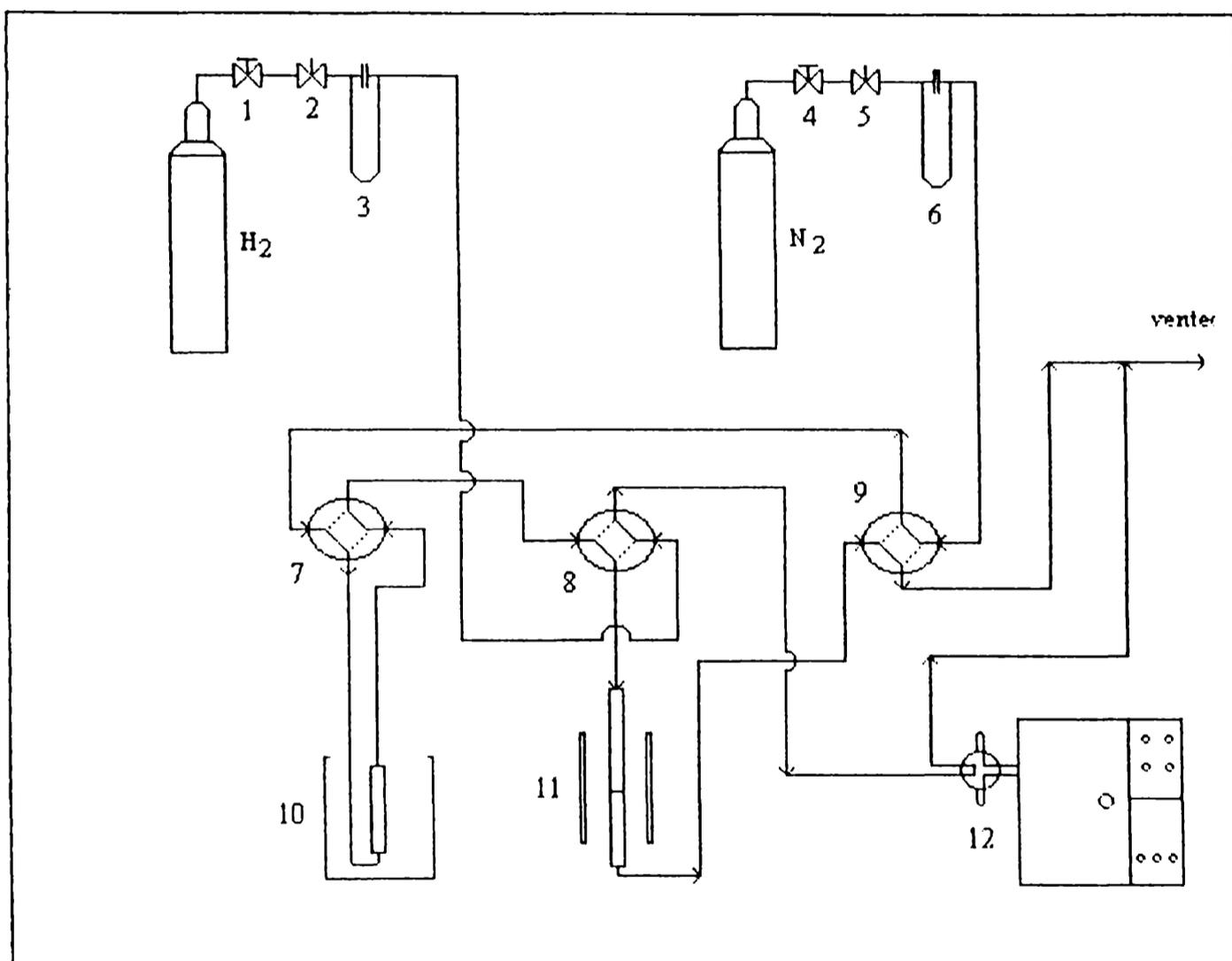


Figura 7 Esquema del equipo experimental para la reacción IPA

donde:

- 1-4: válvulas on-off,
- 2-5: válvulas agujas,
- 3. caudalímetro de hidrógeno,
- 6: caudalímetro de nitrógeno,
- 7-9: válvulas de cuatro vías,
- 10: baño termostático y saturador,

11: reactor

12. cromatógrafo

III.3.- DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS DE ACTIVIDAD

III.3.1.- Descripción del equipo.

Las experiencias realizadas para conocer el comportamiento de los diferentes catalizadores, fueron llevadas a cabo en un reactor tubular de lecho fijo, termostaticado. El equipo completo consta fundamentalmente de tres sectores principales, uno correspondiente a la medición y control de los reactivos, el reactor propiamente dicho, y un sistema de análisis.

La experiencia consiste en alimentar de un determinado caudal de reactivos al reactor, donde reaccionan sobre el catalizador allí contenido. Los productos generados, se inyectan al cromatógrafo gaseoso, que los separa y analiza; y un integrador recoge los resultados obtenidos y los grafica.

La alimentación al equipo se realiza a partir de un conjunto de tubos a presión, conteniendo los gases. El cromatógrafo es alimentado con nitrógeno, hidrógeno y aire. El reactor con, argón, hidrógeno e isobutano.

El reactor en este caso consiste, en un tubo de vidrio de 8 mm, con una reducción en su sección, utilizada para colocar un pequeño tapón de una lana de sílice que sirve de soporte del catalizador. La masa de catalizador estuvo en el rango de 50 mg a 100 mg. De esta manera la pérdida de carga generada es pequeña, ya que todo el lecho comprende aproximadamente 1 cm. Otra ventaja de utilizar un lecho pequeño, es que se logra isotermita en el lecho catalítico pese a que en el horno existe un gradiente axial de temperaturas.

El reactor está calefaccionado por un horno eléctrico provisto de un controlador que permite programar rampas de temperatura. Para la medición de una temperatura precisa de reacción, se aloja en el interior del reactor, dentro de una camisa de vidrio, una termocupla conectada a un termómetro digital.

Para el análisis de los resultados, la corriente de productos generada en el reactor, es inyectada a un cromatógrafo gaseoso a través de una válvula de inyección que garantiza la incorporación del mismo volumen de muestra a la columna del cromatógrafo, dando uniformidad a los valores de los resultados. En éste caso la columna está rellena de fosfato de tricresilo sobre Chromosorb Silanizado 80/100 y posee una longitud de 6 m y un diámetro de 1/4".

Para realizar la separación, los productos son arrastrados por un gas portador (*carrier*), en este caso se utilizó nitrógeno, cuyo caudal debe ser ajustado de manera adecuada para lograr la relación óptima entre una separación clara de los componentes y el tiempo necesario para completar el análisis de la muestra inyectada.

Así si el tiempo de análisis es muy prolongado, no podrían realizarse inyecciones consecutivas con intervalos de tiempo cortos entre sí, perdiendo de esta manera la capacidad de análisis al comienzo de la experiencia, donde el catalizador tiene la mayor actividad y en algunos casos la variación en su comportamiento es significativa.

A la salida de la columna, los componentes son analizados por medio de un detector de llama FID (Flame Ionization Detector), el cual utiliza una llama de combustión de hidrógeno y aire, para ionizar la muestra. Las diferentes señales generadas por el detector, según varíe el componente y la concentración del mismo son enviadas a un integrador.

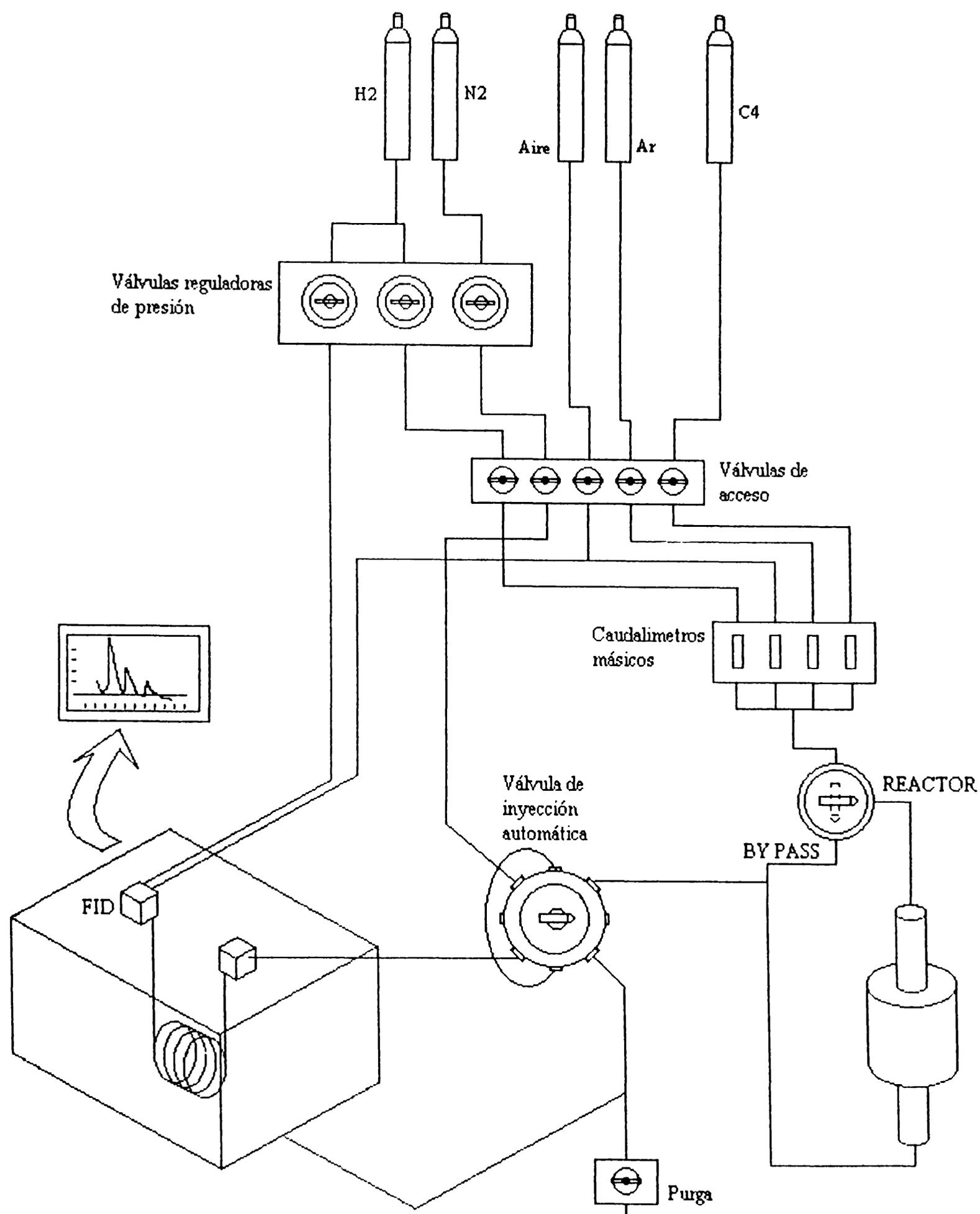


Figura 8 Esquema del equipo usado para la determinación de la deshidrogenación de isobutano

Componentes del equipo:

1. Caudalímetro másico Porter de 4 canales.
2. Reactor tubular de vidrio de 6° mm de diámetro interno.
3. Horno calefactor con controlador programable de temperatura.
4. Cromatógrafo Carlo Erba, modelo 180 – Columna de 6 m de longitud y 1/4” de diámetro – Relleno Fosfato de tricresilo Chromosorb Silanizado 80/100. Detector tipo FID (Flame Ionization Detector).
5. Integrador Shimadzu CBM 101.
6. Cuatro válvulas de doble vía.
7. Válvula de inyección automática.

El integrador consta de un módulo CBM 101 que adquiere y realiza la conversión analógico digital, enviando la señal a un programa instalado en una PC. El programa procesa las señales y da como respuesta una gráfico de señal vs. tiempo donde se observa la forma de los picos. Luego de finalizado el análisis de cada inyección entrega una tabla donde constan los tiempos de residencia, las áreas el porcentaje de área total que le corresponde a cada pico.

La secuencia con la que surgen los distintos componentes de la columna es la dada en el siguiente cuadro, donde también puede apreciarse el tiempo estimado de residencia de esos componentes dentro de la misma.

El esquema del equipo para la determinación de medidas de actividad se muestra en la **Figura 8**.

El ingreso de los productos al cromatógrafo se realiza mediante una válvula de seis vías con lo que se logra hacer la inyección de un volumen constante de los productos contenidos en el tomamuestra (“rulo”).

III.3.2.- Calibración del equipo.

Para realizar la calibración del equipo se inyectaron distintos volúmenes de muestra y se registraron las áreas producidas. Se eligieron las condiciones de temperatura del horno cromatográfico y los caudales de aire e hidrógeno de manera de obtener una respuesta lineal en el rango de concentraciones de reactivos en condiciones de trabajo.

Capítulo III: Parte Experimental

Las condiciones óptimas utilizadas fueron:

Temperatura de operación de la columna de 80 °C.

Presión de gas portador (Nitrógeno)	1,2 bar
Presión de hidrógeno	0,8 bar
Presión de aire	1,6 bar
Caudal de nitrógeno	30 cm ³ /min
Caudal de hidrógeno	60 cm ³ /min
Caudal de aire	300 cm ³ /min

La distribución de tiempos de residencia se lista en la

Componente	Tiempo de residencia (min)
Metano	5,00
Etano + Etileno	6,10
Propano	6,83
Propileno	7,22
iso- Butano	7,90
n- Butano	9,05
iso- Buteno	9,76
cis- Buteno	11,49
Trans- Buteno	10,83
Butadieno	13,00

Tabla 16.- Tiempos de residencia del reactivo y de los productos de reacción en la columna de fosfato de tri cresilo.

Componente	Tiempo de residencia (min)
Metano	5,00
Etano + Etileno	6,10
Propano	6,83
Propileno	7,22

iso- Butano	7,90
n- Butano	9,05
iso- Buteno	9,76
cis- Buteno	11,49
Trans- Buteno	10,83
Butadieno	13,00

III.3.3.- Desarrollo de las experiencias.

Para la realización de las experiencias, se necesita recorrer 4 etapas consecutivas, la puesta en marcha del equipo, la reducción del catalizador, la reacción y finalmente, la regeneración del catalizador en los casos en que sea necesario.

Se comienza abriendo las llaves de paso de H₂ y N₂ al equipo, y conectando la tensión de alimentación, a fin de habilitar el uso de los caudalímetros másicos.

Para realiza la verificación de fugas en el equipo, se alimenta al sistema un caudal de H₂, manteniendo cerrada la llave de purga del sistema. De esta manera no se permite la salida del H₂ fuera del mismo. Posteriormente cerrando la llave de acceso de H₂, el sistema queda aislado y presionado. Por lo que verificando que la presión indicada en el manómetro no descende, se puede asegurar que no hay pérdidas.

Para verificar que tampoco existan fugas dentro del reactor, se debe cambiar la llave de tres vías que alterna entre BY PASS y REACTOR, a la posición de REACTOR, dado que inicialmente debería de encontrarse en la posición BY PASS. Si éste no fuese el caso debe realizarse la operación inversa. Finalmente, si en esas condiciones no existe variación en la presión indicada por el manómetro, se puede empezar a trabajar, caso contrario, se deben ajustar las uniones entre los distintos elementos.

Por último debe encenderse el equipo encargado del control de la temperatura del horno del reactor, y acondicionar el cromatógrafo, ajustando los respectivos caudales de los gases

utilizados en el mismo, como la temperatura del mismo, y el encendido de la llama del detector FID.

La segunda etapa comienza con una reducción del catalizador, haciendo pasar por él una corriente de H₂ y ajustando una rampa de temperatura para el horno, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de 550 °C. Con esto se pretende que los metales presentes en el catalizador dejen la forma de óxidos, pasando a su forma reducida, que es la que presenta actividad catalítica.

Esto se realiza durante 1 h para asegurar la completa reducción del catalizador. Para evitar que se produzca un aumento súbito de la temperatura del lecho catalítico al comienzo de la reducción se debe purgar el reactor con un gas inerte. El aumento de temperatura se debe a la reacción de formación de agua entre el aire presente en el reactor y el hidrógeno de la alimentación catalizada por la presencia de Pt.

La tercer etapa, en la que se realizan las reacciones sobre el catalizador, comienza con el ajuste de los caudales, a través de los caudalímetros máxicos. Previamente debe verificarse que la llave selectora se encuentre en la posición de BY PASS. Una vez realizado esto, se inyecta una muestra al cromatógrafo, para obtener así la composición de la alimentación al reactor, necesaria para obtener los valores de conversión y selectividad.

Luego de ajustar la temperatura del horno del reactor, para que se mantenga constante, se alterna la posición de la llave selectora a la posición REACTOR. Pocos minutos después se realiza la primer inyección al cromatógrafo. A partir de allí se repiten las inyecciones.

Por último, se realiza la regeneración del catalizador. Para ello se hace pasar por el catalizador, una corriente de aire que reaccionará con el coque y los residuos oligoméricos, quemándolos y permitiendo que el catalizador recupera su actividad para la próxima experiencia. Si las condiciones de regeneración no se controlan puede ocurrir una pérdida permanente de la actividad probablemente por sinterizado del metal. En este trabajo los catalizadores luego de las determinaciones de actividad fueron regenerados de acuerdo al siguiente procedimiento. Finalizadas las medidas se deja enfriar en corriente de Ar hasta alcanzar los 250 °C, en ese momento se comienza a circular aire a 50 cm³/min y se programa el controlador del horno para que realice una rampa de 5 °C/min hasta alcanzar los 550 °C, se

deja en esa temperatura 1 h y luego se enfría en aire durante la noche. Terminado este proceso el catalizador se encuentra regenerado y oxidado por lo que para comenzar un nuevo ciclo se lo debe reducir nuevamente como a un catalizador fresco.

Como paso siguiente, se realiza el análisis y comparación de las curvas generadas por el integrador, para poder caracterizar convenientemente los distintos catalizadores.

III.4.- REFERENCIAS

- Bond, G.; "Catalysis by metals", Academic Press (1972.)
- Eberhart, J.P., "Methodes physiques d'etude des mieraux et des materiaux solides". Dion, Paris (1976).
- Ferretti, Tesis Univesité de Paris VI (1986).
- Fierro, J.L.G., "Spectroscopic characterization of heterogeneous catalysts", Ed. J.L.G. Fierro Elsevier (1990).
- Gervasini A.; Fenyvesi, J.; Auroux A., *Catal Lett.*, **43** (1997) 219
- Gervasini A.; Auroux A., *J.Catal.*, **131** (1991) 190
- Grisebach H.; Moffat, J.B., *J.Catal.*, **80** (1983) 350-357
- Howie A., "Characterization of catalysts" Ed. J.M. Thomas; R.M. Lambert (1980).
- Hurst, N.; Gentry, S.; Jones, A., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24** (1982) 233.
- Jones, A.; Mc Nicol, D.B., Temperature Programmed Reductio for Solids Materials Characterization, Chem. Ind. 24 (1986)
- Lauront-Pernot H.; Luck, F.; Popa, J.M., *Appl.Catal.*, **78** (1991) 213-225
- Le Page, "Catalyse de Contact". Ed. Technip (1978).
- Nondek L.; Sedlacek J. *J.Catal.*, **40** (1975) 34-39

Capítulo III: Parte Experimental

- Takezawa, N.; Hanamaki, C.; Kobayashi, H., *J.Catal.*, **38** (1975) 101-109
- Tanabe K., "Catalysis" Ed. Anderson, J.R.; Boudart, M., Springer, New York, (1981)
- Vlaic, G.; Andreatta, D.; Colavita, P.E., *Catalysis Today*, **41** (1998) 261-275

CAPÍTULO IV.- ANÁLISIS TERMODINÁMICO

IV.1.-	INTRODUCCIÓN	1
IV.2.-	ANÁLISIS DE UN SISTEMA REPRESENTATIVO	1
IV.2.1.-	Cálculo de las constantes de equilibrio	2
IV.2.2.-	Cálculo de la composición de equilibrio para el sistema completo	3
IV.2.3.-	Cálculo de la composición de equilibrio sin considerar craqueo.	5
IV.2.4.-	Cálculo de la composición de equilibrio para la deshidrogenación de isobutano	7
IV.2.5.-	Influencia de la composición en la composición de equilibrio para la deshidrogenación de isobutano	10
IV.3.-	CONCLUSIONES	11
IV.4.-	REFERENCIAS	11

CAPÍTULO IV.- ANÁLISIS TERMODINÁMICO

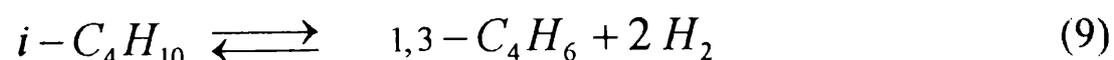
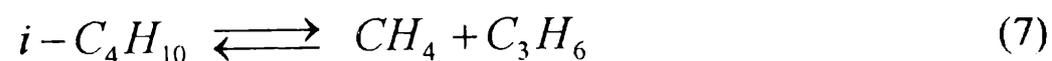
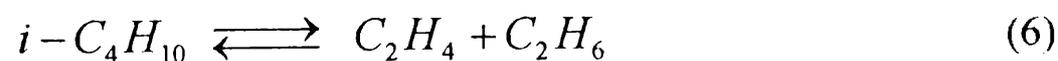
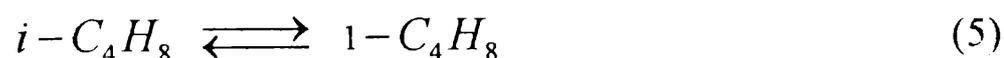
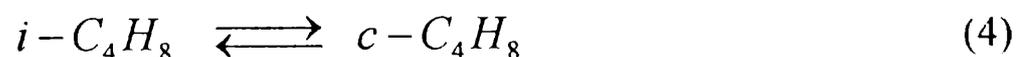
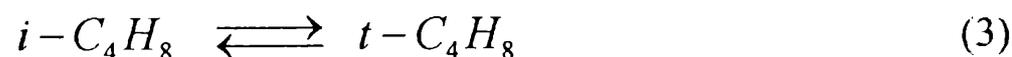
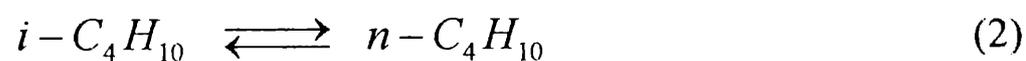
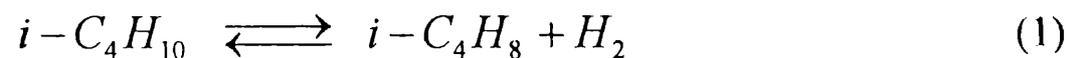
IV.1.- INTRODUCCIÓN

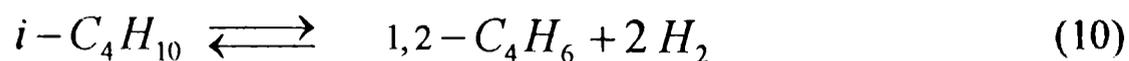
En este capítulo se establecerán las condiciones termodinámicas en las que se produce la deshidrogenación del isobutano en forma significativa.

IV.2.- ANALISIS DE UN SISTEMA REPRESENTATIVO

Para el análisis nos serviremos de un conjunto de ecuaciones que representen las reacciones más importantes que tienen lugar en los procesos de deshidrogenación catalítica directa del isobutano.

Las reacciones que se listan a continuación servirán para analizar el comportamiento de un sistema donde se producen reacciones de deshidrogenación, isomerización y craqueo partiendo de isobutano.





IV.2.1.- Cálculo de las constantes de equilibrio

Las constantes de equilibrio, de las reacciones propuestas, se calcularon para distintas temperaturas de acuerdo a lo señalado por Smith y van Ness y se muestran en la **Tabla 1** (Smith y van Ness, 1996). Los datos termodinámicos se obtuvieron de Reid Praunitz Poling (Reid, 1987).

Tabla 1.- Constantes de equilibrio para las reacciones 1 a 10 a diferentes temperaturas.

Temperatura	C	200	400	500	600	800
	K	473	673	773	873	1073
KeqR1		7,44E-07	7,18E-03	1,22E-01	1,08E+00	2,53E+01
KeqR2		5,05E-01	9,37E-01	1,13E+00	1,30E+00	1,58E+00
KeqR3		3,18E-01	4,70E-01	5,26E-01	5,72E-01	6,43E-01
KeqR4		1,70E-01	3,03E-01	3,54E-01	3,97E-01	4,61E-01
KeqR5		5,68E-02	1,95E-01	2,84E-01	3,80E-01	5,77E-01
KeqR6		5,99E-04	1,22E+00	1,22E+01	7,03E+01	8,45E+02
KeqR7		2,78E-01	1,09E+02	6,55E+02	2,55E+03	1,73E+04
KeqR8		9,45E+06	6,03E+02	3,07E+01	3,07E+00	1,11E-01
KeqR9		9,17E-15	1,90E-06	7,20E-04	7,14E-02	5,50E+01
KeqR10		8,96E-20	8,95E-10	1,09E-06	2,64E-04	7,31E-01

En la **Tabla 1** se puede apreciar los valores calculados de las constantes de equilibrio para las diez reacciones consideradas en el análisis. Con excepción de la reacción 8 que es exotérmica las demás reacciones consideradas son endotérmicas y como consecuencia, sus constantes de equilibrio crecen al aumentar la temperatura.

IV.2.2.- Cálculo de la composición de equilibrio para el sistema completo

En la **Figura 1** se muestran las composiciones expresadas en fracciones molares en el equilibrio cuando se producen simultáneamente todas las reacciones. Todos los cálculos se realizaron a la presión de 1 atm absoluta.

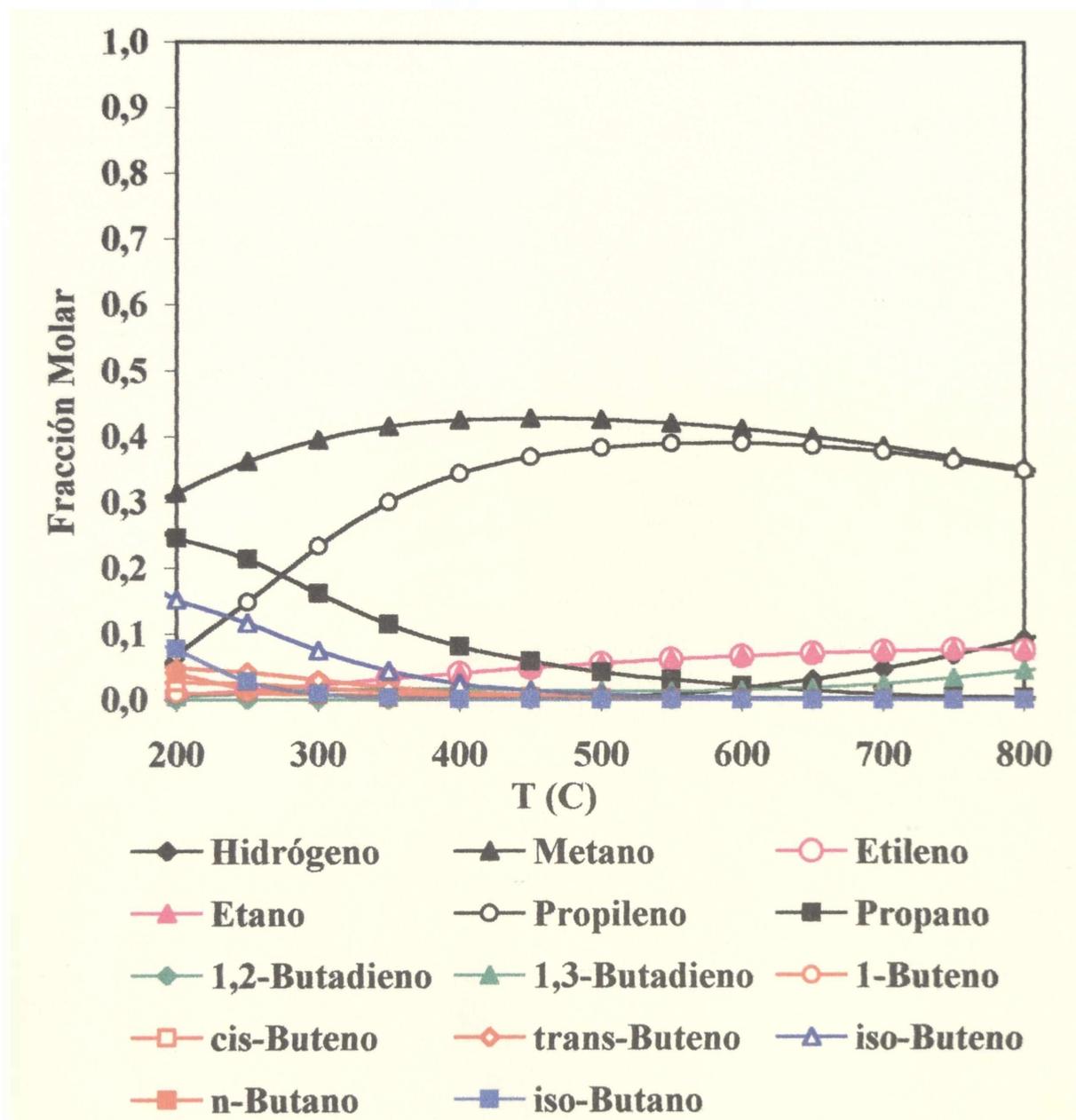


Figura 1.- Fracciones molares en el equilibrio vs. Temperatura. Reacciones 1 a 10.

Las composiciones calculadas para el sistema en equilibrio a 200 °C indican que si se alimenta isobutano puro se obtendrá una fracción molar de isobutano igual a 8 %, de isobuteno 15 %, de metano 31 %, de propileno 7 % y de propano de 24 %. Los valores a 600 °C son: metano 41 %, etileno 7 %, etano 7 %, propileno 39 %. Las fracciones de los demás productos son menores al 5 %.

Si se analizan todas las reacciones arriba enumeradas, simultáneamente, tendremos que a bajas temperaturas existirá una cierta concentración de isobutano que se hace despreciable a temperaturas mayores de 300 °C. A partir de esta temperatura se aprecia una distribución de productos donde los hidrocarburos de menos de cuatro átomos de carbono son mayoritarios, ya que predominan los productos de craqueo en concordancia con los valores de las constantes de equilibrio listadas en la **Tabla 1**.

Del análisis precedente queda evidenciado que un buen catalizador de deshidrogenación directa debe impedir que las reacciones de craqueo se produzcan en una extensión apreciable. Esta inhibición se debe realizar en el ámbito cinético ya que las reacciones de craqueo están muy favorecidas en el plano termodinámico.

En la **Figura 2** se representa la evolución de la conversión de isobutano en función de la temperatura cuando se producen las reacciones 1 a 10 en forma simultánea.

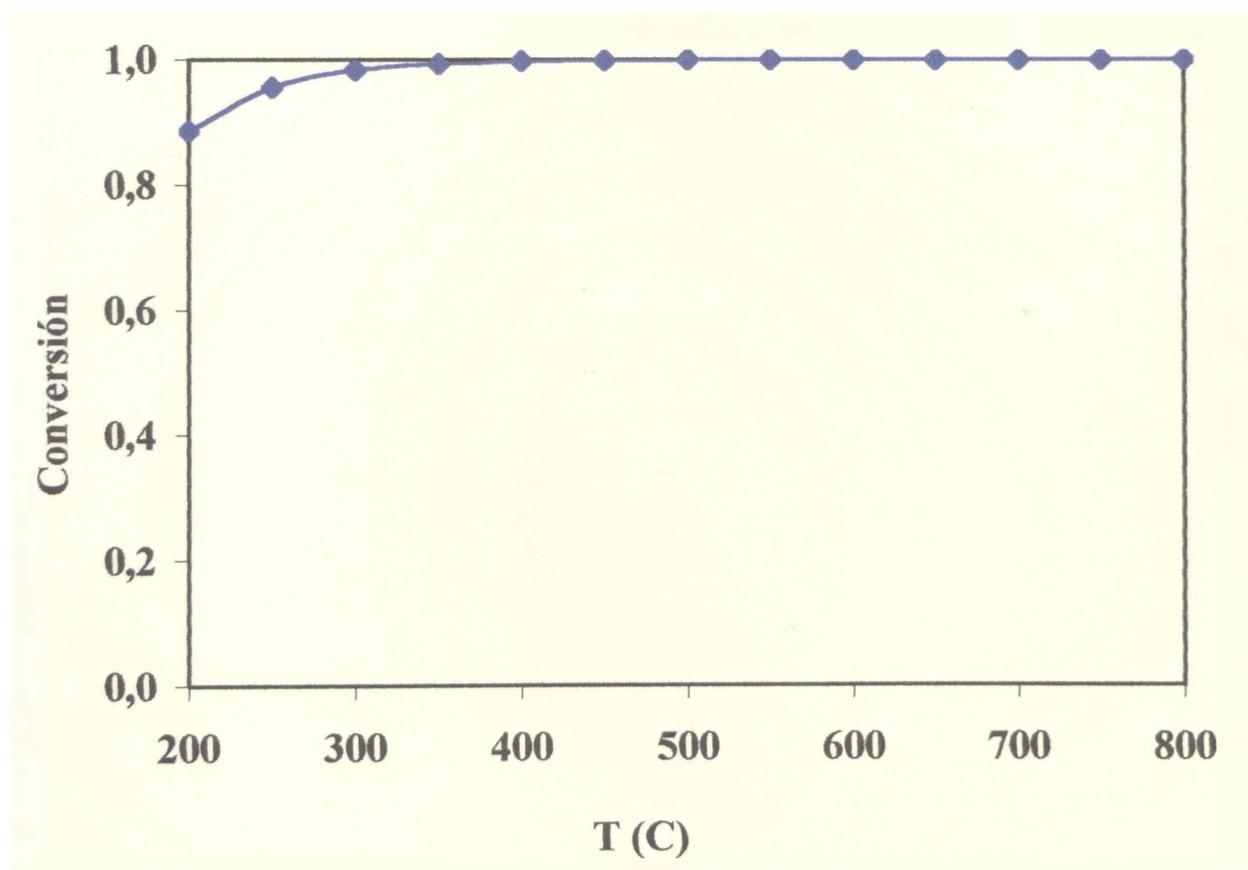


Figura 2.- Conversión de isobutano vs. Temperatura. Reacciones 1 a 10.

IV.2.3.- Cálculo de la composición de equilibrio sin considerar craqueo.

Si logra diseñar un catalizador que inhiba las reacciones de craqueo, reacciones 6 y 7, tampoco tendrá lugar la reacción 8 de hidrogenación de propileno ya que en este caso no se habrá producido.

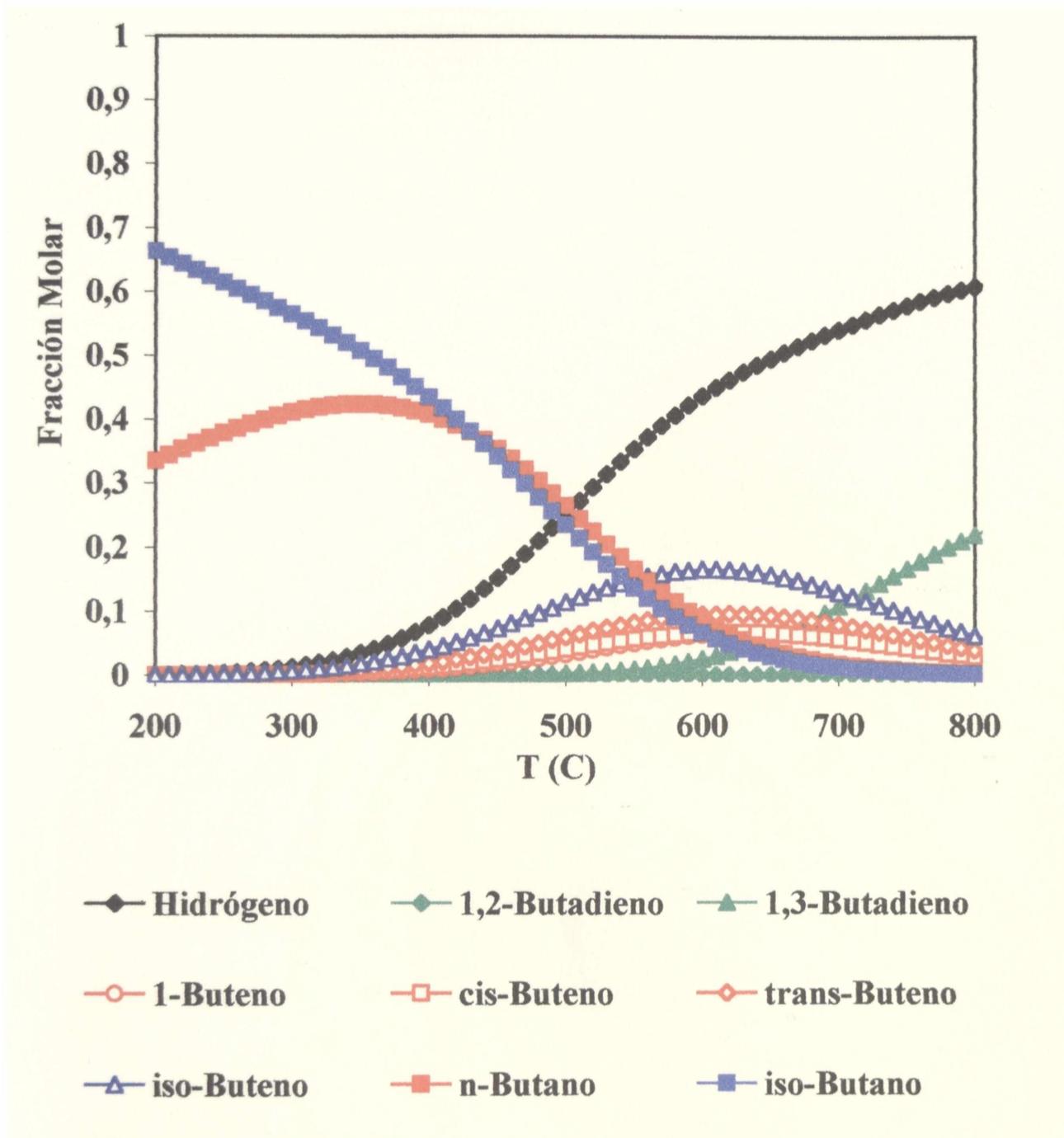


Figura 3.- Fracción molar vs. Temperatura. Reacciones 1, 2, 3, 4, 5, 9 y 10

Para analizar la distribución de productos cuando se cumpla la suposición de que las reacciones de craqueo no se producen en forma apreciable, se calcularon las composiciones de equilibrio considerando las reacciones 1 a 5, 9 y 10. En la **Figura 3** se representa la

composición de equilibrio de los productos de reacción para este caso en función de la temperatura.

Se puede notar que a temperaturas menores de 300 °C solo es apreciable la isomerización de isobutano a n-butano. Recién por encima de los 400 °C comienza a ser significativa la deshidrogenación. A 550 °C se obtiene una mezcla de todos los butenos.

En la **Figura 4** se muestra la evolución de la conversión versus la temperatura cuando se consideran las reacciones 1 a 5, 9 y 10. Se puede ver que la conversión alcanza un valor cercano al 80 % a la temperatura de 550 °C.

Cuando se representa la selectividad a isobuteno se puede apreciar un máximo alcanzando aproximadamente el 33 % a 620 °C ya que a partir de esa temperatura comienza a ser importante la producción de 1,3-butadieno. En este caso a 550 °C la selectividad es de 41 %.

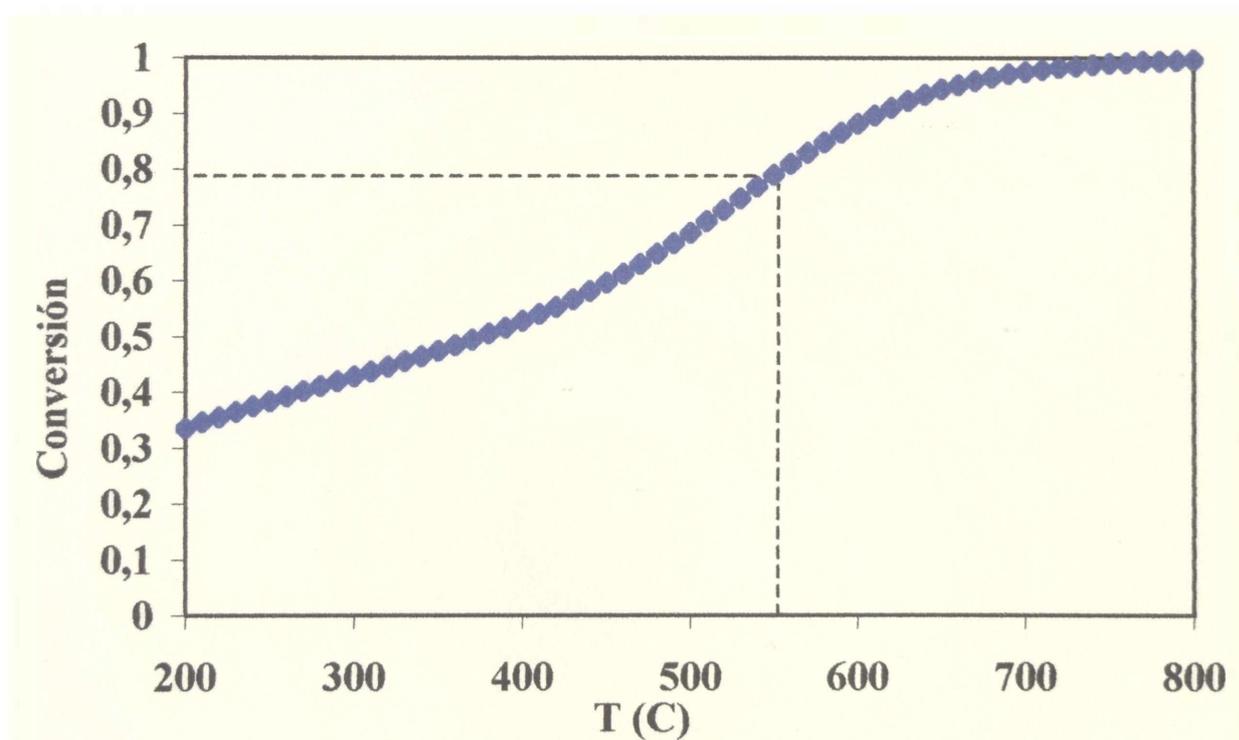


Figura 4.- Conversión vs. Temperatura. Reacciones 1, 2, 3, 4, 5, 9 y 10

Un catalizador ideal debe producir selectivamente la deshidrogenación del isobutano sin generar reacciones de isomerización ni craqueo de manera de lograr una corriente de salida del reactor con un 100 % de selectividad a isobuteno.

Este objetivo se puede lograr cinéticamente. Si el sistema catalítico aumenta significativamente la velocidad de la reacción de deshidrogenación sin afectar las velocidades de craqueo e isomerización.

El caso más favorable es aquel en que solo ocurra la reacción 1 (deshidrogenación de isobutano a isobuteno).

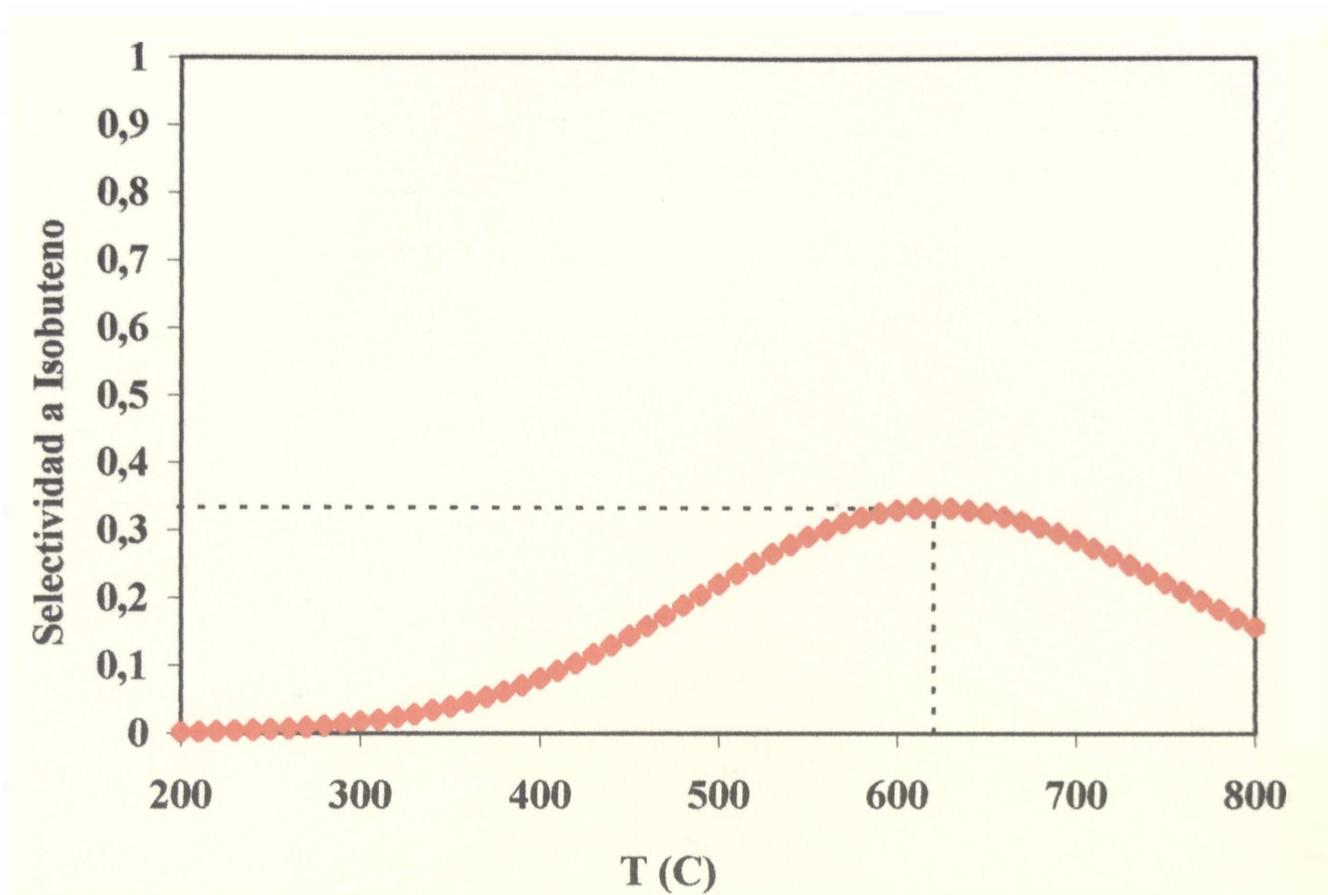


Figura 5.- Selectividad a isobuteno vs. temperatura para todas las reacciones excepto las 6, 7 y 8

IV.2.4.- Cálculo de la composición de equilibrio para la deshidrogenación de isobutano

Para analizarlo se calcularon las composiciones de equilibrio en función de la temperatura. Los resultados se muestran en la **Figura 6**. Recién a partir de 350 °C comienza a evidenciarse la deshidrogenación y a 550 °C se logra que la fracción molar de isobutano en el equilibrio alcance un valor de aproximadamente 0,3.

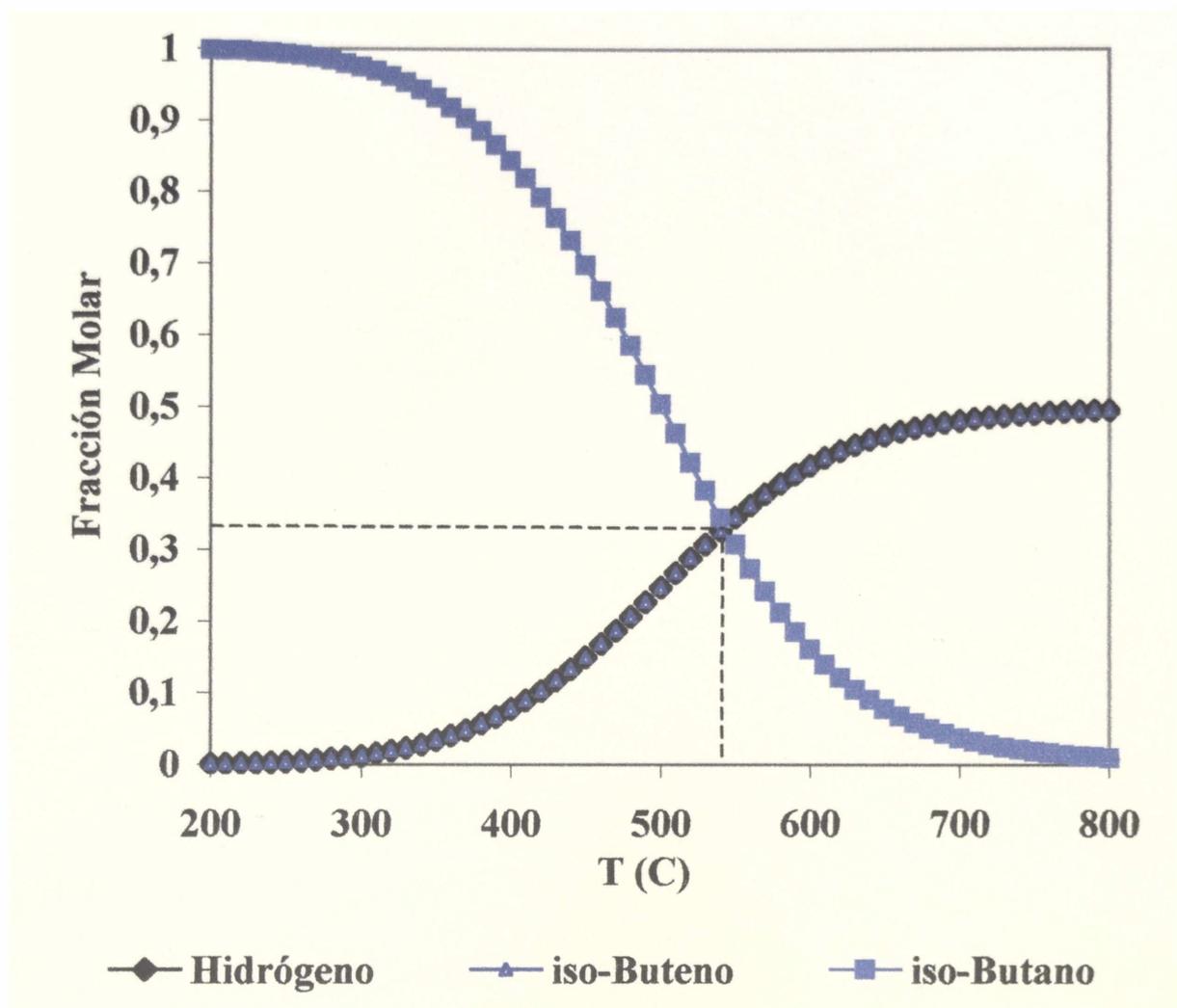


Figura 6.- Fracción molar de equilibrio vs. temperatura. Reacción 1

Si se alimenta isobutano puro en un reactor y se logra que se alcance el equilibrio a 200 °C solo se deshidrogenará una pequeña fracción. Recién cuando se alcanzan temperaturas del orden de los 350 °C la conversión es significativa. A 540 °C se puede lograr una conversión en el equilibrio del 48 % según se puede apreciar en la **Figura 7**. Según esta figura a temperaturas de 800 °C se tendría una conversión casi completa.

En los procesos reales que utilizan como reactivos hidrocarburos o que los mismos son producidos durante el transcurso de las reacciones se deben tener en cuenta que a temperaturas por encima de 600 °C comienzan a ser importantes las reacciones no catalíticas especialmente las de craqueo.

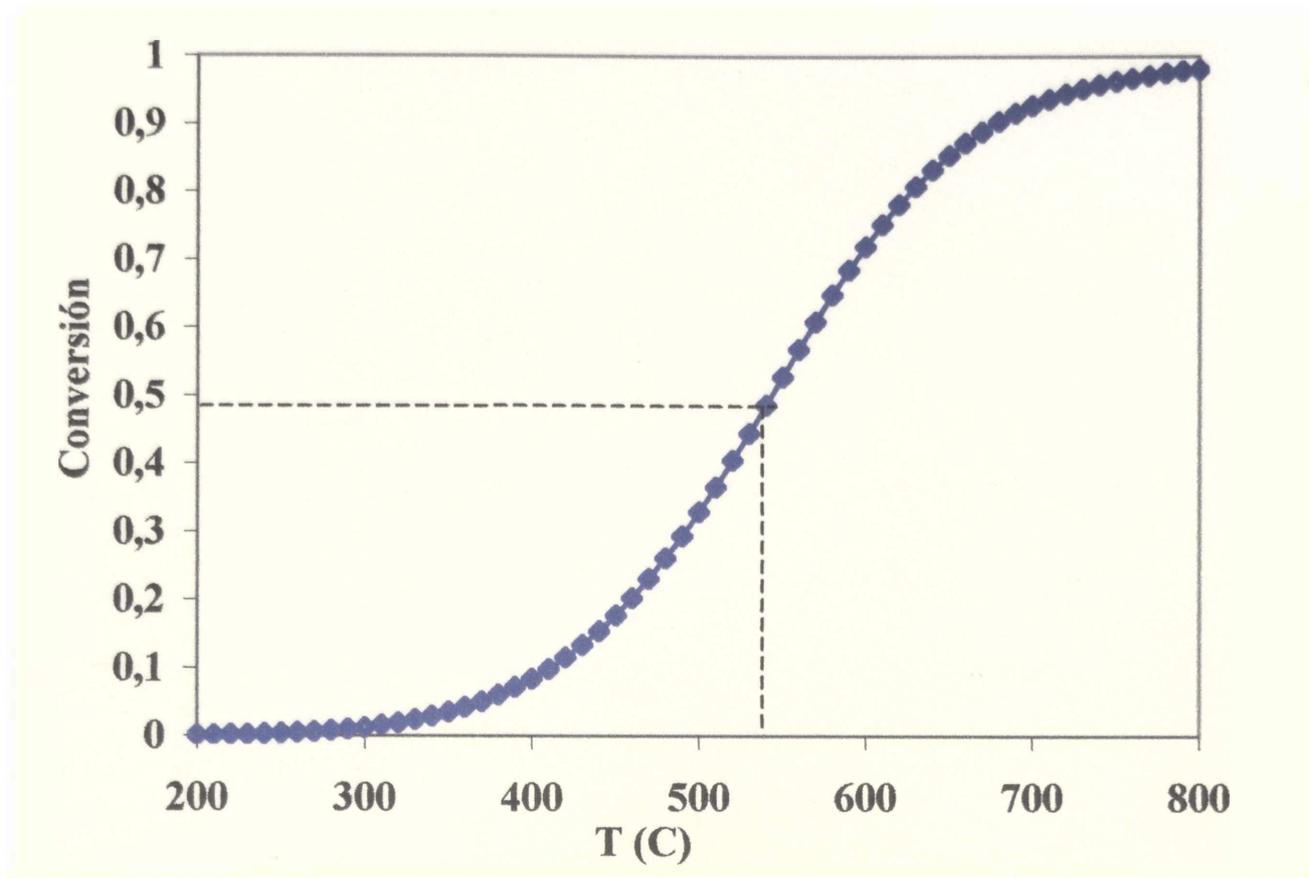


Figura 7.- Conversión de isobutano vs. Temperatura. Reacción 1.

Considerando que por razones termodinámicas las conversiones de las reacciones de deshidrogenación, a baja temperatura son muy pequeñas y que por encima de los 600 °C la selectividad comienza a disminuir por la existencia de otras reacciones queda establecido un rango estrecho de temperaturas posibles de proceso.

Para el caso del isobutano, la posibilidad de lograr deshidrogenación selectiva con una conversión apreciable de isobutano, debe estar basada necesariamente en un proceso catalítico que inhiba las reacciones de craqueo e isomerización esquelética. Termodinámicamente se establece una temperatura mínima para operar un proceso en forma rentable y teniendo en cuenta que existe también una temperatura máxima, se puede establecer que el rango de temperaturas posible va desde 500 °C a 600 °C.

IV.2.5.- Influencia de la composición de la alimentación en la composición de equilibrio para la deshidrogenación de isobutano

Se han analizado también distintos casos en los que además de alimentar al reactor isobutano se ha adicionado otro componente. Si se agrega hidrógeno, como este es un producto de la reacción se puede comprobar que la conversión de isobutano en el equilibrio

será menor que cuando se alimenta isobutano puro. En la **Figura 8** la conversión de isobutano puro se representa con la línea color negro. Las líneas verdes representan los casos en que se ha adicionado hidrógeno. A mayor concentración de hidrógeno en la alimentación menor conversión de isobutano.

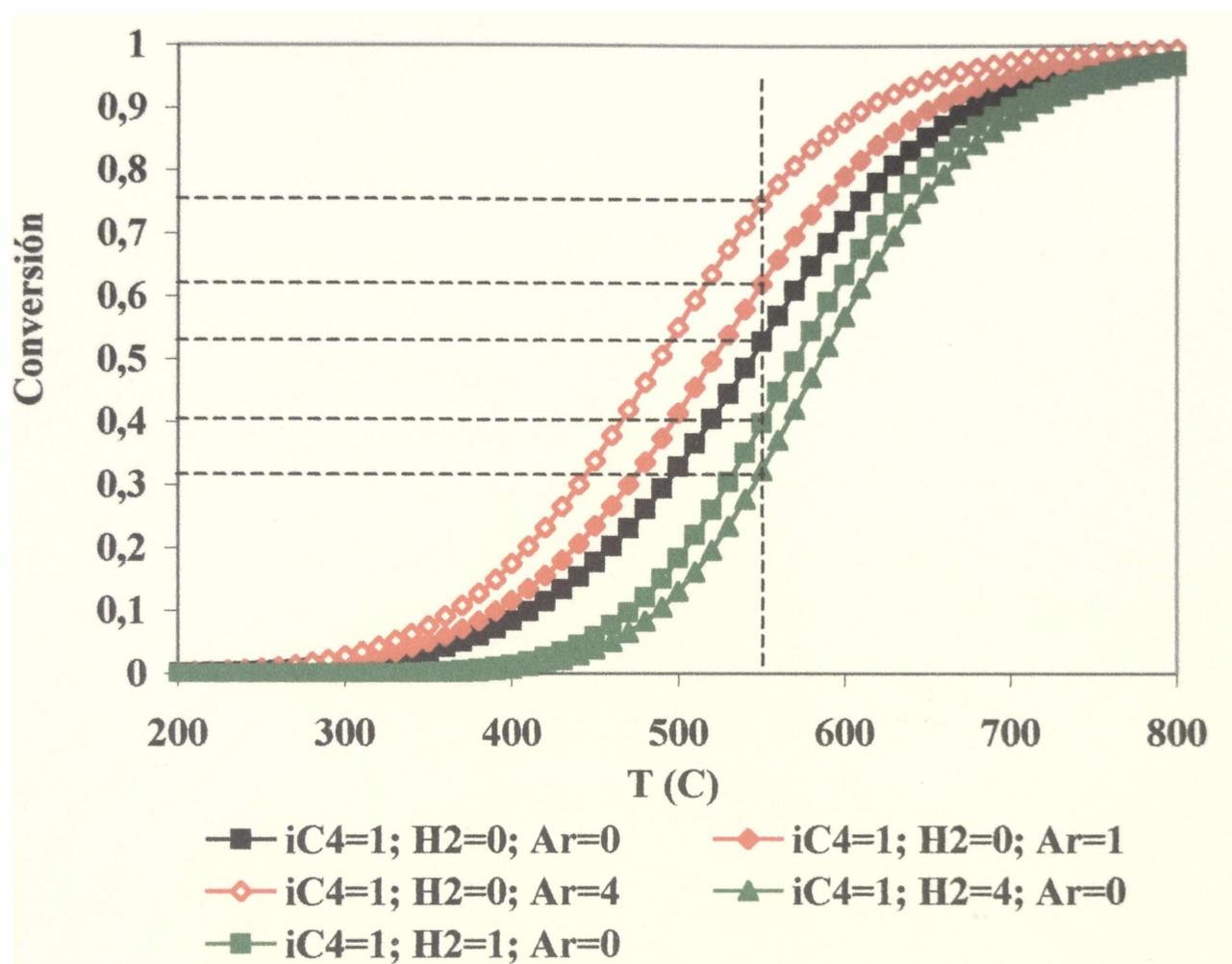


Figura 8.- Conversión vs. temperatura para la reacción 1 con distintos valores de H_2 y Ar

A 550 °C la conversión de isobutano puro es de 52 %, cuando la alimentación es de igual cantidad de moles de isobutano que de hidrógeno la conversión a descende a 40 % y si la relación $H_2/iC_4 = 4$ la conversión se reduce a 31 %.

Si junto con el isobutano se adiciona un gas inerte (en este caso argón) se puede esperar que la conversión aumente. A 550 °C se obtiene una conversión de 61 % para un mezcla equimolar de Ar e iC_4 mientras que con una mezcla de $Ar/iC_4 = 4$ se llega a 75 %.

IV.3.- CONCLUSIONES

La realización de este estudio con un conjunto de reacciones representativas de todas las posibles, en el proceso de deshidrogenación de isobutano, permite establecer que desde el punto de vista termodinámico las reacciones de craqueo son las más favorecidas en el rango estudiado (200 °C a 800 °C). Si estas reacciones se producen a velocidad significativa las sustancias con menos de cuatro átomos de carbono serán las excluyentes.

Las reacciones de deshidrogenación de isobutano solo son significativas por encima de los 400 °C y a esa temperatura la selectividad hacia isobuteno se ve disminuida por la presencia de reacciones de isomerización esquelética.

Las reacciones de craqueo limitan la temperatura superior de reacción ya que por encima de 600 °C se hacen significativas las reacciones homogéneas no catalíticas.

Para lograr la deshidrogenación de isobutano a isobuteno es necesario el desarrollo de catalizadores que inhiban las reacciones de craqueo e isomerización esquelética a temperaturas menores de 600 °C.

IV.4.- REFERENCIAS

- Smith, J.M; van Ness, H.C.; Abbot, M.M., “Termodinámica en Ingeniería Química”, McGraw Hill quinta edición (1996). ISBN 970-10-1333-6.
- Reid, R.C.; Praunitz, J.M.; Poling, B.E., “The properties of gases and liquids” , McGraw Hill, cuarta edición (1987). ISBN 0-07-051799-1.

CAPÍTULO V.-CATALIZADORES PtSn SOPORTADOS

V.1.-	INTRODUCCIÓN	1
V.2.-	SISTEMAS CATALÍTICOS PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ PREPARADOS VIA QOMS/M Y A PARTIR DE SALES INORGÁNICAS.	2
V.2.1.-	Preparación.	2
V.2.2.-	Caracterización.	4
V.2.3.-	Ensayos Catalíticos.	7
V.3.-	SISTEMAS CATALÍTICOS PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ Y PtSn/SiO ₂ PREPARADOS VIA QOMS/M.	13
V.3.1.-	Preparación de catalizadores PtSn soportados a diferentes relaciones Sn/Pt.	13
V.3.2.-	Caracterización de catalizadores PtSn soportados a diferentes relaciones Sn/Pt.	17
	Quimisorción de hidrógeno y TEM	19
	Adsorción de piridina	24
V.3.3.-	Resultados catalíticos. Comportamiento de diferentes sistemas PtSn soportados en la transformación de isobutano.	39
V.4.-	CONCLUSIONES	51

CAPÍTULO V.- CATALIZADORES PtSn SOPORTADOS

V.1.- INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados sobre preparación, caracterización y evaluación de las propiedades catalíticas fundamentales de sistemas monometálicos de Pt y bimetálicos PtSn depositados sobre soportes convencionales, γ -Al₂O₃ y SiO₂.

En la primera parte de este capítulo, para una dada composición, se comparan catalizadores preparados por QOMS/M con catalizadores preparados por métodos convencionales a partir de precursores inorgánicos.

En la segunda parte se estudian sistemas bimetálicos PtSn preparados por QOMS/M sobre γ -Al₂O₃ y SiO₂. En este análisis, la relación Sn/Pt se varía en un amplio rango.

En todos los casos los sistemas catalíticos son preparados, evaluando la evolución de las fases durante estas etapas, caracterizados con el objeto de establecer la naturaleza de las fases activas soportadas y, por último, ensayados en la deshidrogenación de isobutano a isobuteno.

Al final del capítulo, en las conclusiones globales, se lleva a cabo una discusión sobre el mecanismo de la reacción de preparación de las fases bimetálicas PtSn y sobre el mecanismo de la reacción de deshidrogenación de isobutano a isobuteno.

V.2.- SISTEMAS CATALÍTICOS PtSn/ γ -Al₂O₃ PREPARADOS VIA QOMS/M Y A PARTIR DE SALES INORGÁNICAS.

V.2.1.- Preparación.

En una primera etapa se prepararon catalizadores Pt y PtSn sobre γ -Al₂O₃ donde el Pt fue incorporado a partir de soluciones de ácido hexacloroplatínico y el Sn por dos vías, una convencional a partir de SnCl₂ y otra no convencional utilizando técnicas de preparación controlada derivadas de la QOMS/M, a partir de SnBu₄.

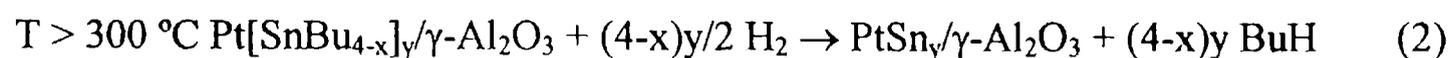
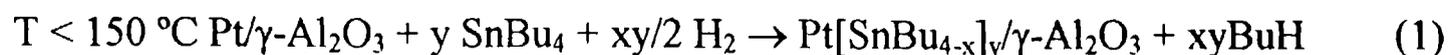
El soporte utilizado fue γ -Al₂O₃ Cyanamid Ketjen, molido a un tamaño de pastilla comprendido entre 60 y 100 mesh, descrito en el Capítulo III. Los sistemas bimetalicos preparados sobre este soporte se denominan: PtSnAOM_{x.x}, para el obtenido por vía QOMS/M, y PtSnAIN_{x.x} para el obtenido a partir de SnCl₂; x.x identifica la relación atómica aproximada Sn/Pt.

El catalizador Pt/ γ -Al₂O₃ se obtuvo por impregnación usando una concentración de ácido hexacloroplatínico de manera de obtener un contenido en Pt en el sólido del 1 % en peso. Al final de las etapas de lavado, secado, calcinación y reducción, el catalizador es lavado sucesivas veces con solución amoniacal 1 M, lo que asegura una concentración final de cloro en el sólido inferior al 0,1 %.

El catalizador PtSnAIN es obtenido por impregnación de SnCl₂ a llenado de volumen de poros sobre el catalizador monometálico obtenido previamente. Al final de las etapas de secado, calcinación y reducción, el catalizador es lavado sucesivas veces con solución amoniacal 1 M, lo que asegura una concentración final de cloro en el sólido inferior al 0,1 %.

El catalizador PtSnAOM fue preparado por la reacción entre Pt/ γ -Al₂O₃ y SnBu₄ en solución parafínica (n-heptano) y en presencia de hidrógeno. Tal como surge de referencias (Santori y colab., 2000), durante la etapa de preparación, llevada a cabo a temperaturas entre 90 y 150 °C, se forma una fase organobimetálica soportada, la que se representa en este caso por la reacción (1). Una vez formada esta fase organobimetálica soportada, por activación en

H₂ a temperaturas entre 150 °C y 300 °C, se eliminan los fragmentos orgánicos fijados sobre el sólido, conduciendo de esta manera a la fase bimetálica PtSn (reacción (2)).



Con el objeto de establecer la especificidad de la interacción entre el precursor y el metal de base se consideró necesario el evaluar la interacción entre el precursor y el soporte.

Tabla 1.- Composición de los catalizadores obtenidos vía preparación controlada (QOMS/M) y vía inorgánica. Los contenidos metálicos se dan en % en peso y la relación (Sn/Pt) es atómica (en todos los casos el soporte es $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). El número que identifica a cada uno de los catalizadores bimetálicos indica la relación atómica Sn/Pt.

Catalizador	% Pt	% Sn	(Sn/Pt)
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,0	-	-
PtSnAOM0.5	1,0	0,32	0,52
PtSnAIN0.5	1,0	0,27	0,46

Por este motivo se realizaron ensayos previos donde se puso en contacto la solución de SnBu₄ con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se verificó que, siempre y cuando el contenido de cloro se encuentre por debajo de 0,1 %, la cantidad de Sn depositada sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es despreciable en las condiciones utilizadas en este trabajo (< 100 ppm, medido por absorción atómica).

Esto nos permite suponer, en principio, que no existe un depósito específico de Sn sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que la interacción con el sólido ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) se deberá a la presencia de Pt. En el caso en que los soportes contengan mayores cantidades de cloro, se verifica el depósito de mayores cantidades de Sn vía QOMS/M; esto es importante en el caso de preparar sistemas catalíticos para reformación de naftas, donde la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contiene concentraciones importantes en cloro. De una manera general, se puede señalar que es una etapa a tener en cuenta para cada soporte en particular cuyo estudio se lleve a cabo. Las composiciones de los catalizadores así obtenidos se muestra en la **Tabla 1**.

V.2.2.- Caracterización.

En esta primera parte los catalizadores fueron caracterizados por TEM, XPS y quimisorción de hidrógeno por el método dinámico consistente en el envío de pulsos hasta la saturación. Este método dinámico debe ser considerado sólo aproximado en lo absoluto; sin embargo sirve como una medida relativa de la capacidad total de quimisorción de la fase metálica.

Tabla 2.- Caracterización por quimisorción dinámica y TEM de los catalizadores obtenidos en esta sección.

Catalizador	d^{TEM} (nm)	H/Pt
Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,8	0,36
PtSnOM0.5	2,0	0,10
PtSnIN0.5	2,5	0,11

En la **Tabla 2** se presentan los resultados relacionados con la caracterización de Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, PtSnAOM0.5 y PtSnAIN0.5. Estos resultados ponen claramente de manifiesto que el catalizador Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ posee elevada dispersión; el tamaño promedio de partículas de Pt determinadas por microfotografías TEM se encuentra por debajo de 2 nm, esto implica una dispersión de la fase activa (Pt), próxima al 60 % sobre la base de la expresión propuesta por

Farrauto para estimar la dispersión a partir del tamaño promedio de las partículas metálicas (Farrauto y Bartholomew, 1997).

El crecimiento en el tamaño promedio es relativamente suave para ambos catalizadores bimetalicos (0,2-0,7 nm), algo menor para el sistema preparado vía QOMS/M, debido probablemente a la mayor especificidad en la etapa de incorporación del Sn.

Los valores de quimisorción de hidrógeno muestran una importante caída en los sistemas bimetalicos con respecto al monometálico de base. El suave incremento en el tamaño de partícula determinado por TEM no indica una disminución importante en la dispersión de la fase metálica; sin embargo, la disminución de la cantidad de hidrógeno quimisorbida parece establecer lo contrario. Una interpretación plausible de este fenómeno sería explicado por la convergencia de efectos geométricos y electrónicos (ver discusión en el punto V.3.). Es importante tener presente que el Sn no posee capacidad para quimisorber al hidrógeno (Bond, 1972); por lo tanto, los átomos de Sn que se depositen sobre la superficie de Pt, bloquean sitios de adsorción activada de hidrógeno.

Estos sistemas también fueron estudiados por XPS. En el caso del Pt se eligió la línea secundaria ($4d_{5/2}$) debido al solapamiento de la línea del Pt $4f$ con la línea del Al $2p$, utilizándose la energía de enlace de Al $2p$ como referencia (74,5 eV). Para los 3 sistemas las energías de enlace del Pt $4d_{5/2}$ se encuentran alrededor de 314 eV, lo que significa que el Pt está completamente reducido como Pt(0) (Wagner, 1989).

En el caso del Sn se analizan las líneas de la región $3d_{5/2}$, observándose que para el sistema PtSnOM0.5 la respuesta espectral muestra un pico que puede ser deconvolucionado en dos, uno a 484,5 eV correspondiente al Sn(0) y el otro a 486,4 eV es característico del Sn iónico (Sn(II,IV)) [Wagner, 1989; Rodriguez y colab., 1998-a,b]. En cambio, para el sistema bimetalico preparado por el método convencional (inorgánico, PtSnAIN0.5), el pico obtenido a 486.4 eV indica la presencia de Sn(II,IV) exclusivamente.

Los diagramas XPS se muestran en la **Figura 1**, para ambos sistemas bimetalicos PtSn. Si bien a partir de esta técnica y para estos contenidos en estaño, no se puede excluir totalmente la existencia de Sn(0) en el sistema PtSnAIN0.5, es aceptable suponer que la fase

activa así obtenida es de naturaleza diferente a la del catalizador PtSnAOM0.5, dónde se pone de manifiesto una importante presencia de Sn(0).

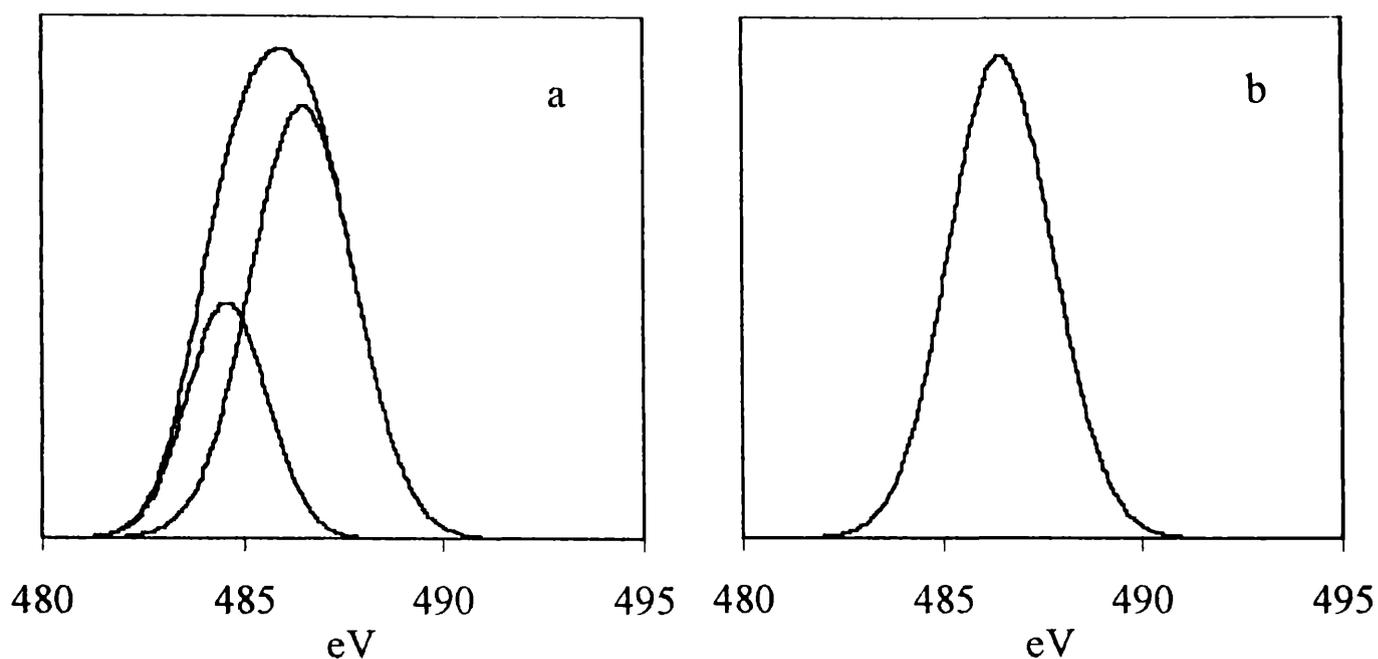


Figura 1.- Diagramas XPS de catalizadores PtSn. a) PtSnOM; b) PtSnIN

La **Tabla 3** resume los resultados de las energías de enlaces (BE) para Pt/ γ -Al₂O₃, PtSnAOM0.5 y PtSnAIN0.5. La adición de Sn causa una disminución en la energía de enlace del Pt 4 *d*_{5/2} lo que puede asociarse a un incremento en la densidad electrónica sobre el Pt debido a la presencia de Sn.

Tabla 3.- Energías de enlace en eV y relación Sn(0)/Sn^{TOTAL} determinadas por XPS, para los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃, PtSnAOM0.5 y PtSnAIN0.5.

Catalizador	Pt 4 <i>d</i> _{5/2}	Sn 3 <i>d</i> _{5/2}	Sn(0)/Sn ^{TOTAL}	Sn(0)/Pt
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	314,8	-	-	-
PtSnAOM0.5	313,6	484,5 486,4	0,34	0,17
PtSnAIN0.5	313,4	486,4	0	0

En la bibliografía, resultados XPS publicados sobre catalizadores bimetálicos PtSn preparados por vía inorgánica, son consistentes con los nuestros, dando cuenta de la aparición de Sn(0) sólo para relaciones atómicas Sn/Pt > 0,5 (Coloma y colab., 1996). Balakrishnan y Schwank sugieren que cuando el Sn es incorporado a la γ -Al₂O₃ a través de SnCl₂ se transforma casi completamente en aluminato (SnAl₂O₄) (Balakrishnan y Schwank, 1991). Estudios Mossbauer han demostrado que sobre sistemas PtSn/ γ -Al₂O₃, obtenidos a partir de SnCl₂ y H₂PtCl₆, coexisten especies Sn(II) y Sn(IV) con una importante fracción de Pt aislado (Bacaud y colab., 1981), lo que sería indicativo de una falta de especificidad en la etapa de preparación, a diferencia de lo que ocurre en nuestro caso cuando el Sn se agrega a partir de la reacción del SnBu₄ con el Pt/ γ -Al₂O₃.

El estado de oxidación del Sn y la posibilidad de formar aleaciones con el Pt metálico es un punto de controversia, dependiente del método de preparación utilizado. Nuestros resultados XPS claramente indican que cuando se utiliza la técnica QOMS/M, la formación de Sn(0) es favorecida con respecto al uso de técnicas convencionales. Tendencias similares se manifiestan en resultados publicados por otros autores cuando comparan, aplicando espectroscopía Mössbauer, catalizadores preparados por métodos convencionales con una serie de catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ preparados a partir de la técnica QOMS/M por reacción entre el Sn(C₂H₅)₄ y el Pt/ γ -Al₂O₃ (Vértes y colab., 1991). Los resultados obtenidos por estos autores, revelan que en los sistemas sintetizados vía metodología QOMS/M, las fases metálicas soportadas se presentan formando aleaciones superficiales PtSn_x, mientras que en los obtenidos a partir de sales inorgánicas el Sn se encuentra en su mayor parte como Sn iónico.

V.2.3.- Ensayos Catalíticos.

El comportamiento de los sistemas catalíticos preparados y caracterizados según se mostró en los puntos V.2.1 y V.2.2 fue analizado en la transformación de isobutano, con el fin de poner en evidencia la influencia de la adición de Sn sobre Pt/ γ -Al₂O₃, con respecto a la actividad, a la selectividad y a la estabilidad.

En la **Tabla 4** se presentan los valores de actividad, medida como velocidad de reacción r ($\text{mmol g}_{\text{Pt}}^{-1} \text{s}^{-1}$) y de selectividad, en porcentaje molar, ambos estimados luego de 4 h de reacción.

El catalizador monometálico $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el más activo, midiendo esta actividad como una velocidad global de consumo de isobutano; sin embargo, la selectividad a isobuteno es bastante baja, sólo del 53 % al cabo de 4 horas de reacción (por debajo del 40 % durante la primera hora).

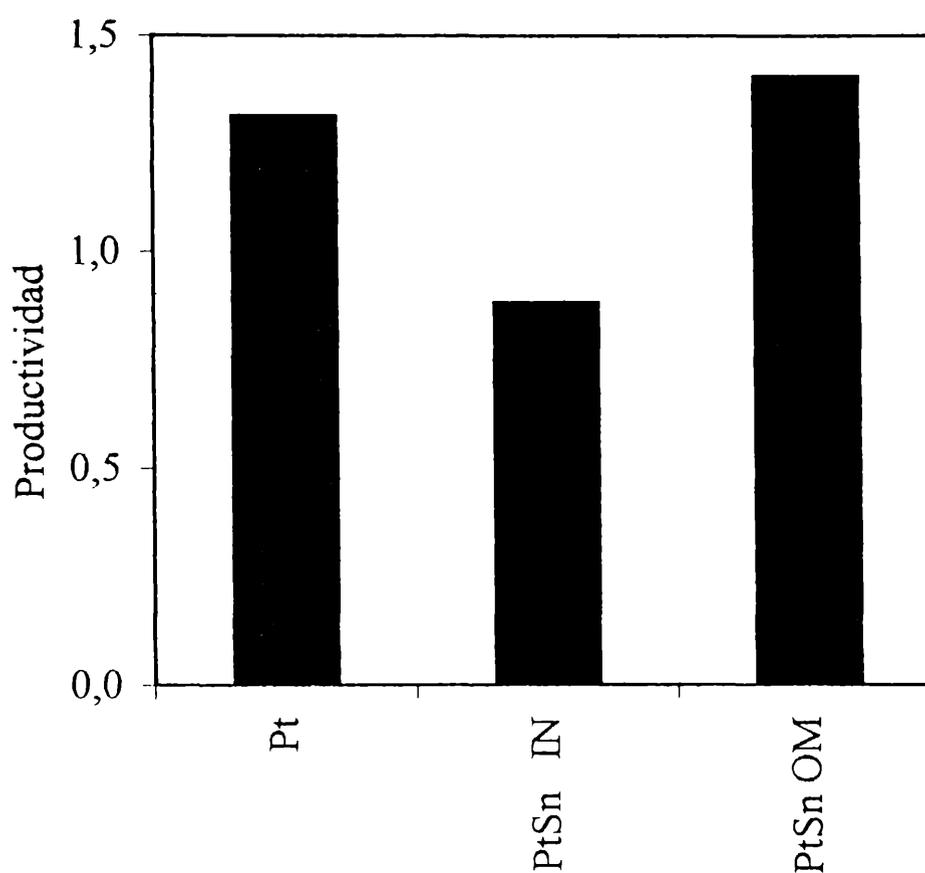
Los sistemas bimetálicos presentan valores de selectividad bastante por encima del monometálico, entre el 78 y el 88 %, para PtSnAOM y PtSnAIN , respectivamente. Este incremento se debe principalmente a una fuerte inhibición en las reacciones de craqueo, cuya selectividad pasa de 20 % para el monometálico a menos del 4 % para los bimetálicos. Las reacciones de isomerización esqueletal resultan también penalizadas por la presencia de Sn, aunque en este caso de manera menos marcada, principalmente para el PtSnAOM .

Tabla 4. Resultados de las performances catalíticas para deshidrogenación de isobutano. $P = 1 \text{ bar}$. $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$. $\text{H}_2/\text{isobutano} = 3$. $Q = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Masa de catalizador = 0,1 g. Tiempo = 4 h en reacción.

Catalizador	S_{craqueo} (%)	$S_{\text{isobuteno}}$ (%)	$S_{\text{isomerización}}$ (%)	r ($\text{mmol g}_{\text{Pt}}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	20	53	27	2,5
PtSnAOM0.5	3	78	19	1,8
PtSnAIN0.5	4	88	8	1,0

En lo que respecta a la actividad catalítica, la presencia de Sn afecta la velocidad de reacción de manera más importante en los catalizadores PtSnAIN que en los PtSnAOM . Si se toma como referencia a la velocidad de formación de isobuteno, no se observan diferencias importantes entre $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y PtSnAOM . En la **Figura 2** se muestra en un diagrama de barras la productividad expresada $\text{mmol}_{\text{isobuteno}} \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para los 3 sistemas catalíticos aquí analizados.

La fuerte inhibición en las reacciones de craqueo observada en catalizadores PtSn, se podría explicar por efectos geométricos en donde el Sn actuaría como destructor de *ensembles*, aislando átomos de Pt (Sinfelt, 1983; Garcia Cortes, 1992; Padró, 1996; Jablonski y colab., 1999). No deben descartarse modificaciones de naturaleza electrónica que tengan efecto sobre las propiedades catalíticas, tal como se muestra por XPS (ver energías de enlace del Pt para los sistemas mono y bimetálicos de la Tabla 3) y por resultados publicados en la literatura (Resasco y Haller, 1994; Hill y colab., 1998).



**Figura 2.- Productividad a isobuteno para catalizadores soportados sobre Al_2O_3 .
Temperatura 550 °C, $H_2/iC_4=3$. Productividad: $mmol_{isobuteno} gr_{Pt}^{-1} s^{-1}$**

A diferencia de los que ocurre con las reacciones de craqueo, que es una de las reacciones clásicamente conocidas como demandantes o sensibles a la estructura en el sentido de Boudart (sitios activos compuestos por varios átomos), la reacción de deshidrogenación de isobutano a isobuteno es una reacción no demandante (Boudart y Djega-Mariadassou, 1984). Por lo tanto, resulta poco afectada por el fenómeno de dilución, lo que conduce a efectos favorables en lo que concierne a la selectividad a isobuteno en el caso de sistemas PtSn soportados.

Las reacciones de isomerización son promovidas fundamentalmente por los sitios ácidos del soporte, siendo menor la contribución de la fase metálica. Siguiendo el ejemplo de trabajos publicados en la bibliografía (de Miguel y colab., 1995; Cortright y colab., 2000), se utiliza el dopaje con metales alcalinos o alcalinotérreos, como metodología para eliminar los centros ácidos del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este tema se desarrollará en el Capítulo VI.

Cuando el Sn se incorpora vía técnicas con relativamente baja especificidad, es altamente probable encontrar una buena parte del mismo sobre el soporte. De esta manera puede bloquear sitios ácidos, responsables principales de la promoción de las reacciones de isomerización. Esto explica la mayor penalización que sufren estas reacciones en presencia del catalizador PtSnAlN con respecto al catalizador PtSnAOM. Sin embargo, aún en el caso de los sistemas PtSnAlN, el porcentaje de productos de la isomerización es bastante elevado, próximo al 10 %.

Un aspecto fundamental en estos procesos catalíticos es la desactivación. En estos procesos, la desactivación puede ocurrir básicamente por dos fenómenos; debido a la formación de coque, promovida por los altos niveles térmicos y la presencia de hidrocarburos, y debido al sinterizado, también favorecido por las altas temperaturas. El mecanismo fundamental de la formación de coque es muy complejo, con participación de las fase metálica y los sitios ácidos del soporte (deshidrogenación con ruptura, condensación, oligomerización, etc.). La primera etapa de este mecanismo es la adsorción disociativa con ruptura de uniones C-H del hidrocarburo. Esta ruptura, extendida a varias uniones C-H y C-C, da lugar a la formación de especies precursoras de coque fuertemente insaturadas; por lo tanto, debe esperarse que haya una relación entre la promoción o inhibición de las reacciones de craqueo con las de formación de coque.

En las **Figuras 3 a, b y c**, se muestran curvas del coeficiente de actividad α (velocidad de reacción a un instante t dividida la velocidad de reacción inicial) en función del tiempo, para Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, PtSnAlN0.5 y PtSnAOM0.5. Del análisis de esta figura resulta evidente que la presencia de Sn genera un marcado incremento en la estabilidad del catalizador durante la etapa de reacción, mientras que el catalizador monometálico lleva a un valor de α de 0,6 al

cabo de 8 h, los sistemas bimetálicos conducen a valores de a mayores; 0,8 en el caso de PtSnAOM0.5.

Luego de 8 h de reacción en las condiciones de la **Figura 3**, los resultados TEM muestran un nivel de sinterizado que no es importante; el crecimiento en el tamaño promedio de partículas metálicas es casi nulo (aproximadamente 0,1-0,2 nm). Por tal razón, la desactivación observada debe asignarse al bloqueo de sitios activos por deposición de coque. Ensayos complementarios realizados por termogravimetría sobre el contenido de coque al final de la reacción dan cuenta de un 0,65 % para PtSnAOM0.5 0,85 % para PtSnAIN0.5 y 1,9 % para Pt/ γ -Al₂O₃, lo que está en concordancia con la interpretación previamente realizada.

La disminución en la velocidad de formación de coque en los sistemas modificados por Sn puede explicarse por la convergencia de efectos geométricos y electrónicos. Los efectos geométricos de dilución del metal de transición provocan, de la misma manera que para las reacciones de craqueo, una disminución en la capacidad de generar fases hidrocarbonadas fuertemente insaturadas, precursoras de coque. Los efectos electrónicos observados por XPS (aumento de la densidad electrónica del Pt en presencia de Sn) provocarían un aumento en la repulsión electrónica y con ello una disminución de la energía de adsorción de dichos precursores, lo que favorece la desorción de estos compuestos fuertemente insaturados.

Al final de la etapa de reacción se llevó a cabo un proceso de regeneración de la fase activa, a través de la eliminación de coque por combustión en flujo de aire a 550 °C.

Tal como se observa en las **Figuras 3-b** y **c**, en el caso del catalizador PtSnAOM0.5 es posible recuperar la actividad del catalizador fresco, mientras que para el sistema obtenido por vías convencionales se recupera la actividad al 90 % del valor inicial.

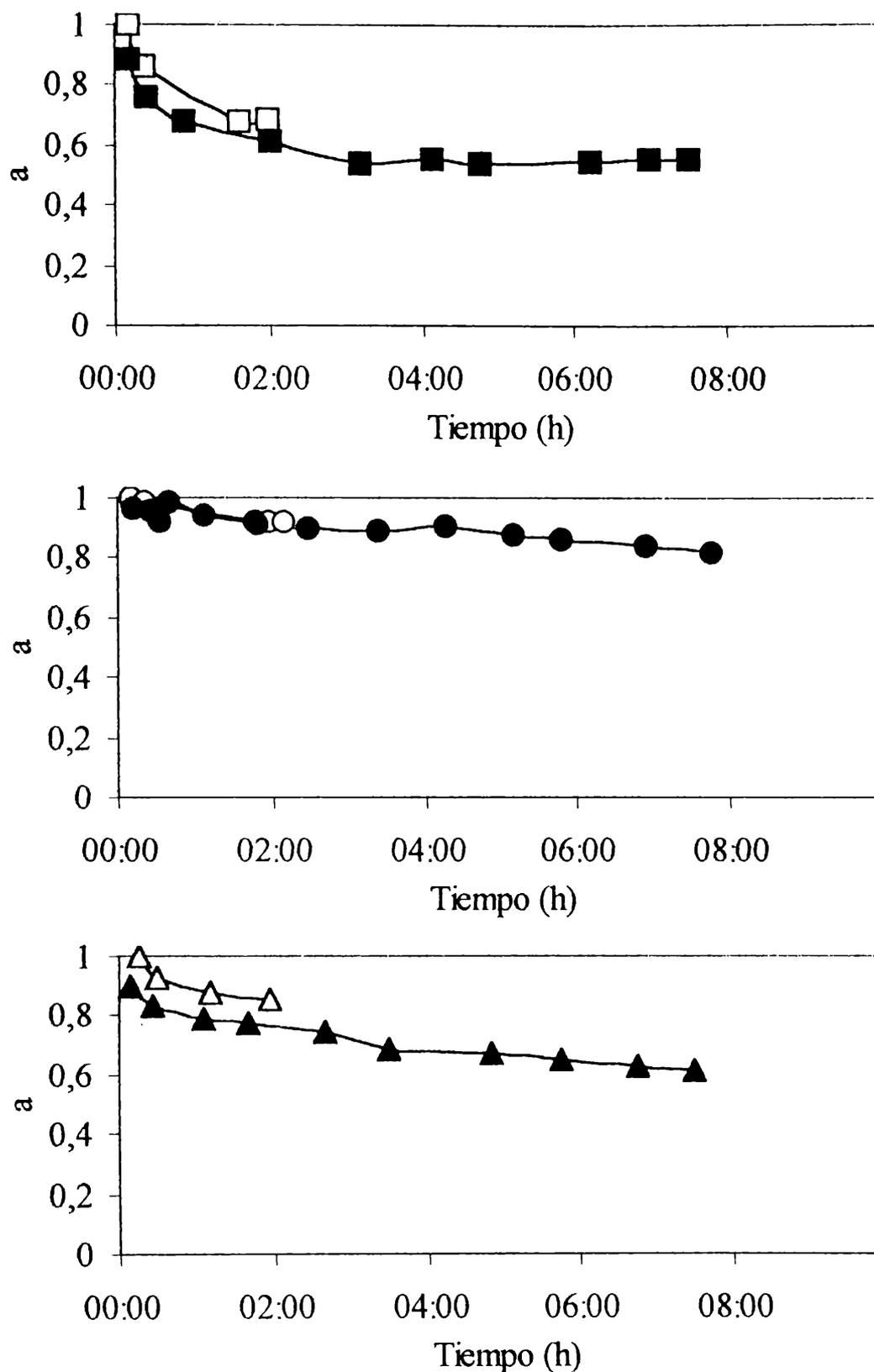


Figura 3.- Coeficiente de actividad en función del tiempo de reacción

Sup) Pt □ Fresco; ■ Reg. Med) PtSnOM ○ Fresco ● Reg. Inf) PtSnIN △ Fresco;
 ▲ Reg. T= 550 °C, H₂/iC₄=3

Estos resultados concuerdan con otros que se han publicado en la bibliografía, para sistemas PtSn/ γ -Al₂O₃ obtenidos por metodologías convencionales (Yining y colab., 1991; Resasco y Haller, 1994; Padró, 1996).

De esta primera parte del estudio surge que las modificaciones a Pt/ γ -Al₂O₃ provocadas por la presencia de Sn, conducen a una notable mejora en los niveles de selectividad a isobuteno y de estabilidad a lo largo de la reacción. También se pone de manifiesto que los sistemas bimetalicos obtenidos por técnicas de preparación controlada, conducen a una importante interacción entre Pt y Sn y a la posible formación de aleaciones tal como sugieren los niveles de Pt(0) y Sn(0) medidos por XPS. Estas fases, de naturaleza diferente a las que se obtienen por métodos convencionales (vía inorgánica), presentan mejores niveles de actividad deshidrogenante, de estabilidad y de regenerabilidad (ver **Figuras 2 y 3**). La estabilidad y regenerabilidad se discutirán en detalle en el Capítulo VII.

En lo que sigue de este capítulo, nos concentraremos en un estudio más profundo de las propiedades catalíticas de sistemas PtSn preparados por vía QOMS/M, soportados sobre γ -Al₂O₃ y SiO₂.

V.3.- SISTEMAS CATALÍTICOS PtSn/ γ -Al₂O₃ Y PtSn/SiO₂ PREPARADOS VIA QOMS/M.

V.3.1.- Preparación de catalizadores PtSn soportados a diferentes relaciones Sn/Pt.

Luego de la primer etapa donde para una dada relación Sn/Pt se compararon las performances de sistemas preparados vía inorgánica y vía QOMS/M, se llevó a cabo el estudio de la relación Sn/Pt, en catalizadores obtenidos a partir de la QOMS/M sobre γ -Al₂O₃ y SiO₂ como soportes.

En esta parte de este Capítulo se discute la preparación de sistemas catalíticos presentando diferentes relaciones Sn/Pt. Para estos sistemas se analizó el efecto de esta relación Sn/Pt sobre la actividad, selectividad y estabilidad durante la etapa de reacción, para una condición operativa utilizada como base en la deshidrogenación de isobutano, en función de la naturaleza de las fases activas determinadas en las etapas de caracterización.

Los diferentes sistemas catalíticos PtSn soportados sobre γ -Al₂O₃ a partir de la QOMS/M se obtuvieron de igual manera que la mencionada en el punto desarrollado anteriormente.

Los catalizadores PtSn/SiO₂ se prepararon usando una similar metodología a la utilizada para PtSn/ γ -Al₂O₃. El catalizador monometálico Pt/SiO₂ se obtuvo por intercambio catiónico entre el precursor cloruro de tetraaminplatino a pH = 10, de manera de obtener 1 % p/p de Pt en el sólido, y SiO₂ en solución amoniacal. Luego se filtró, lavó, secó, calcinó y redujo (ver Capítulo III). Una vez obtenido el sistema monometálico Pt/SiO₂ se procedió al agregado de estaño vía QOMS/M, a partir del precursor SnBu₄, a temperaturas entre 90 y 150 °C (reacción (1)) y en atmósfera de hidrógeno).

En el caso de la SiO₂ también se verificó previamente, como con la γ -Al₂O₃, que este soporte no interactúa con el SnBu₄. Los contenidos en Sn medidos al final de la etapa de preparación siempre estuvieron por debajo de 100 ppm (medido por absorción atómica), lo que está de acuerdo con referencias de la bibliografía (Ferretti y colab., 1995).

En una primera etapa, la reacción entre SnBu₄ y los catalizadores a base de Pt se estudió a 90 °C, en exceso de SnBu₄. En estas condiciones, se comprobó que cuando la concentración inicial de SnBu₄ es mayor que la que se fija a saturación, se arriba a un plateau que se ubica en Sn/Pt \cong 0,4-0,5, por encima del cual la reacción se detiene. Por medio de cromatografía gaseosa, resulta posible determinar, además de la masa de Sn fijada, la cantidad total de moles de butano eliminados por mol de SnBu₄ que reacciona (BuH/SnBu₄^{Reac}).

El estudio de la reacción entre el precursor organometálico y el catalizador monometálico también se hizo en función de la concentración de SnBu₄ y de la temperatura. En las experiencias realizadas a 120 y 150 °C se usó n-decano como solvente (punto de ebullición normal del n-decano = 172 °C), mientras que las que se llevaron a cabo a 90 °C se realizaron con n-heptano como solvente (punto de ebullición normal del n-heptano = 98 °C).

Tabla 5.- Concentración fijada de SnBu₄ y butanos desprendidos para distintas relaciones Sn/Pt (^a la reacción se realizó a 90 °C. ^b la reacción se realizó a 120 °C. ^c la reacción se realizó a 150 °C , nd no determinado).

Catalizador	Relación Sn/Pt	Concentración agregada de SnBu ₄ (mmol L ⁻¹)	Concentración fijada de SnBu ₄ (mmol L ⁻¹)	BuH/SnBu ₄ ^{Reac}
PtSnS0.006	0,006	0,014 ^a	0,014	nd
PtSnS0.06	0,06	0,14 ^a	0,14	3,9
PtSnS0.12	0,12	0,28 ^a	0,28	3,8
PtSnS0.25	0,25	0,47 ^a	0,47	4,0
PtSnS0.3	0,30	0,91 ^a	0,74	2,4
PtSnS0.4	0,40	1,83 ^a	1,05	2,1
PtSnS0.4	0,41	2,41 ^a	0,99	2,2
PtSnS0.4	0,39	0,91 ^b	0,91	3,6
PtSnS0.7	0,70	1,82 ^b	1,82	2,5
PtSnS0.8	0,79	3,60 ^b	2,00	1,7
PtSnS0.4	0,40	1,04 ^c	1,04	3,9
PtSnS0.7	0,71	1,82 ^c	1,82	2,4
PtSnS1.4	1,40	3,60 ^c	3,60	1,3
PtSnS1.3	1,31	7,32 ^c	3,36	1,2
PtSnA0.5	0,52 ^d	2,17 ^a	1,05	2,0
PtSnA0.05	0,05	0,14 ^a	nd	nd
PtSnA0.1	0,11	0,28 ^a	nd	nd
PtSnA0.4	0,40	2,41 ^a	nd	nd
PtSnA0.8	0,78	3,60 ^b	nd	nd
PtSnA1.6	1,55	7,32 ^c	nd	nd

Los resultados de las preparaciones realizadas se presentan en la **Tabla 5**. Debido a que en lo que sigue de este trabajo, el Sn se incorpora exclusivamente vía QOMS/M, no se continúa utilizando la denominación OM, reservándose la letra A y la letra S para identificar a la γ -Al₂O₃ y a la SiO₂, respectivamente.

Si se analizan los resultados en lo que concierne a la relación entre el número de moles de BuH generados y el número de moles de SnBu₄ que han reaccionado durante la etapa de preparación controlada, se puede constatar que para sistemas catalíticos a base Pt y para las relaciones Sn/Pt más pequeñas (rango aproximado entre 0 y 0,2), la reacción evoluciona con eliminación total de grupos butilo ($\text{BuH/SnBu}_4^{\text{Reac}} = 4$).

De esta manera, cuando la experiencia es llevada a cabo 90 °C, hay una remoción completa de los grupos butilo para relaciones Sn/Pt menores a 0,20. Para el plateau (Sn/Pt \cong 0,40-0,50) la cantidad $\text{BuH/SnBu}_4^{\text{Reac}}$ es cercana a 2, conduciendo a una fase organobimetalica soportada con una estequiometría global aproximada Pt(SnBu₂)_{0,4}/Soporte.

Para temperaturas mayores a 90 °C, por ejemplo 150 °C, la reacción procede con una remoción completa de grupos butilo como BuH, hasta una relación Sn/Pt cercana a 0,40, mientras que para el valor del plateau (Sn/Pt \cong 1,40-1,60) se observa la evolución de aproximadamente 1,3 butanos por Sn fijado (o SnBu₄ que ha reaccionado). Estos valores del *plateau* son similares para ambos sistemas soportados (γ -Al₂O₃ y SiO₂); las diferencias observadas (1,6 y 1,4; para γ -Al₂O₃ y SiO₂, respectivamente) deben adjudicarse a las diferencias en la accesibilidad entre Pt/ γ -Al₂O₃ y Pt/SiO₂. Esta afirmación se refuerza con los valores obtenidos en quimisorción de hidrógeno y en TEM que se presentan en el punto V.3.2, **Tabla 6**.

Durante el tratamiento posterior en hidrógeno entre 150 y 500 °C (reacción (2)), las fases organobimetalicas (Pt[SnBu_x]_y/Soporte) pierden todos los fragmentos orgánicos como n-butano (sólo a nivel de trazas se observan butenos) por hidrogenólisis de la unión Sn-C, lo que fue determinado en un ensayo complementario de activación en un equipo con GC-MS.

Estos resultados indican claramente que el material final es un catalizador bimetalico PtSn, con una fuerte interacción entre ambos metales, tal como sugiere la utilización de un

método de preparación controlada que se basa en la reacción química específica entre ambos precursores (Pt/Soporte y SnBu₄).

V.3.2.- Caracterización de catalizadores PtSn soportados a diferentes relaciones Sn/Pt.

Los catalizadores preparados fueron caracterizados por diferentes técnicas disponibles, tales como microscopía electrónica a transmisión (TEM), reducción a temperatura programada (TPR), adsorción de H₂, espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS, XANES) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

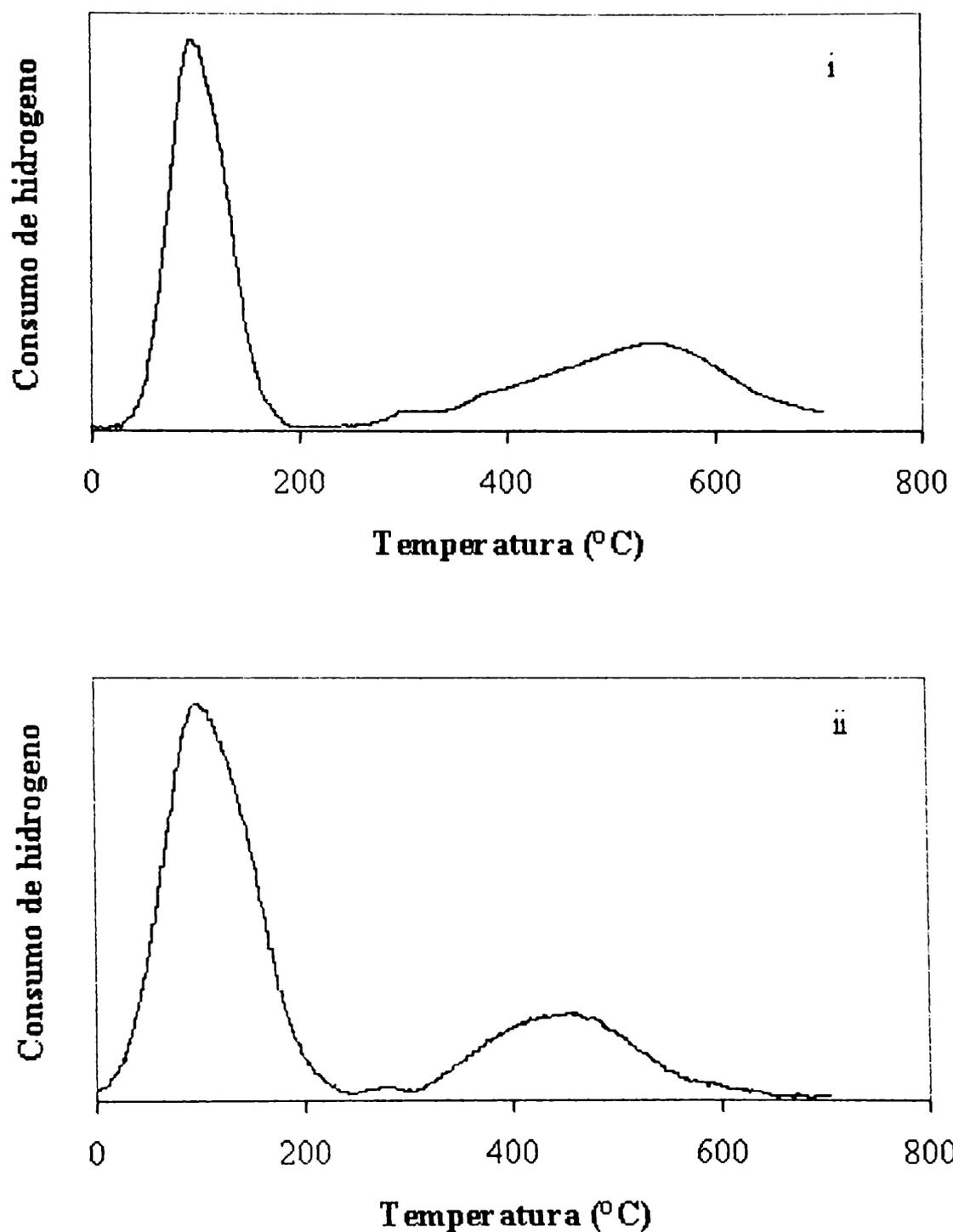
Reducción a temperatura programada

La técnica de TPR permite poner en evidencia diferentes fenómenos en catalizadores bimetalicos soportados: efecto de un metal sobre la reducción de otro, interacciones entre el/los metal/es y el soporte, interacciones entre componentes metálicos que pueden conducir a aleaciones y/o compuestos intermetálicos, etc..

En las **Figuras 4.a** y **b** se presentan diagramas típicos correspondientes a los ensayos TPR para catalizadores PtSnA1.6 y PtSnS0.7, Pt/SiO₂ y Pt/γ-Al₂O₃. En el caso de catalizadores soportados sobre SiO₂ el sistema monometálico exhibe dos picos que corresponden a dos zonas de consumo de H₂, una a baja temperatura (100 °C) asignado a especies de Pt con baja interacción con el soporte y el otro a alta temperatura (440 °C) correspondiente a especies con alta interacción con el soporte. En los catalizadores soportados sobre alúmina también presentan dos picos a temperaturas levemente menores, el pico de baja temperatura se presenta entre 75 °C y 100 °C y el de alta temperatura entre 360 °C y 380 °C.

Los sistemas modificados con Sn muestran un incremento en el área del pico de baja temperatura, el cual puede asignarse a la reducción de óxidos de platino y de una fracción de óxidos de Sn. En todos los casos la reducción de óxidos de estaño ocurre a temperaturas bastante inferiores a lo que se conoce en la bibliografía, donde para el SnO₂ se reportan valores superiores a 630 °C (Huges y McNicol, 1979). La selectividad de la reacción de preparación conduce a una estrecha relación entre átomos de Pt y de Sn; los átomos de Pt generan hidrógeno atómico por adsorción disociativa, siendo estos átomos de hidrógeno capaces de reducir una fracción del

óxido de estaño íntimamente relacionados con los metales de transición. De esta manera, la temperatura de reducción del Pt es la que controla el proceso de reducción global.



**Figura 4a. Diagramas de TPR para catalizadores soportados sobre SiO₂.
i) Pt/SiO₂; ii)PtSnS0.7**

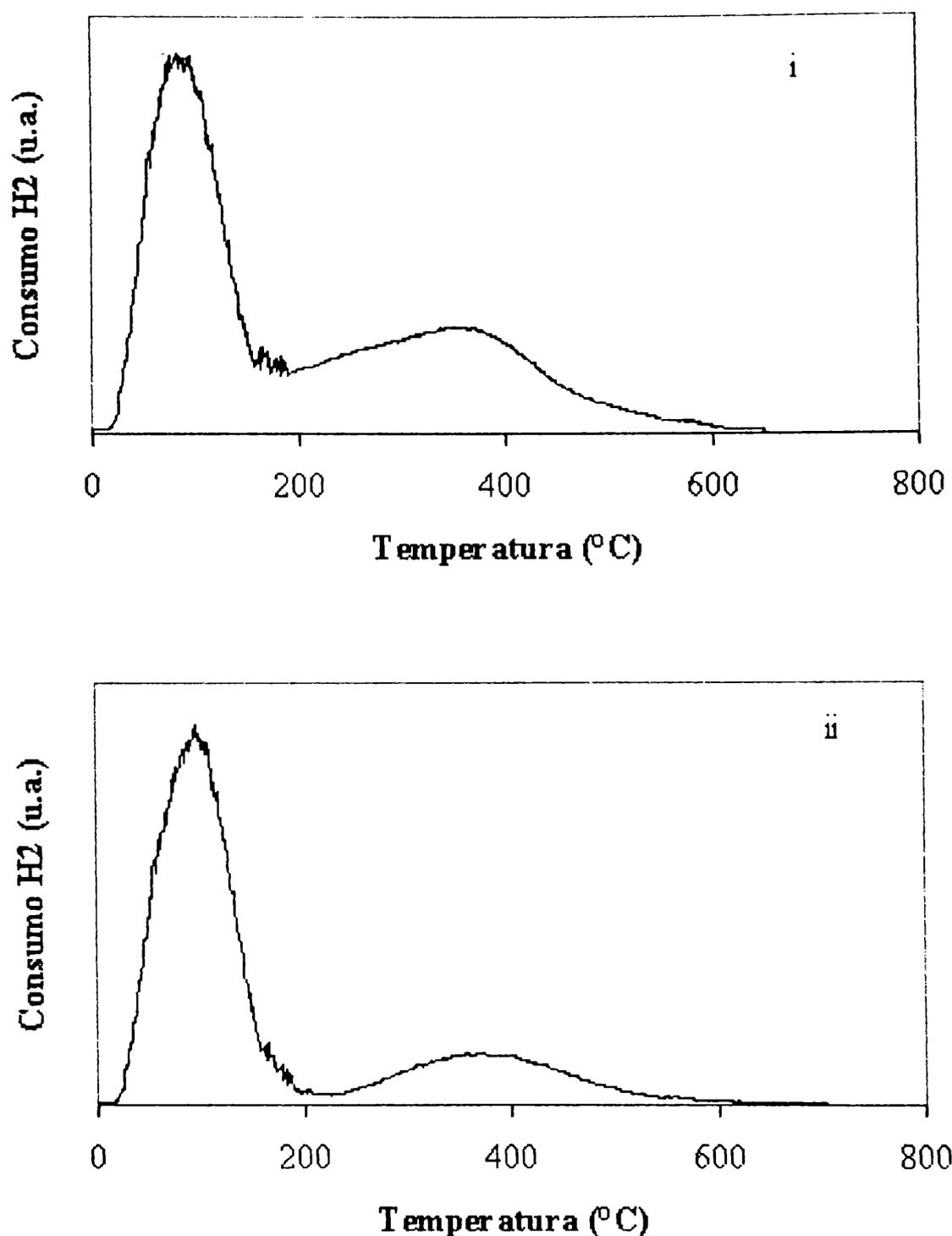


Figura 4b. Diagramas de TPR para catalizadores soportados sobre Al₂O₃
i) Pt/Al₂O₃; ii)PtSnAl1.6

Quimisorción de hidrógeno y TEM

La dispersión de los catalizadores preparados en el laboratorio fue estudiada por TEM y quimisorción de H₂. Las experiencias realizadas por TEM, a través de las fotos tomadas directamente de la pantalla utilizando la técnica de imagen de campo claro, permiten determinar los histogramas de distribución de tamaños de partícula y el diámetro medio de las

partículas a partir del segundo momento de la distribución (diámetro de la relación volúmen-área). Este segundo momento de la distribución es el más adecuado para relacionar los datos de las microfotografías TEM con los de la dispersión medida por quimisorción. La quimisorción de moléculas sonda (H_2 , CO; por ejemplo) es una técnica que proporciona información valiosa y complementaria a la TEM, sobre la caracterización fisicoquímica de fases metálicas soportadas.

En la **Figura 5** se presentan los histogramas de distribución de tamaños de partícula para un conjunto representativo de catalizadores bimetálicos PtSnS y PtSnA y sus correspondientes monometálicos Pt/SiO₂ y Pt/ γ -Al₂O₃; estos casos mostrados son representativos del conjunto de materiales estudiados en este trabajo de Tesis. En todos ellos los sólidos fueron sometidos a un tratamiento previo de reducción en hidrógeno. Tal como surge de estas figuras, los sistemas obtenidos presentan una estrecha distribución de tamaños de partículas, en donde se observa que para el catalizador bimetálico esta distribución sigue a la del correspondiente monometálico, con un suave incremento en el tamaño promedio de las partículas metálicas soportadas. Esta última observación está de acuerdo con la hipótesis que el Sn se deposita sobre el Pt o en su periferia. A partir de datos de bibliografía y de estimaciones geométricas sencillas, agregados de Pt entre 1,8 y 2,4 nm poseen entre 150 y 400 átomos, por lo que si se depositan entre 30 a 150 átomos de Sn selectivamente sobre el Pt (de acuerdo con Sn/Pt = 0,2-0,4), el incremento esperado con respecto al tamaño original es del orden de algunas décimas de nm (Van Hardeveld y Hartog, 1969).

En el mismo sentido, en la bibliografía se reportan resultados para RhSn/SiO₂ en donde el aumento en el tamaño promedio de partículas con respecto a Rh/SiO₂, está entre 0,4-0,6 nm (Candy y colab., 1988; Basset y colab., 1990; Ferretti y colab., 1991). En estos mismos trabajos, por aplicación de TEM de barrido con análisis elemental de nanoáreas (EDX), se verificó que las señales de fluorescencia X del Rh y del Sn estaban siempre asociadas, descartando toda posibilidad de existencia de fases monometálicas libres sobre el soporte.

En la quimisorción de hidrógeno, o moléculas sonda en general, sobre sistemas multimetálicos, los resultados obtenidos no siempre pueden emplearse para estimar la dispersión de la fase activa. Por ejemplo, en nuestro caso, el Sn no quimisorbe H_2 , mientras

que el Pt quimisorbe disociativamente hidrógeno de acuerdo a un coeficiente estequiométrico $H/Pt^s = 1$ (Bond, 1972). Esto significa que cada átomo de hidrógeno proveniente de la disociación molecular, se adsorbe sobre un átomo superficial del metal de transición soportado. Además, sobre la base de efectos de naturaleza geométrica y tratándose de aleaciones de metales con características disímiles como lo son Pt y el Sn, las modificaciones electrónicas, puestas de manifiesto en este estudio de caracterización, también pueden dar lugar a modificaciones en la estequiometría de la quimisorción.

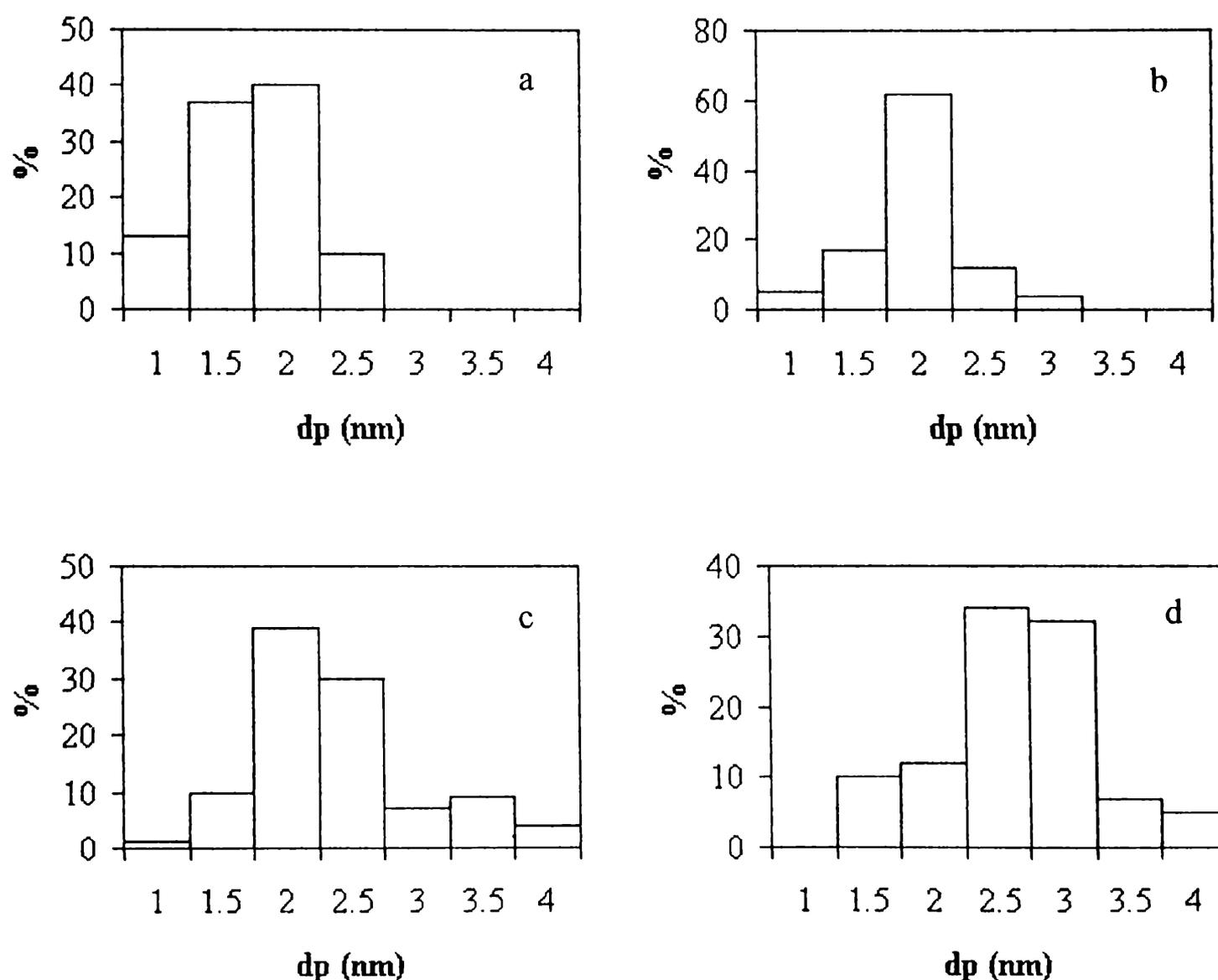


Figura 5. Histogramas de distribución de partículas para los catalizadores: a) Pt/ γ -Al₂O₃; b) PtSnA0.5; c) Pt/SiO₂ y d) PtSnS0.7.

Las experiencias realizadas en esta parte del trabajo, consistieron en el análisis de la adsorción volumétrica de H₂ a temperatura ambiente (método estático). El método de quimisorción utilizado fue el la doble isoterma, tal como se describe en el Capítulo 3.

Los datos obtenidos por quimisorción pueden compararse con los de TEM. En la **Tabla 6** se muestran los tamaños de partícula promedios determinados por TEM y los valores de H/Pt (quimisorción de hidrógeno), para los catalizadores bimetálicos y para los correspondientes monometálicos. Tal como se observa en esta tabla, en el caso de los sistemas monometálicos, los valores obtenidos son indicativos de una alta dispersión de la fase metálica; entre el 60 y el 70 % de acuerdo a las relaciones de H/Pt determinadas. A partir de las distribuciones TEM para sistemas bimetálicos, la dispersión estimada por la relación $D(\%) = [110/d(\text{nm})]$ estaría entre 40 y 50 % aproximadamente (Farrauto y Bartholomew, 1999). Sin embargo, a diferencia de lo que se mostró por TEM, en los sistemas bimetálicos se observa una fuerte disminución en la cantidad de hidrógeno quimisorbida a saturación. Esta caída en la quimisorción de hidrógeno, no se explica por la existencia de fenómenos de sinterizado, tal como se demuestra por TEM donde como consecuencia del agregado de Sn, el aumento en el tamaño medio de partículas es leve, en el orden del 5-20 %.

La disminución en la relación H/Pt tampoco se puede atribuir a un simple efecto geométrico de bloqueo de átomos de Pt por el Sn. En el caso del catalizador PtSnS0.06, teniendo en cuenta la dispersión del Pt, el Sn podría bloquear como máximo un 10 % de los átomos de Pt superficiales, lo que no resultaría suficiente para explicar una disminución en H/Pt de 0,64 a 0,27. La causa de este fenómeno debería interpretarse por la existencia simultánea de modificaciones de naturaleza electrónica y geométrica, las que serían responsables de un descenso de la energía de adsorción y de la destrucción de sitios adyacentes. Ambos efectos generan modificaciones concurrentes en la disociación de la molécula de H₂ (Volter y colab., 1981; Passos y colab., 1996). En trabajos previos realizados por el grupo del Profesor Dumesic, estudios microcalorimétricos han mostrado que la adición de Sn a catalizadores de Pt soportados en SiO₂ o zeolita, es responsable de un importante descenso en el calor de adsorción del H₂, que pasa de 92 a aproximadamente 63 kJ mol⁻¹ (Cortright y Dumesic, 1995).

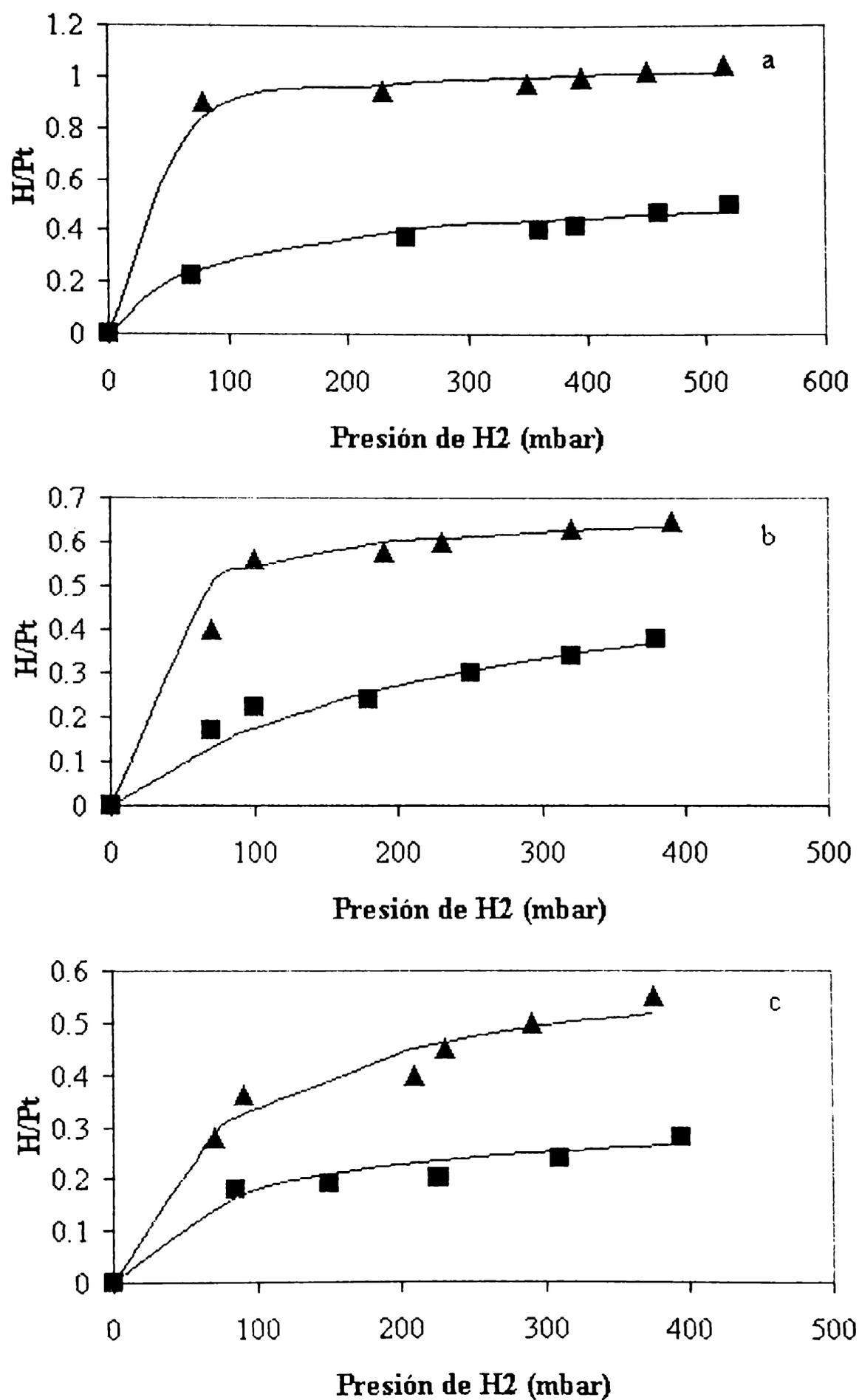


Figura 6. Isothermas de quimisorción de H₂ (▲) H/Pt total (■) H/Pt reversible:(a) Pt/SiO₂; (b) PtSn 0.06; (c) PtSn 0.7. T= 550 °C, H₂/iC₄=3

La adición de estaño produce un leve aumento en el tamaño medio de partículas, de sólo algunas décimas de nm (ver histogramas de la Figura 5) y una importante caída en la capacidad quimisorbtiva de hidrógeno para todos los sistemas bimetálicos. Dichos efectos se pueden interpretar como originados por un depósito específico del Sn sobre Pt. Por otra parte esto está en concordancia con lo que se observa durante la preparación, donde no existe depósito sobre los soportes libres de Pt, y con la TPR, donde se manifiesta una fuerte disminución en la temperatura de reducción de los óxidos de estaño.

Tabla 6.- Tamaños de partícula promedio determinados por TEM y relaciones Hidrógeno/Platino obtenidas por quimisorción para catalizadores mono y bimetálicos soportados sobre γ -Al₂O₃ y SiO₂. (nd no determinado, d^{TEM} en nm)

Catalizador	d^{TEM} a	H/Pt
Pt/SiO ₂	2,4	0,64
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	1,8	0,70
PtSnA0.4	2,0	nd
PtSnA0.5	2,0	0,20
PtSnA1.6	2,2	nd
PtSnS0.06	nd	0,27
PtSnS0.4	2,7	nd
PtSnS0.7	2,9	0,20

Adsorción de piridina

La acidez del soporte es muy importante en este tipo de procesos para el caso de la γ -Al₂O₃, debido a que las reacciones de isomerización son promovidas por sitios ácidos presentes en la misma. La selectividad a isobuteno resulta de esta manera penalizada por isomerización esqueletal. Los sitios ácidos del soporte también son capaces de promover reacciones de formación de coque, principalmente cuando se encuentran en íntimo contacto con la fase metálica, la cual es capaz de activar a la parafina, transformándola en compuestos insaturados que migran hacia la mencionada interface.

La adsorción de una base (piridina, amoníaco) y el análisis posterior por espectroscopia IR de las bandas de absorción, permite evaluar el nivel de acidez y la naturaleza de la misma (acidez Brønsted y Lewis). El nivel de acidez del soporte también puede ser cuantificado por una reacción test, por ejemplo la transformación del isopropanol, como veremos en el Capítulo VI. En esta parte del trabajo se estudió la adsorción de la piridina.

En todos los casos, luego del proceso de reducción, se agregaron 3 mbar de piridina en la celda de medida del equipo FTIR durante 5 minutos, evacuándose el sistema durante 1 hora a 120 °C. Es bien conocido que la piridina presenta bandas de absorción a alrededor de 1450, 1580 y 1615 cm^{-1} , atribuidas a la adsorción de esta base sobre sitios ácidos de Lewis; y bandas a alrededor de 1488, 1540 y 1639 cm^{-1} , atribuidas al ion piridinio formado por adsorción sobre sitios ácidos de Brønsted (Tretyakov, 1973; Rajadhyaksha, 1988).

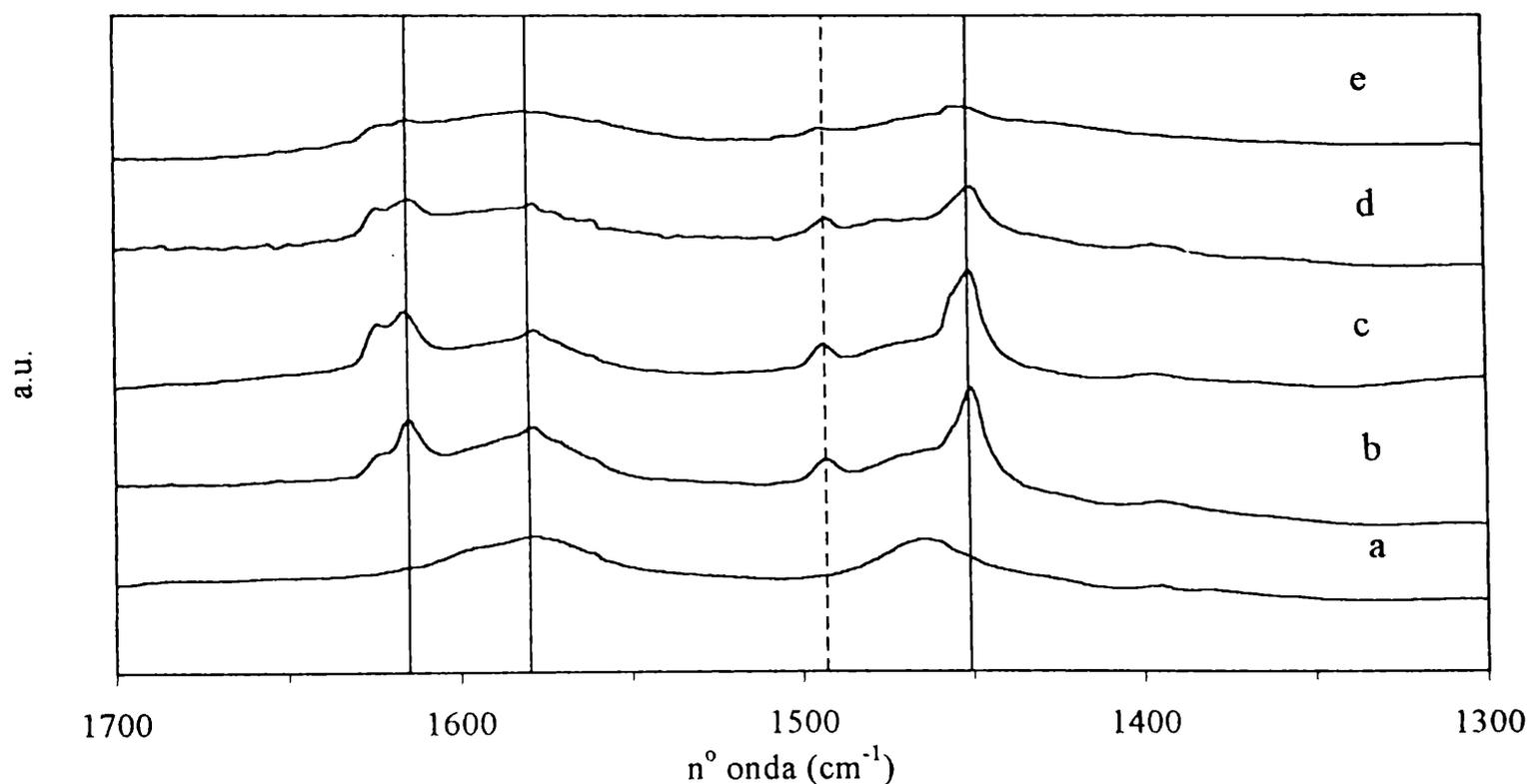


Figura 7. Espectros de FTIR de piridina adsorbida en catalizadores PtSn.

a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin piridina; b) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; c) Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; d) PtSnA0.4; e) PtSnA1.6

Los espectros obtenidos para Pt/ γ -Al₂O₃, PtSnA0.4 y PtSnA1.6, se presentan en la Figura 7. La curva *a* corresponde a γ -Al₂O₃ previo a la adición de piridina, incluyéndose como comparación. Las curvas *b* y *c* corresponden a la γ -Al₂O₃ y Pt/ γ -Al₂O₃, a las que se puso en contacto con la piridina. Estas curvas ponen en evidencia que el agregado de Pt no modifica apreciablemente ni la cantidad ni la distribución de sitios ácidos del soporte γ -Al₂O₃, observándose bandas a 1451, 1493, 1580 y 1615 cm⁻¹, indicativas de la existencia de sitios Lewis y Brønsted. Las curvas *d* (PtSnA 0.4) y *e* (PtSnA 1.6) muestran que el agregado de Sn afecta no tanto la distribución sino la cantidad total de sitios ácidos originalmente presentes en el soporte γ -Al₂O₃, siendo esta influencia más importante para el catalizador más concentrado en Sn.

Estos resultados muestran que, a pesar de que el SnBu₄ no reacciona directamente con el soporte haciéndolo específicamente con la fase metálica (Pt), al final del proceso de activación una vez eliminados todos los fragmentos orgánicos, una parte del Sn bloquea sitios ácidos de la γ -Al₂O₃. Esta interacción no permite, sin embargo, eliminar completamente la acidez del soporte tal como surge de la Figura 7, aún en el caso del catalizador más concentrado en Sn (PtSnA1.6). Por lo tanto para bloquear la totalidad de la acidez remanente del soporte hasta alcanzar su neutralidad, deben ser agregados “venenos básicos” específicos, por ejemplo metales alcalinos o alcalinotérreos, tal como se desarrolla en el Capítulo VI.

Caracterización superficial por XPS.

La espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) es una técnica espectroscópica muy adecuada para el estudio del estado de oxidación de metales e iones metálicos en superficies en general, y en superficies catalíticas en particular. En el caso del uso de la SiO₂ como soporte, a diferencia de lo que ocurre con γ -Al₂O₃, se eligió la línea del Pt *4f*_{7/2} porque no existe el solapamiento mencionado con la línea del Al *2p*.

Los catalizadores fueron siempre analizados luego de la etapa de reducción; sin embargo, como medida preventiva se llevó a cabo un pretratamiento *in situ* en hidrógeno a 400 °C durante 30 min, de manera tal de evitar cualquier proceso eventual de reoxidación.

Tabla 7.- Energías de enlaces en eV y relaciones Sn(0)/Sn^{TOTAL} y Sn(0)/Pt determinadas por XPS, para los catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃, Pt/SiO₂, PtSnA y PtSnS.

Catalizador	Pt 4 <i>d</i> _{5/2}	Pt 4 <i>f</i> _{7/2}	Sn 3 <i>d</i> _{5/2}	Sn(0)/Sn ^{TOTAL}	Sn(0)/Pt
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	314,8	--	--	--	--
Pt/SiO ₂	--	71,6	--	--	--
PtSnA0.4	313,6	--	486,8 483,6	0,42	0,17
PtSnA0.5	313,6	--	486,4 484,5	0,34	0,17
PtSnA1.6	314,0	--	487,2 483,6	0,20	0,32
PtSnS0.12	--	70,9	486,5 484,4	0,75	0,08
PtSnS0.25	--	71,0	486,5 484,4	0,70	0,18
PtSnS0.4	--	70,9	487,0 485,0	0,67	0,28
PtSnS0.7	--	70,6	487,1 484,6	0,64	0,45

En las **Figuras 8 y 9** se presentan ejemplos del tipo de espectros que surgen del análisis de catalizadores bimetálicos, en la región de energías de enlace correspondientes al Sn 3*d*_{5/2}. Los valores de las energías de enlace del Pt 4*f*_{7/2} (para soporte SiO₂), Pt 4*d*_{5/2} (para soporte γ -Al₂O₃) y Sn 3*d*_{5/2} para la serie de catalizadores PtSnA y PtSnS son reportados en la **Tabla 7**, referenciados a la energía de enlace del C 1*s* de 284,6 eV para los sistemas soportados sobre SiO₂ y a la energía de enlace del Al 2*p* para los sistemas soportados sobre γ -Al₂O₃. En la **Tabla 7** se puede ver que para el Pt, los valores de energías de enlace se encuentran alrededor de 71 y 314 eV, tanto en sistemas monometálicos como en los bimetálicos, soportados sobre SiO₂ y γ -Al₂O₃, respectivamente. Estos resultados indican que el Pt se encuentra en todos los

catalizadores en estado metálico (Pt(0)), por lo que se considera que se encuentra completamente reducido.

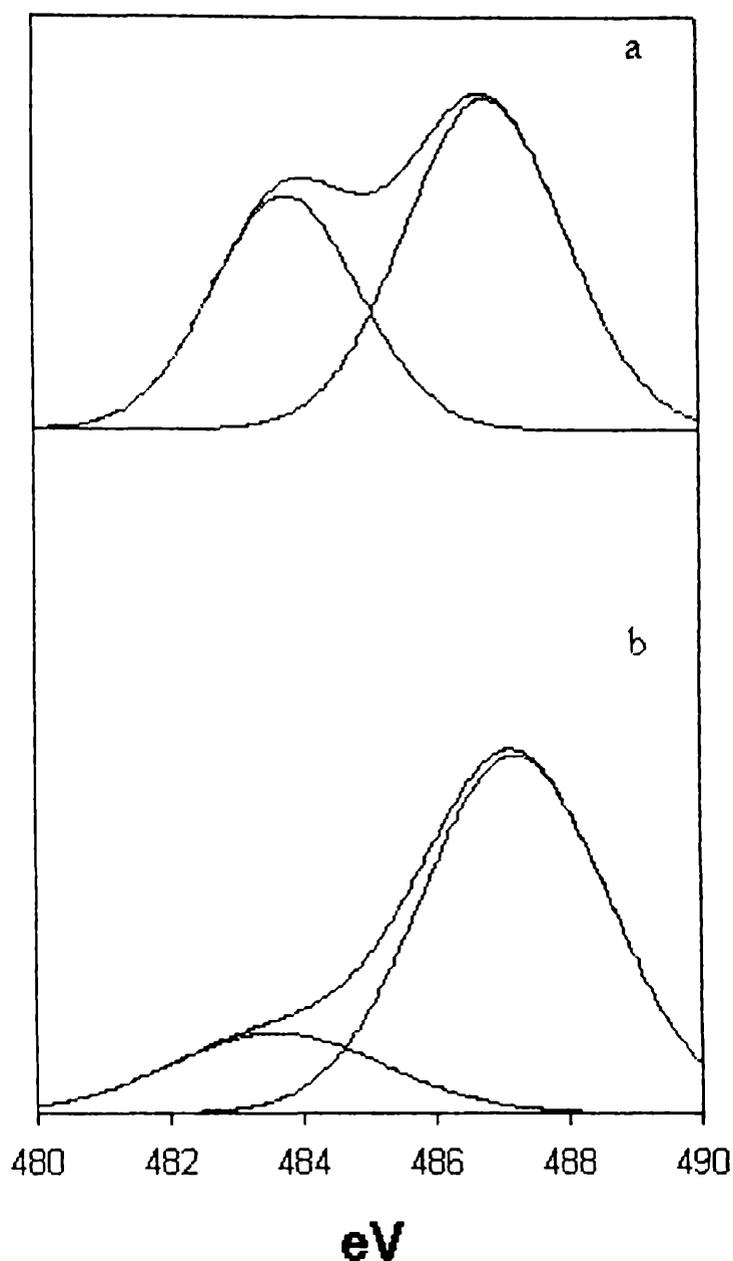


Figura 8. Espectros XPS del nivel Sn 3d_{5/2} para catalizadores bimetalicos: PtSn/ γ -Al₂O₃, a) PtSnA0.4, b) PtSnA1.6

En el caso de los sistemas bimetalicos soportados sobre SiO₂ o γ -Al₂O₃, se pone de manifiesto una disminuci3n de la energa de enlace para el pico correspondiente al Pt; esta disminuci3n es del orden de 1 eV. Este efecto es provocado por la adici3n de Sn, y debe asociarse a la existencia de modificaciones de naturaleza electr3nica sobre el Pt, lo que en principio puede interpretarse como un incremento en la densidad electr3nica sobre del metal de transici3n.

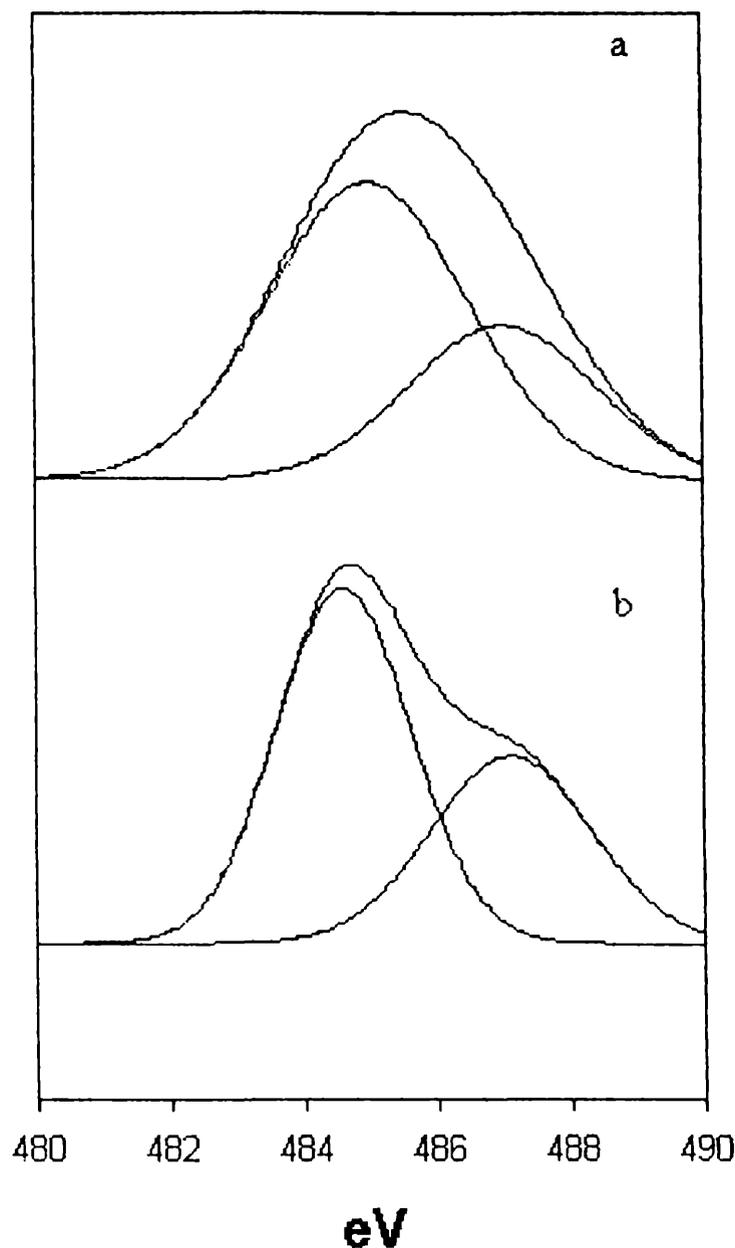


Figure 9. Espectros XPS del nivel Sn $3d_{5/2}$ para catalizadores bimetalicos: PtSn/SiO₂ catalysts, a) PtSnS0.4 and b) PtSnS0.7.

Estas modificaciones electrónicas generadas por el Sn sobre el metal de base Pt, están de acuerdo con los resultados publicados en bibliografía sobre catalizadores PtSn/SiO₂ (Stagg y colab., 1997). Estudios llevados a cabo por Shen y colab., aplicando cálculos cuánticos empleando teorías de funcionales de densidad (DFT) para *clusters* Pt₁₉ y Pt₁₆Sn₃ indican que el estaño dona electrones a los niveles *6sp* y *5d* del platino (Shen y colab., 1999).

Rodríguez y colab. investigaron superficies de aleaciones PtSn usando fotoemisión de alta resolución (radiación sincrotrón) y cálculos autoconsistentes *ab-initio* concluyendo que las uniones Pt-Sn involucran transferencia de carga Sn ($5s,5p$) \rightarrow Pt ($6s,6p$) junto con una rehibridización Pt ($5d$) \rightarrow Pt ($6s,6p$) (Rodríguez y colab., 1998 a,b). En el mismo sentido, en un estudio previo sobre catalizadores PtSn/SiO₂ llevado a cabo por XANES Pt-L_{2,3}, la existencia de efectos electrónicos también fue explicada por medio de un proceso de rehibridización $d \rightarrow sp$ teniendo lugar en pequeños nanoclusters tridimensionales PtSn lo que lleva a un incremento en el número huecos de Pt 5d (Ramallo López y colab., 2003).

En lo que respecta al estado de oxidación del Sn, nuestros resultados XPS muestran la existencia de una región que puede deconvolucionarse en dos picos cuyas energías de enlace están a alrededor de 484 y 487 eV (ver **Figuras 8 y 9**), correspondientes a Sn(0) y a Sn(II,IV), respectivamente. En la **Tabla 7** se especifican estos valores para cada uno de los sistemas bimetalicos analizados y las relaciones Sn(0)/Sn^{TOTAL} y Sn(0)/Pt.

La reacción entre el SnBu₄ y el platino soportado es específica (no hay reacción importante entre el SnBu₄ y la SiO₂ o la γ -Al₂O₃) y es completa la eliminación de los fragmentos orgánicos, provenientes del precursor organometálico. Teniendo en cuenta este hecho, debería esperarse que la totalidad del Sn se encontrara en estado metálico. Sin embargo, tanto para los catalizadores PtSnA como para los catalizadores PtSnS, resulta evidente que una fracción del Sn se encuentra en estado iónico. En este caso, XPS demuestra la existencia de estaño iónico, cuyo origen puede ser asignado a la migración de una parte del estaño, inicialmente depositado sobre el platino (vía reacción entre SnBu₄ y Pt), a la interfase platino-soporte, donde puede formar aluminato o silicato, tal como ha sido observado, por resonancia magnética nuclear (NMR) por ejemplo para RhSn/SiO₂ (Ferretti y colab., 1995).

La relación Sn(0)/Sn^{TOTAL} es menor para los catalizadores soportados sobre alúmina que para los soportados sobre sílice (Tabla 7). En los sistemas soportados sobre sílice el porcentaje de Sn(0) está alrededor de 60-70 %, independientemente de la concentración de Sn en la muestra, mientras que para los catalizadores soportados sobre alúmina este porcentaje es menor al 40 %. En este último caso el porcentaje de Sn(0) disminuye con el incremento en la

relación global Sn/Pt, lo que causa que para PtSnA1.6, la relación Sn(0)/Pt no exceda el valor de 0.35.

La presencia de Sn en estado metálico, interactuando con Pt, sugiere la posibilidad de formar aleaciones, tal como es conocido para sistemas PtSn. En la bibliografía se reporta la existencia de diferentes tipos de aleaciones PtSn: Pt₃Sn, PtSn, Pt₂Sn₃, PtSn₂, PtSn₄ (Hanson y Anderko, 1958; Massalskii, 1986). A partir de los resultados XPS, en base a que globalmente se puede llegar a aproximadamente 0,3-0,45 átomos de Sn(0) por átomo de Pt, las probables aleaciones PtSn deberían ser las de menor contenido en Sn, por ejemplo Pt₃Sn. En el párrafo siguiente se estudia más profundamente este tema con el auxilio de EXAFS.

En su conjunto estos resultados confirman los obtenidos vía estudios FTIR realizados con piridina sobre PtSnA, los que sugieren que los sitios ácidos del soporte (γ -Al₂O₃) se encuentran bloqueados parcialmente por el Sn. Resulta evidente, a partir de lo que ya hemos discutido en este trabajo y otros de la bibliografía (Ferretti y colab., 1995), que el SnBu₄ no se fija sobre la SiO₂ ni sobre la γ -Al₂O₃. El mecanismo por el que el Sn (en estado iónico) interactúa con el soporte puede ser explicado de la siguiente manera: el SnBu₄ reacciona con el Pt en presencia de hidrógeno, dando lugar a la formación de especies SnBu_x que migran a la interface metal-soporte, fijándose sobre sitios ácidos próximos a la interface, tal como lo proponen Merlen y colab. en un trabajo sobre PtSn/ γ -Al₂O₃ preparados a partir de SnBu₄ y Pt/ γ -Al₂O₃ (Merlen y colab., 1996). Este mecanismo (tipo *spill over*) se ve favorecido sobre la γ -Al₂O₃ con respecto a la SiO₂, dado que esta última es levemente ácida (casi neutra). A partir de esta interpretación, se propone que durante la activación en hidrógeno a altas temperaturas (150-500 °C), la fase organobimetálica soportada se convierte en bimetálica libre de fragmentos orgánicos, en interacción con Sn iónico en la interfase metal-soporte (o próximo a ella).

La cantidad total de Sn fijada a saturación y la concentración de Sn iónico observada es siempre mayor sobre γ -Al₂O₃ que sobre SiO₂. Este comportamiento puede estar seguramente relacionado a la mayor actividad superficial de la alúmina comparada con la de la sílice, lo cual resultaría una condición más favorable a la formación de los compuestos tipo aluminatos

referidos previamente. La mayor dispersión original de los catalizadores PtA, favorece la reacción entre SnBu₄ y el Pt (de ahí la obtención de relaciones Sn/Pt algo mayores para γ -Al₂O₃), así como la promoción de compuestos entre el soporte y el estaño, debido al desarrollo de una más elevada interface platino-soporte.

Caracterización por EXAFS

Los espectros XP mostrados dan cuenta de la presencia de platino en estado completamente metálico y de una fracción importante de estaño metálico (principalmente en los sistemas soportados sobre SiO₂). La espectroscopía EXAF es en la actualidad una de las herramientas más potentes para caracterizaciones locales de sistemas del tipo nanopartículas soportadas [Alexeev y Gates, 2000; Bazin, 2002).

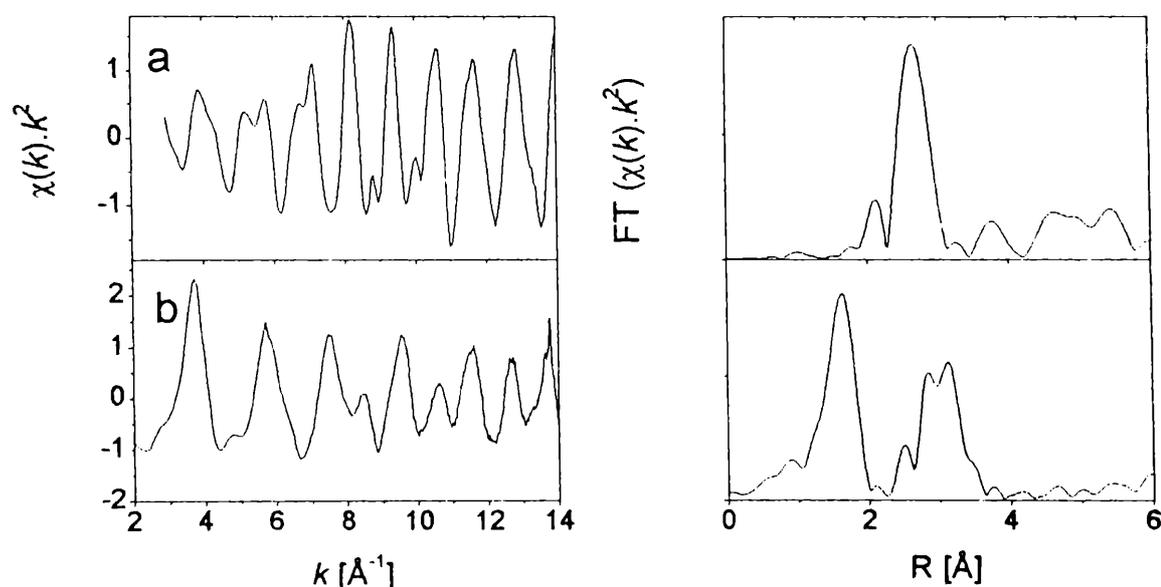


Figura 10.- Columna izquierda: Funciones EXAFS en el borde L₃ del Pt, pesadas en k^2 de catalizadores. Columna derecha: las transformadas de Fourier correspondientes pesadas en k^2 . a) lámina de Pt y b) PtO₂ usadas como referencia.

EXAFS es particularmente útil y prácticamente único para investigar los alrededores de partículas extremadamente pequeñas. En muchos casos la información puede ser obtenida *in situ* durante las diferentes etapas de preparación, activación y reacción, cuando el catalizador

resulta inaccesible para la mayor parte de técnicas de análisis de nanopartículas soportadas. En nuestro caso las medidas experimentales fueron hechas a presión atmosférica, en presencia de hidrógeno, sobre las muestras frescas reducidas. EXAFS da información sobre los alrededores del átomo absorbente. En particular en el caso del Pt, el análisis de la absorción L_3 proporciona información sobre la naturaleza, número y distancia de los vecinos al átomo de Pt.

PtSnA0.4, PtSnA1.6 y PtSnS0.7 fueron estudiados por EXAFS con el objeto de determinar la estructura local alrededor de átomos de platino. La **Figura 10** muestra las funciones ponderadas EXAFS L_3 -borde k^2 - (izquierda) y sus correspondientes k^2 transformadas de Fourier ponderadas (derecha) para PtO_2 y Pt masivo usados como referencia.

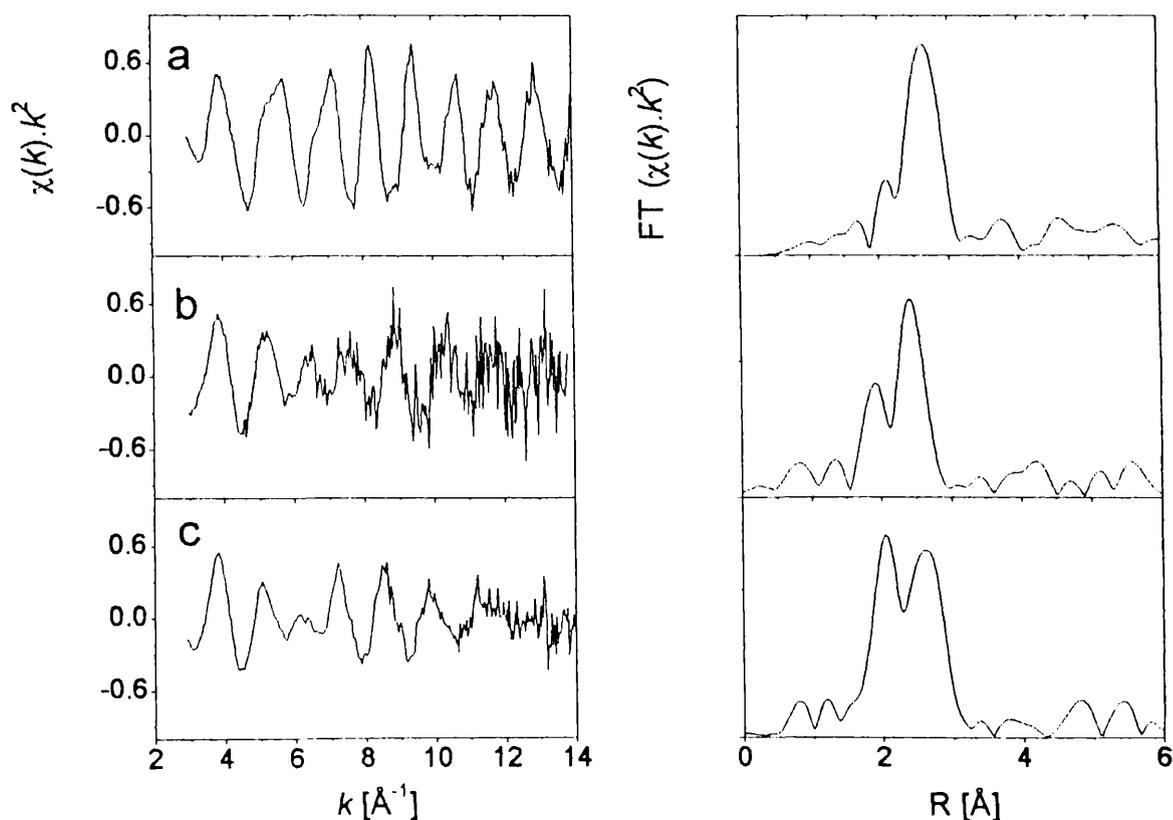


Figura 11.- Columna izquierda: Funciones EXAFS en el borde L_3 del Pt, pesadas en k^2 de catalizadores. Columna derecha: las transformadas de Fourier correspondientes pesadas en k^2 . a) PtSnA0.4, b) PtSnA1.6 y c) PtSnS0.7.

La **Figura 11** muestra los espectros EXAFS del Pt-L₃ para los catalizadores PtSnA0.4, PtSnA1.6 y PtSnS0.7. De la Transformada de Fourier puede verse que no hay picos en la posición correspondiente a la capa Pt-O en ninguna de las muestras, indicando que no hay átomos de oxígeno en la primera esfera de coordinación de Pt en los sistemas catalíticos. Esto confirma que la reducción del Pt es completa para todas las muestras, en todo un acuerdo con los resultados XPS.

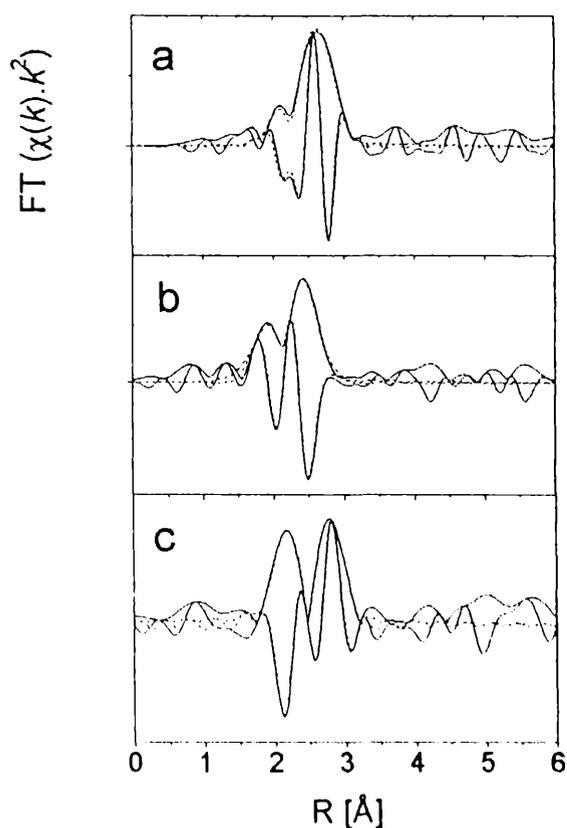


Figure 12.- Amplitud y parte imaginaria (lineas continuas) de las funciones EXAFS en el borde L₃ del Pt, pesadas en k^2 a) PtSnA0.4, b) PtSnA1.6 y c) PtSnS0.7.

En la **Figura 11** se observan importantes diferencias entre los dos sistemas soportados sobre γ -Al₂O₃. El catalizador PtSnA0.4 presenta un espectro similar al de Pt puro con un pico a 2,6 Å en la Transformada de Fourier (sin corrección de fase) mostrando que el Pt está completamente reducido formando *clusters* metálicos, sin que se observe presente otra fase Pt. El diagrama EXAFS del sistema PtSnA1.6 muestra diferencias con respecto al Pt puro; 2

picos son claramente vistos en la Transformada de Fourier a 2,0 y 2,5 Å (sin corrección de fase), lo que es indicativo de que dos tipos de átomos dispersados están presentes en la primera esfera de coordinación de átomos de Pt. Similares resultados a los de PtSnA1.6 son observados para PtSnS0.7.

Tal como se muestra en la **Figura 11**, la única diferencia entre PtSnS0.7 y PtSnA1.6 es la altura de los picos, lo que indica algunas diferencias en los números de coordinación promedio para las dos centros dispersores alrededor del Pt.

Para realizar un estudio cuantitativo de estos datos, los picos principales de cada transformada fueron analizados por un procedimiento estándar de ajuste (Koningsberger y Prins, 1988). De esta manera, fueron obtenidos la distancia R , el número de coordinación N y el factor Debye Waller para cada esfera. Dos esferas se usaron para el ajuste de todas las muestras, una correspondiente a la coordinación Pt-Sn y la otra a la coordinación Pt-Pt. Las funciones cambio de fase y amplitud para las esferas Pt-Pt y Pt-Sn fueron calculadas usando el programa FEFF (Zabinsky y colab., 1995) y la estructura de la aleación PtSn según referencias (Harris y colab., 1968).

Tabla 8.- Resultados del análisis de los espectros de EXAFS. N representa el número de coordinación promedio para la esfera de coordinación, R la distancia interatómica y σ^2 el factor Debye-Waller.

Catalizador	Coordinación Pt-Sn			Coordinación Pt-Pt		
	N	R [Å]	σ^2 [Å ²]	N	R [Å]	σ^2 [Å ²]
PtSnA0.4 (Fresco)	-	-	-	9,0(5)	2,74(2)	$7,1 \cdot 10^{-3}$ (5)
PtSnA1.6 (Fresco)	2,7(3)	2,59(2)	$7,2 \cdot 10^{-3}$ (5)	1,4(3)	2,59(2)	$7,7 \cdot 10^{-3}$ (5)
PtSnS0.7 (Fresco)	2,7(3)	2,68(1)	$5,5 \cdot 10^{-3}$ (5)	1,8(2)	2,71(1)	$3,8 \cdot 10^{-3}$ (5)

La **Figura 12** muestra los ajustes de los datos experimentales realizados en el espacio- R . La **Tabla 8** es una presentación del análisis de resultados EXAFS realizados sobre las Transformadas de Fourier en el rango $k = 1,6 - 3,0$ Å. Se observa que para el catalizador

PtSnA0.4 (con $\text{Sn/Pt} = 0,4$ y $\text{Sn(0)/Pt} = 0,16$) sólo una esfera de átomos de Pt fue necesaria para ajustar los datos experimentales con un número de coordinación promedio de 9. En el caso de los catalizadores con contenidos en estaño más altos (PtSnA1.6 y PtSnS0.7; $\text{Sn(0)/Pt} = 0,35$ and $0,46$, respectivamente) 2 esferas de coordinación fueron encontradas alrededor de los átomos de Pt. Una de estas esferas corresponde a átomos de Sn y la otra esfera a átomos de Pt. La presencia de la esfera de coordinación Pt-Sn es una evidencia de la existencia de aleaciones PtSn en los catalizadores bimetálicos soportados. La coordinación Pt-Pt puede producirse por la misma aleación PtSn o por pequeños *clusters* de Pt no aleado al Sn.

Los perfiles EXAFS para las muestras PtSnA0.4 y PtSnA1.6 exhiben algunas diferencias (**Figura 11**). El catalizador con menor contenido en estaño (PtSnA0.4) tiene un espectro similar al del Pt puro, presentando una disminución en el número de coordinación promedio con respecto al Pt masivo, lo que indica el pequeño tamaño de los *clusters* metálicos. Cuando las pequeñas partículas son analizadas por EXAFS, el número de coordinación promedio ajustado del espectro es menor que en el metal masivo, debido a la elevada proporción de átomos en la superficie. Un modelo simple puede ser usado para estimar la medida de estos pequeños *clusters* suponiendo forma esférica, lo que se representa en la **Figura 13** que muestra el número de coordinación promedio de *clusters* ideales esféricos de Pt como una función del radio de dicho *cluster*. Se puede ver que el número de coordinación promedio incrementa rápidamente para pequeñas partículas y aproxima asintóticamente al valor del metal masivo puro. De esta curva, surge que el tamaño del *cluster* en nuestra muestra puede estimarse usando el número de coordinación ajustado. El radio del *cluster* así obtenido se encuentra entre 8 y 10 Å.

Para los catalizadores PtSnA1.6 y PtSnS0.7 dos esferas de coordinación fueron encontradas alrededor de los átomos de Pt. Una esfera corresponde a átomos de Sn y la otra a átomos de Pt, siendo la presencia de la esfera de coordinación Pt-Sn una evidencia de la existencia de aleaciones PtSn en los catalizadores bimetálicos soportados. La coordinación Pt-Pt puede ser generada por la misma aleación PtSn o por pequeños grupos de átomos de Pt no aleados al Sn. La información que surge de los ajustes EXAFS permite conocer las

características estructurales de las fases bimetalicas compuestas por átomos de Pt y Sn constituyentes del catalizador. Como ya ha sido reportado PtSn y Pt₃Sn son las aleaciones más abundantes en los sistemas bimetalicos Pt-Sn (Meitzner y colab., 1988); por este motivo nosotros consideramos estas 2 aleaciones en nuestros análisis. Para Pt₃Sn, los átomos de Pt tienen 12 primeros vecinos Pt y 4 primeros vecinos Sn a una distancia de 2,828 Å (Ellner, 1981). Si la estructura presente en el catalizador correspondiera a la aleación Pt₃Sn deberíamos esperar una relación entre átomos de Pt y Sn en la primera esfera de coordinación de 3 a 1. Esto no es claramente nuestro caso a partir de lo que surge de estos ajustes. Además, las distancias no son iguales para los 2 tipos de átomos como ocurre en la aleación. Por lo tanto no deberíamos esperar que nuestras partículas bimetalicas soportadas sobre γ -Al₂O₃ y sobre SiO₂ pertenecieran a este tipo de aleación. En cambio, en la aleación PtSn, el Pt tiene 2 átomos de Pt a 2,72 Å y 6 átomos de Sn a 2,73 Å. En este caso deberíamos esperar un número de coordinación promedio para Pt y Sn de 1:3. Esto se acerca a la relación que hemos encontrado en nuestros ajustes. Sin embargo, las distancias para cada esfera de coordinación están invertidas. Esto es, los átomos de Sn están más cerca que los átomos de Pt en nuestras muestras, al contrario de lo que ocurre en la aleación, aunque las diferencias son pequeñas.

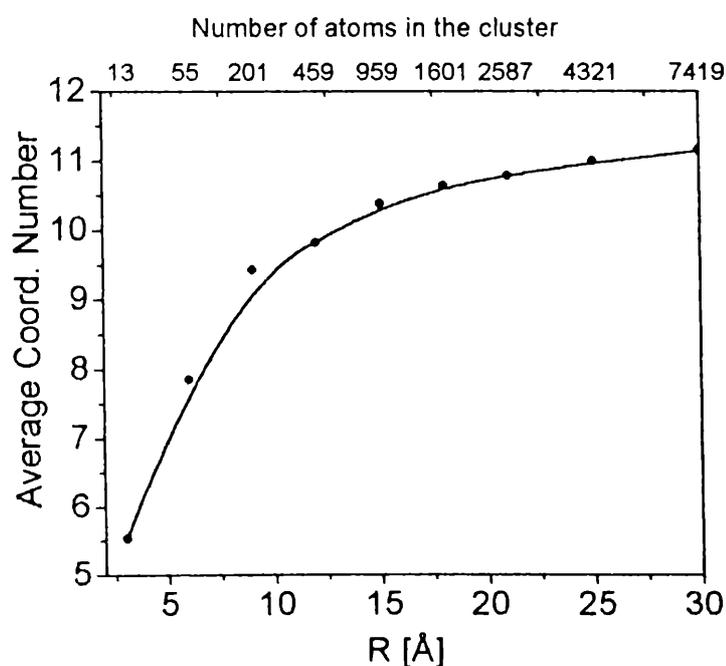


Figura 13.- Número de coordinación promedio de los átomos de Pt vs. diámetro, para clusters esféricos.

Este hecho puede ser comprendido en términos de la coexistencia de 2 diferentes fases en el catalizador: una aleación PtSn y un remanente de átomos (*cluster*) de Pt no aleado. La fase de Pt no aleado contribuiría a la capa Pt-Pt incrementando tanto su número de coordinación como su distancia (la distancia de los pares Pt-Pt en el metal masivo puro es de 2,77 Å). Este hecho permitiría explicar porqué la relación entre los números de coordinación promedio para las capas Pt-Pt y Pt-Sn no son 1:3 como se espera en una aleación PtSn. Además, Borgna y colab. han mostrado que la presencia de un pico a 2,15 Å encontrado en nuestra función de distribución radial no es solamente un indicador de interacciones Pt-Sn, sino también la evidencia de la existencia de Pt no aleado (Borgna y colab., 1998). La disminución en el número de coordinación promedio con respecto al metal masivo puro puede ser explicado debido al pequeño tamaño de los *clusters* recibiendo de esta manera una fuerte contribución de átomos de superficie.

La coexistencia de una parte del Pt no aleado puede ser explicada considerando las cantidades de átomos de Pt y Sn en los catalizadores PtSnA1.6 and PtSnS0.7. Teniendo en cuenta que los resultados XPS han demostrado que se alcanzan relaciones Sn(0)/Pt ~ 0,3-0,5, existen entre dos y tres veces más átomos de Pt que átomos de Sn disponibles para formar la aleación. En este análisis hemos considerado la más simple configuración la cual resulta consistente con nuestros resultados. Por supuesto que uno no puede descartar la coexistencia de diferentes aleaciones con diferentes relaciones Sn/Pt. Sin embargo aún si ese fuese el caso, la conclusión más importante de este análisis es la coexistencia de una aleación de Pt-Sn con átomos de Pt segregados. Cuando la estequiometría de la aleación es PtSn (relación Sn/Pt = 1), el resto de los átomos de Pt deberían estar segregados formando pequeños *clusters* metálicos.

La ausencia de aleaciones Pt-Sn en el catalizador PtSnA0.4 puede ser explicada en términos de la cantidad de Sn disponible para formar la aleación. Los resultados XPS mostrados que aproximadamente el 60 % de átomos de Sn se encuentra en forma iónica, disponiéndose sólo *ca.* 40 % de átomos de Sn(0) para formar la aleación, lo que lleva a relaciones Sn(0)/Pt próximas a 0,15. Esto significa que hay aproximadamente 7 veces más

átomos de Pt que de Sn para formar la aleación. De tal forma si la aleación se encontrara presente, la contribución a la señal EXAFS sería muy pequeña y podría no ser resuelta.

V.3.3.- Resultados catalíticos. Comportamiento de diferentes sistemas PtSn soportados en la transformación de isobutano.

En este punto nos referimos al comportamiento de los sistemas catalíticos PtSn soportados sobre SiO₂ y γ -Al₂O₃, en función de la relación Sn/Pt, durante la transformación de isobutano a presión atmosférica, 550 °C y una alimentación H₂/isobutano 3/1. En la **Tabla 9** se muestran los valores de selectividades y velocidades de reacción (determinados a 4 horas de reacción) para los sistemas soportados sobre SiO₂ y sobre γ -Al₂O₃. Las evoluciones de las selectividades a cada uno de las reacciones (olefina, craqueo, isomerización) en función del tiempo de reacción se muestran en las **Figuras 14 y 15** poniéndose en evidencia el importante efecto de la adición de Sn sobre Pt soportado.

Tabla 9.- Selectividades y velocidades de reacción luego de 4 h de operación.

T=550 °C, H₂/iC₄=3

Catalizador	S _{craqueo} (%)	S _{isobuteno} (%)	S _{isomerización} (%)	R (mmolg _{Pt} ⁻¹ s ⁻¹)
PtS	35	57	8	2,10
PtA	20	53	27	2,50
PtSnS 0.4	< 1	> 99	~ 0	0,90
PtSnS 0.7	< 1	> 99	~ 0	0,44
PtSnA 0.05	9	66	25	1,50
PtSnA 0.1	6	71	23	1,58
PtSnA 0.4	3	76	21	1,90
PtSnA 0.8	1	82	17	1,79
PtSnA 1.6	< 1	90	9	1,68

Si bien el catalizador monometálico presenta siempre los valores más elevados de actividad, la formación de productos de craqueo y de isomerización penalizan fuertemente la selectividad a la olefina. Con respecto a la selectividad a la isomerización esqueletal, la fase metálica cataliza esta reacción, así como los sitios ácidos del soporte, razón por la que en los sistemas soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presenta mayores valores de selectividad a productos lineales; esto explica el porqué la selectividad a isobuteno resulta más alta en los sistemas soportados sobre SiO_2 (Tabla 9). Como veremos en el capítulo VI, el agregado de metales alcalinos o alcalino térreos inhibe casi completamente esta actividad en PtSnA.

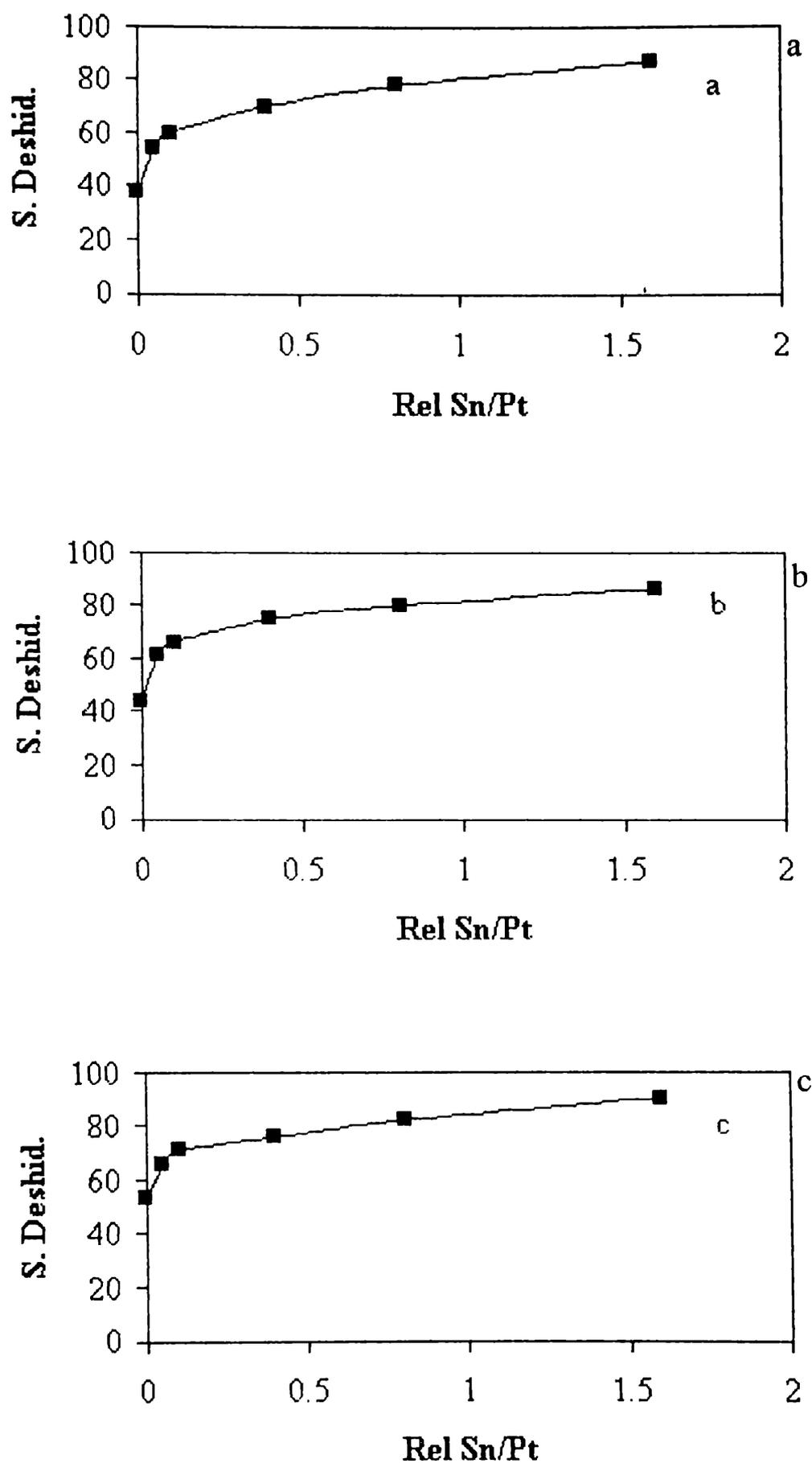


Figura 14.a.- Selectividad a deshidrogenación (Isobuteno) en función de la relación Sn/Pt at/at. Catalizadores PtSn soportados sobre Al_2O_3 . a) tiempo inicial; b) reacción 1 h; c) reacción 4h. $T=550\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{iC}_4=3$

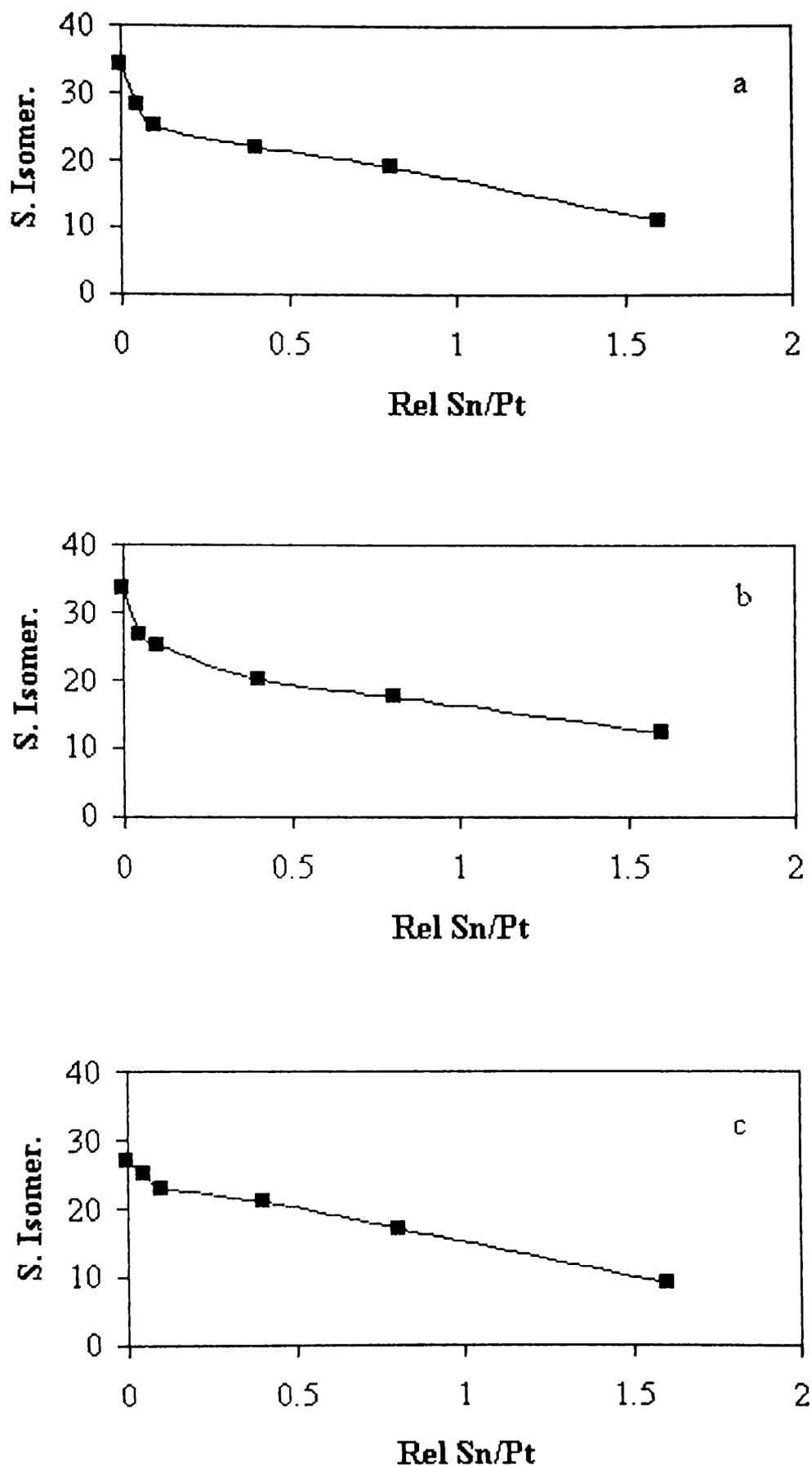


Figura 14.b.- Selectividad a isomerización en función de la relación Sn/Pt at/at. Catalizadores PtSn soportados sobre Al_2O_3 . a) tiempo inicial; b) reacción 1 h; c) reacción 4h. $T=550\text{ }^\circ\text{C}$, $H_2/iC_4=3$

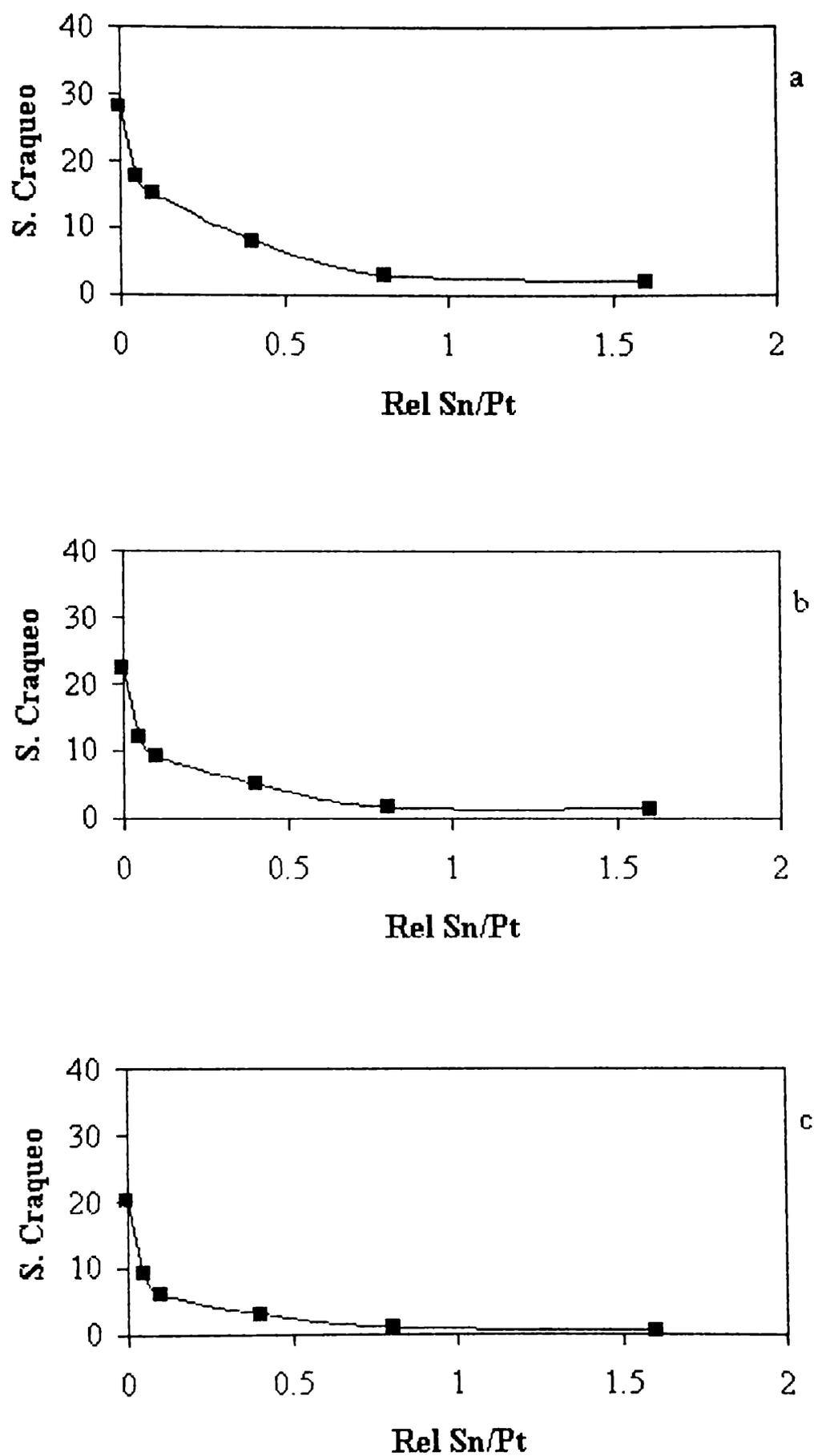


Figura 14.c.- Selectividad a craqueo en función de la relación Sn/Pt at/at. Catalizadores PtSn soportados sobre Al_2O_3 . a) tiempo inicial; b) reacción 1 h; c) reacción 4h. $T=550\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{iC}_4=3$

El catalizador monometálico Pt/SiO₂ resultó con menor actividad global que el Pt/ γ -Al₂O₃, lo que se puede explicar por la menor dispersión inicial. Estos sistemas monometálicos conducen a reacciones de deshidrogenación de isobutano a isobuteno, craqueo para dar metano, etano y propano y reacciones de isomerización esquelética (en menor medida para Pt/SiO₂ que para Pt/ γ -Al₂O₃). Se observa que la actividad del catalizador disminuye con el tiempo de reacción, y tal como se aprecia en las **Figuras 14 y 15**, las reacciones de craqueo son las más afectadas.

La modificación de las propiedades catalíticas producidas por la adición de Sn, se pone de manifiesto en la disminución de la actividad con respecto al catalizador monometálico, con un notable aumento en la selectividad a isobuteno (**Tabla 9**). Al analizar el comportamiento de los catalizadores bimetálicos, en la transformación de isobutano en función del contenido de Sn, se encuentra que aún cuando la relación Sn/Pt es tan pequeña como 0,006; la selectividad a las reacciones de craqueo desciende bruscamente, resultando prácticamente despreciable cuando Sn/Pt es mayor a 0,10 (**Figura 15**, catalizadores PtSnS).

En relación con la actividad, en la **Figura 16** se muestra cómo ésta va aumentando con el contenido de estaño, hasta alcanzar un valor máximo para el catalizador con relación Sn/Pt = 0,25 para catalizadores soportados sobre SiO₂.

En la **Figura 17** se representan los valores de actividad para los catalizadores soportados sobre γ -Al₂O₃ y en este caso el máximo se presenta para una relación Sn/Pt entre 0,4-0,8. A medida que transcurre la reacción, la actividad craqueante tiende a disminuir para todos los sistemas catalíticos, de la misma manera que la selectividad a olefinas se incrementa. A medida que el coque se forma durante la reacción, la fase metálica resulta modificada tanto electrónicamente como geométricamente.

La diferencia de sensibilidad a la estructura entre las reacciones deshidrogenantes y craqueantes permiten explicar estas evoluciones en la selectividad. Los sitios activos para reacciones deshidrogenantes son simples en su naturaleza y están compuestos por un número reducido de átomos (1 ó 2), mientras que los correspondientes a reacciones de hidrogenólisis o craqueo son del tipo *ensemble*, bastante más complejos. En la hidrogenólisis del etano se

postulan varios átomos de metal de transición por sitio (> 5) (Gates, 1992; Farrauto y Bartholomew, 1997). Las reacciones de formación de coque y de isomerización esquelética catalizada por metales, son también reacciones de naturaleza demandante o sensibles a la estructura.

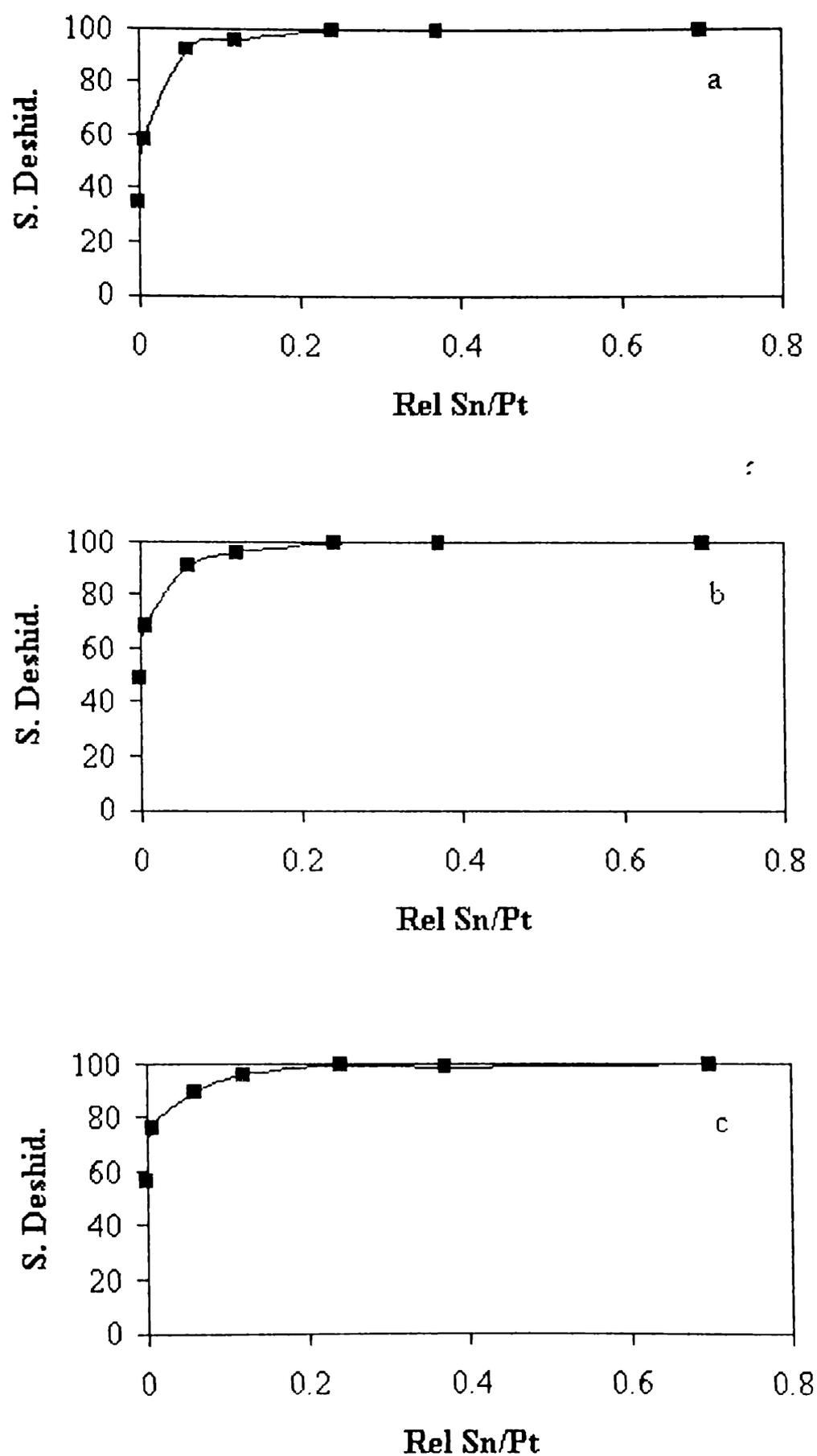
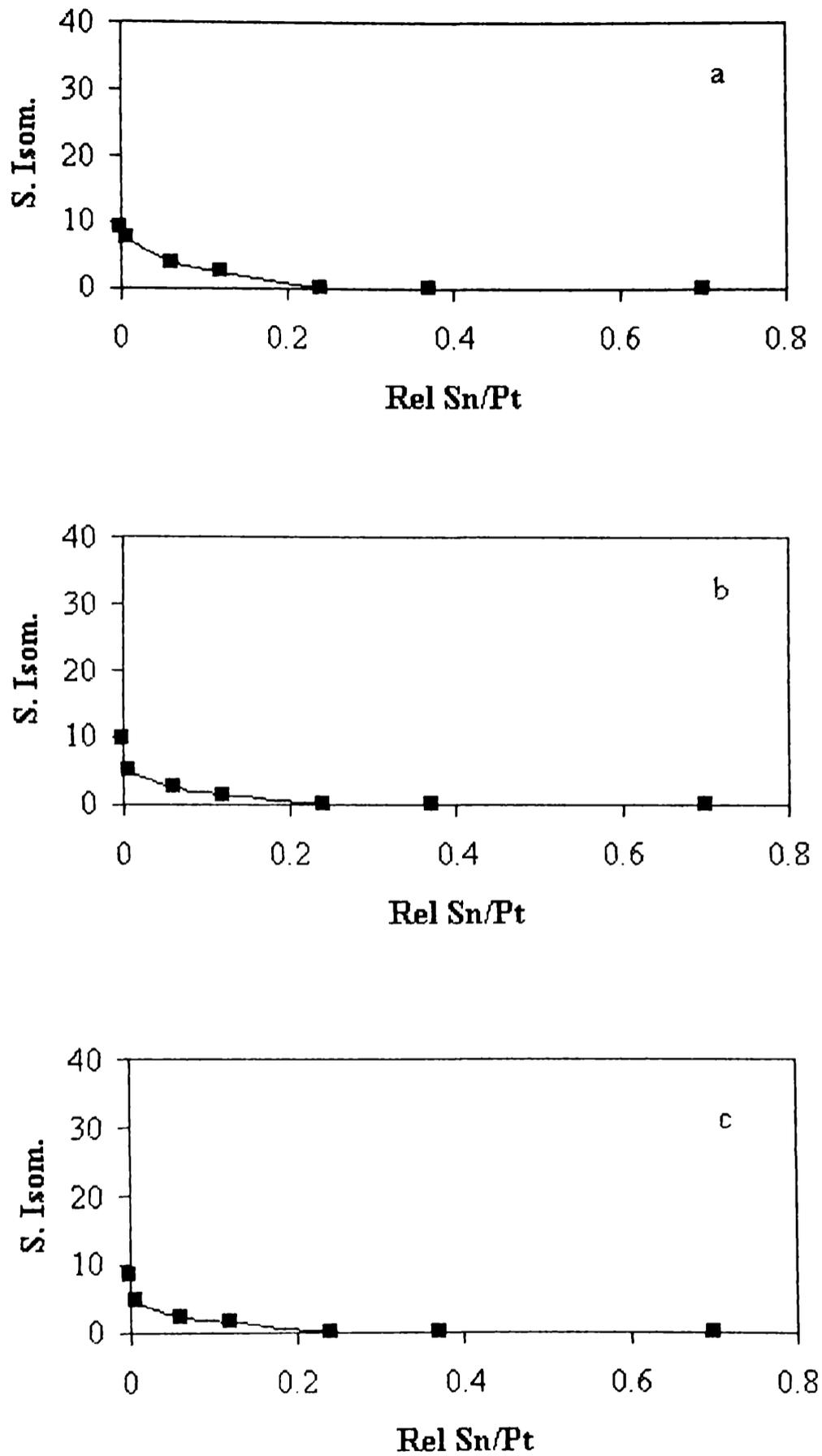


Figura 15.a.- Selectividad a deshidrogenación (isobuteno) en función de la relación Sn/Pt at/at Catalizadores soportados sobre SiO₂. T=550 °C, H₂/iC₄=3
a) tiempo inicial; b) reacción 1 h; c) reacción 4h



**Figura 15.b.- Selectividad a isomerización en función de la relación Sn/Pt at/at
Catalizadores soportados sobre SiO₂. T=550 °C, H₂/iC₄=3
a) tiempo inicial; b) reacción 1 h; c) reacción 4 h**

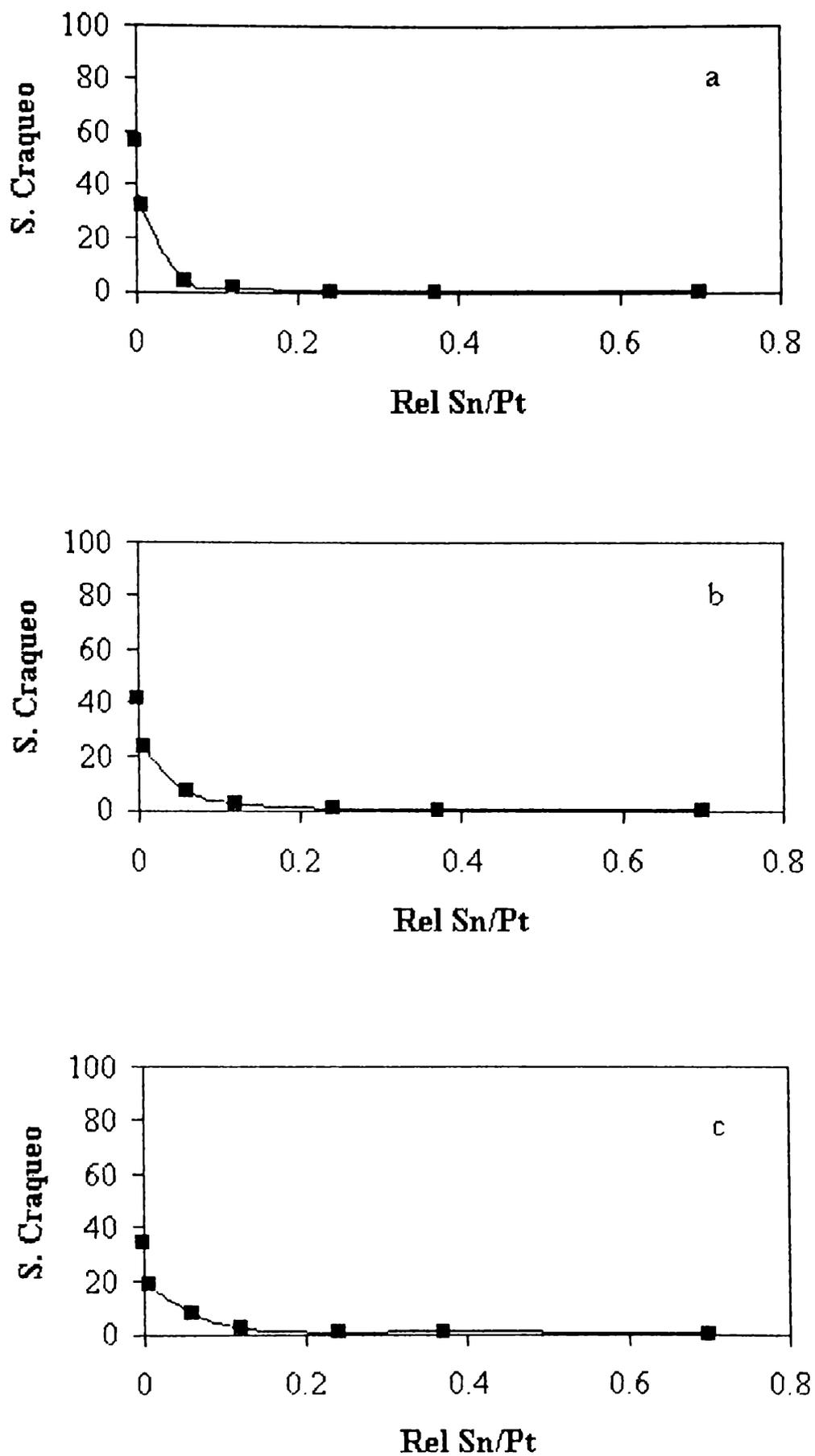
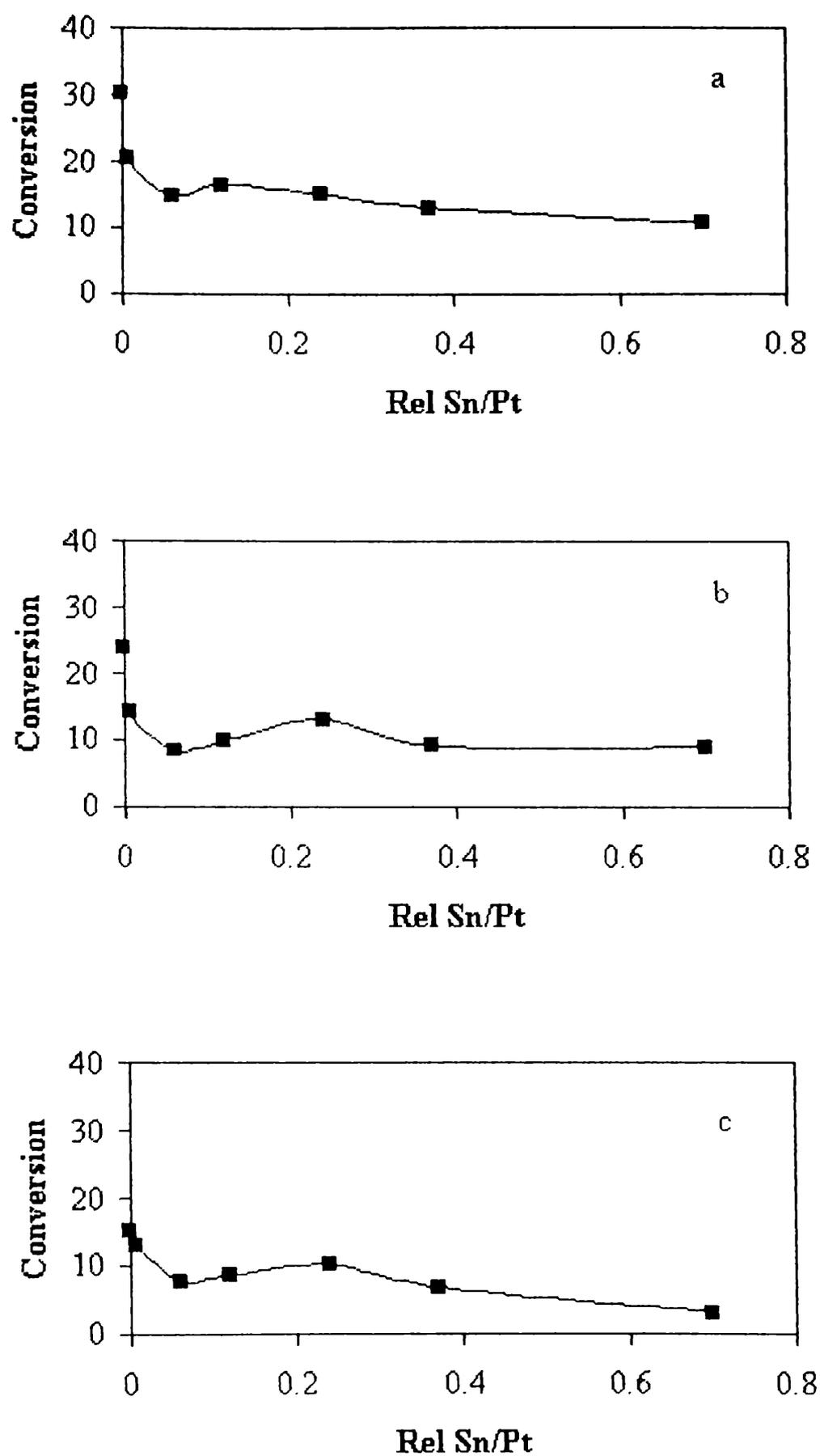
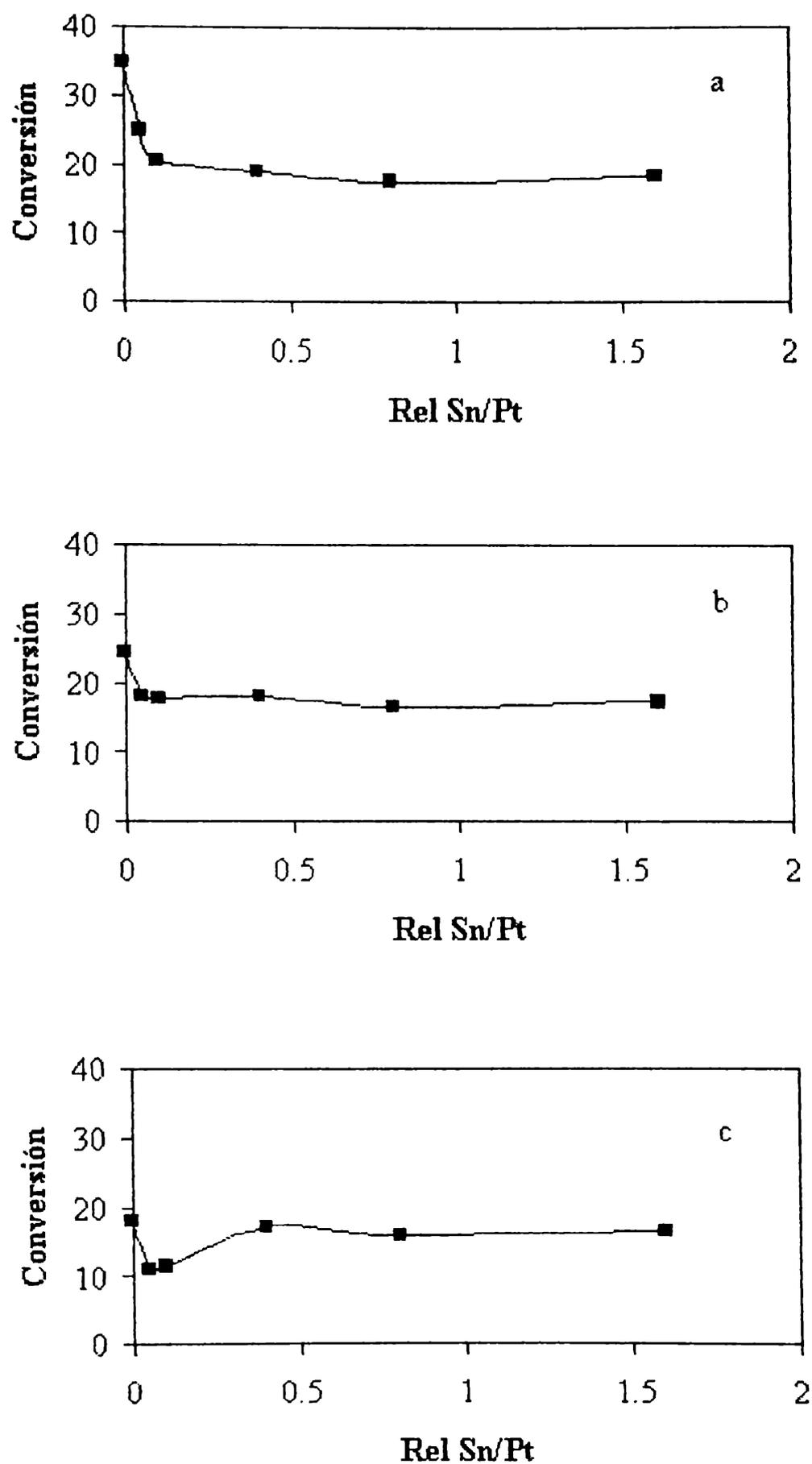


Figura 15.c.- Selectividad a craqueo en función de la relación Sn/Pt at/at.
Catalizadores soportados sobre SiO₂. T=550 °C, H₂/iC₄=3
a) tiempo inicial; b) reacción 1 h; c) reacción 4h



**Figura 16.- Conversión de isobutano en función de la relación Sn/Pt at/at.
Catalizadores soportados sobre SiO₂. T=550 °C, H₂/iC₄=3
a) tiempo inicial; b) reacción 1 h; c) reacción 4h**



**Figura 17.- Conversión de isobutano en función de la relación Sn/Pt at/at
Catalizadores soportados sobre Al₂O₃. T=550 °C, H₂/iC₄=3
a) tiempo inicial; b) reacción 1 h; c) reacción 4h**

En un trabajo sobre hidrogenación de ésteres, donde se usaron catalizadores del tipo NiSn y RhSn, se reporta que cada átomo de Sn(0) depositado sobre la superficie metálica del Rh o del Ni, envenena la actividad hidrogenolizante de 4 átomos del metal de transición (Ferretti, 1986).

En lo que respecta a la estabilidad, los sistemas monometálicos soportados sobre SiO₂ y γ -Al₂O₃ presentan en ambos casos un importante nivel de desactivación, tal como se muestra en las **Figuras 16 y 17**. En estas figuras, para la relación H₂/isobutano de 3, ambos catalizadores (Pt/SiO₂ y Pt/ γ -Al₂O₃) pierden aproximadamente el 50 % de su actividad inicial luego de 4 h de reacción. Tal como lo muestran las **Figuras 16 y 17**, la presencia de Sn mejora notablemente la estabilidad de estos catalizadores. Los catalizadores soportados sobre alumina con relación Sn/Pt igual superior a 0.4 muestra una muy leve caída de la actividad a lo largo de 4 h de reacción.

V.4.- CONCLUSIONES GLOBALES SOBRE EL COMPORTAMIENTO DE CATALIZADORES PtSn SOPORTADOS EN LA DESHIDROGENACIÓN DE ISOBUTANO.

En lo que respecta a la obtención controlada de catalizadores bimetálicos PtSn soportados, haciendo uso de técnicas provenientes de la Química Organometálica, los resultados que surgen del seguimiento de la reacción de preparación entre el SnBu₄ y el Pt soportado en presencia de hidrógeno a temperaturas menores a 150 °C, muestran claramente que se produce una reacción específica entre ambos precursores. Midiendo por cromatografía la cantidad de SnBu₄ reaccionante y la cantidad de fragmentos Bu desprendidos como BuH, se puede determinar la estequiometría global de la fase organobimetálica soportada PtSnBu_x/(SiO₂ ó γ -Al₂O₃) en función de la temperatura de preparación. También se confirmó que sobre los soportes utilizados en este trabajo, en ausencia de Pt, no hay reacción importante entre el sólido y el precursor organometálico.

La comparación de los resultados que surgen de la caracterización por XPS y de la reacción de deshidrogenación de isobutano en todos sus aspectos (actividad, selectividad y estabilidad), muestran la existencia de diferencias en la naturaleza y propiedades entre las

fases bimetalicas obtenidas a partir de QOMS/M y por técnicas convencionales. Los sistemas que surgen de QOMS/M, en comparación con aquellos provenientes de técnicas convencionales, presentan una mayor contribución de Sn en estado metálico formando aleaciones y presentando mayor actividad y estabilidad en la deshidrogenación de isobutano. Esta mayor actividad y estabilidad está probablemente relacionada a una interacción más específica entre los precursores metálicos, la que es generada desde la etapa de preparación.

En los sistemas bimetalicos PtSn/Soporte preparados por QOMS/M, la interacción específica entre el Pt y el Sn, se genera en la etapa inicial y se mantiene luego de la activación térmica en presencia de hidrógeno. Esto se demuestra por aplicación de TEM, quimisorción de hidrógeno, TPR, XPS y EXAFS.

Las características principales de los histogramas de distribución de tamaños de partículas (TEM), muestran una dispersión global elevada de la fase metálica soportada, la que resulta levemente afectada por el agregado de estaño. Esta distribución es similar a la de los sistemas monometálicos originales; el incremento en el tamaño promedio de las partículas metálicas es leve y del orden de lo que se espera por el agregado selectivo de átomos de Sn sobre el Pt. En cambio, se ve fuertemente afectada la cantidad de hidrógeno quimisorbida a saturación, cuando se pasa del sistema monometálico al sistema bimetalico; aún para pequeñas relaciones Sn/Pt, la relaciones H/Pt caen de manera abrupta.

Los diagramas TPR presentan un incremento en el consumo de hidrógeno al pasar de monometálico a bimetalico, pero no se observa un cambio sustancial en la naturaleza de los picos; lo que se atribuye a la muy cercana presencia de los óxidos de estaño con los pequeños *clusters* de Pt. El conjunto de estas observaciones van en el sentido de confirmar que el Sn se deposita específicamente sobre la fase metálica de partida.

Los resultados EXAFS/XPS sobre los sistemas bimetalicos ponen en evidencia que el Sn provoca modificaciones en la densidad electrónica del Pt metálico (la energía de enlace disminuye en aproximadamente 1 eV), lo que puede explicarse por medio de un proceso de rehibridización $d \rightarrow sp$ teniendo lugar en pequeños *nanoclusters* tridimensionales PtSn.

De los estudios XPS e IR de la piridina quimisorbida, se pone de manifiesto que una parte del Sn (el de naturaleza iónica) migra al soporte luego de la etapa de activación, ubicándose en la interface metal-soporte o próximo a ella. Esta migración es más importante sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que sobre la SiO_2 .

En los catalizadores con menores contenidos de Sn, por ejemplo PtSnA0.4, no se detecta por EXAFS la formación de aleaciones, mientras que en los de mayor contenido, los *clusters* aislados de Pt interactúan con aleaciones Pt-Sn, cuya estequiometría es PtSn. La imagen de la fase activa que surge de estos estudios, podría ser representada por átomos de Pt aislados en contacto con Sn(0) o aleado con Pt. Existe, además, una fracción del Sn en estado iónico (20-30 % sobre SiO_2 y 60-80 % sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), que como ya hemos mencionado se ubicaría en la interface metal-soporte. Esta imagen se presenta en el esquema de la **Figura 18**.

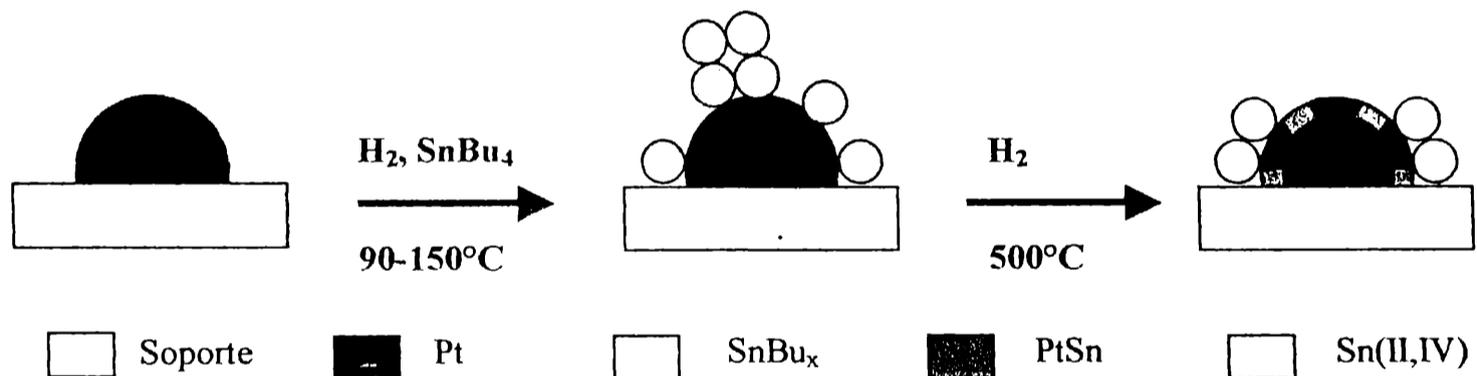


Figura 18.- Representación de la superficie catalítica de los catalizadores PtSn

En las condiciones de reacción, a mayor presión de hidrógeno, en presencia de hidrocarburos y a temperaturas del orden de 500°C , la dinámica de estos sistemas es tal que puede dar lugar a contribuciones de cada una de las fases que no sean exactamente las que se estiman por XPS. Es así que debemos tener siempre presente que estos resultados son una

muy valorable indicación, pero las relaciones entre Sn(II,IV) y Sn(0) podrían presentar algunas diferencias en el sistema reactivo catalizador-sustrato con respecto a las aquí presentadas.

Los resultados catalíticos confirman que el estaño modifica las propiedades del platino soportado, inhibiendo muy fuertemente las reacciones de craqueo (reacción demandante sensible a la estructura en el sentido de Boudart) por destrucción de *ensembles* de átomos del metal de transición. Este efecto se observa desde muy bajas relaciones Sn(0)/Pt. Para el catalizador PtSnA1.6, con una relación Sn(0)/Pt = 0,32, y PtSnS0.4, con una relación Sn(0)/Pt = 0,28, la selectividad a productos de craqueo está por debajo del 1 %.

Los resultados EXAFS revelan que a medida que se incrementa la relación Sn(0)/Pt se detectan aleaciones PtSn, las cuales serían responsables de la destrucción de sitios activos Pt, conduciendo a la inhibición prácticamente completa de las reacciones de craqueo (ver esquema de la **Figura 18**). En este sentido, la aleación PtSn se comporta catalíticamente de manera similar a la presencia de adátomos Sn(0) decorando la superficie de Pt, que es la verdadera fase activa.

La aparición creciente de la aleación PtSn a mayores relaciones Sn(0)/Pt conduce a una penalización de la actividad deshidrogenante tal como se muestra en la **Figura 19**. Este es un hecho trascendente y es una señal inequívoca de la importancia que tiene el agregado de Sn por medio de una técnica de preparación controlada, de forma que tal que se obtengan fases PtSn muy bien definidas, suficientemente concentradas en Sn para eliminar las reacciones de craqueo, pero evitando penalizar fuertemente la actividad deshidrogenante. La fuerte inhibición que provoca el Sn sobre las reacciones de craqueo o hidrogenólisis puede interpretarse, de acuerdo a la bibliografía y a nuestros propios estudios, debido a las modificaciones electrónicas y geométricas que se producen simultáneamente.

Las reacciones de formación de coque y de isomerización sobre la fase metálica, también son sensibles a la estructura, por lo que el efecto del agregado del Sn al Pt puede ser explicado de una manera similar a lo que ocurre con las de craqueo.

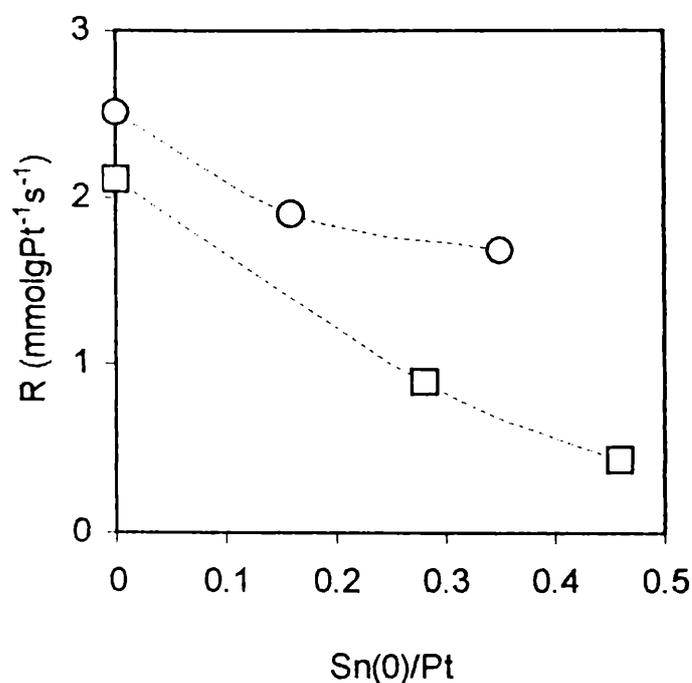


Figura 19.- Velocidad de reacción en función de la relación Sn(0)/Pt:

□ PtSn/SiO₂; ○ PtSn/γ-Al₂O₃. T=550 °C; H₂/iC₄=3

Sobre la base del esquema de la **Figura 18**, resulta claro que la simple aislación de átomos de Pt por parte del Sn o de aleaciones PtSn como surge de EXAFS afecta marcadamente a los mecanismos de craqueo y de isomerización promovidos por la fase metálica. En cambio, lo hace en menor medida sobre el mecanismo de formación del isobuteno. Las modificaciones electrónicas observadas sobre la fase activa Pt por el agregado de Sn van en el mismo sentido; en efecto, el Sn provoca un aumento en la densidad electrónica del Pt (XPS). Una mayor densidad electrónica sobre el sitio activo debe reflejarse en una mayor repulsión con orbitales π (C=C) de la olefina, conduciendo a un menor calor de adsorción y a una más rápida desorción de la misma. Este último aspecto no sólo incrementa la velocidad de formación de olefinas, sino que también penaliza la formación de coque debido al menor tiempo de residencia de precursores promotores de dicho fenómeno.

En el esquema de la **Figura 20** se presenta, de una manera simple, la posible forma de interacción entre el isobutano y el Pt así como los intermediarios que se podrían formar durante

las reacciones observadas en las determinaciones experimentales. En la parte superior del esquema se considera el caso en el que el isobutano se adsorbe sobre más de un átomo de Pt originando los intermediarios para las reacciones de craqueo e isomerización, en la parte inferior se esquematiza la interacción del isobutano con un solo átomo de Pt para dar isobuteno. La adición de Sn provoca la desaparición de sitios con varios átomos de Pt contiguos desfavoreciendo las reacciones de craqueo e isomerización pero sin afectar las reacciones de deshidrogenación.

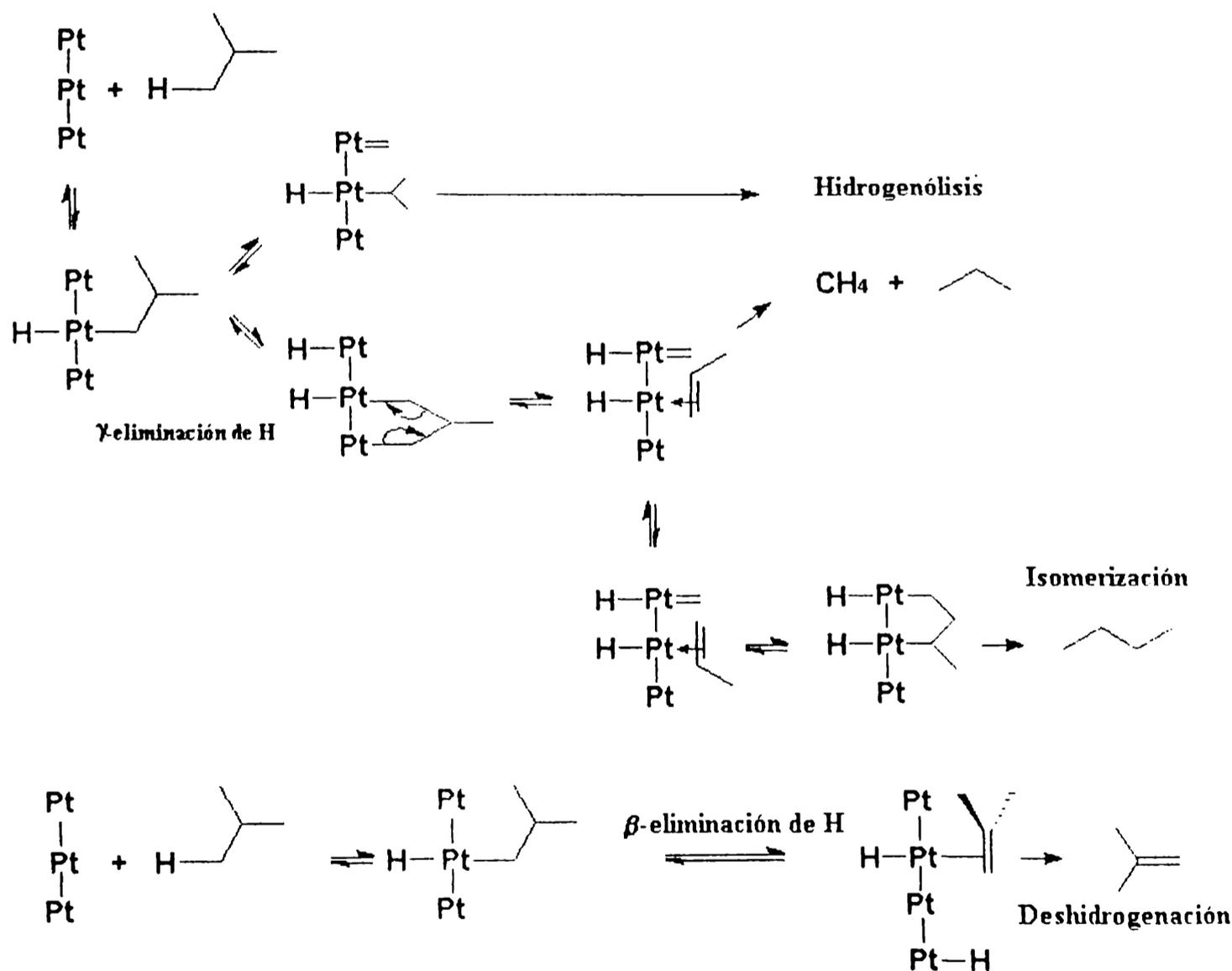


Figura 20.- Esquema de las distintas formas de interacción entre el isobutano y el Pt.

V. 5. REFERENCIAS.

- Alexeev O., Gates B.C., *Topics in Catal*, **10** (2000) 273.
- Bacaud R., Bussieres P., Figueras F., *J.Catal.*, **69** (1981) 399.
- Balakrishnan K., Schwank J., *J.Catal.*, **127** (1991) 287
- Basset J.M., Candy J.P., Louessard P., Ferretti O.A., Bournonville J.P., *Wiss. Zeitsch. THLM*, **32** (1990) 657.
- Bazin D., *Topics in Catal*, **18** (2002) 79.
- Bond G., “*Catalysis by metals*”, Academic Press, Londres, 1972
- Borgna A., Stagg S.M., Resasco D.E., *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 5077
- Boudart M., Djega-Mariadassou G., *Kinetics of heteroeneous Catalytic Reactions*, Princeton University Press, 1984.
- Candy J. P., Ferretti O. A., Mabilon G., Bournonville J. P., El Mansour A., Basset J.M., Martino G., *J.Catal.*, **112** (1988) 210.
- Coloma F., Sepúlveda–Escribano A., Fierro J.L.G., Rodríguez-Reinoso R., *Appl.Catal.A: General*, **136** (1996) 231.
- Cortright R.D., Hill J.M., Dumesic J.A., *Catal. Today* **55** (2000) 213.
- Cortright R. D., Dumesic J. A., *Appl. Catal., A*, **129** (1995) 101.
- de Miguel S., Castro A., Scelza O., Soria J., *Catal.Lett.* **32** (1995) 281.
- Ellner M., *J. Less-Common Metals* **78** (1981) 21
- Farrauto R.J., Bartholomew C.H., *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Blackie Academic and Professional, 1997.

- Ferretti O.A., Tesis de la Université Paris VI 1986.
- Ferretti O.A., J. P. Bournonville, G. Mabilon, G. Martino, J. P. Candy y J. M. Basset, *J.Mol.Catal.*, **67** (1991) 283.
- Ferretti O. A., Lucas C., Candy J. P., Basset J. M., Didillon B., Lepeltier F., *J.Mol.Catal.*, **103** (1995) 125.
- Garcia Cortes G., Tesis de la UNL 1992.
- Gates B., *Catalytic Chemistry*, Wiley, 1992.
- Hanson, M., K. Anderko, "Constitution of binary alloys", 1141, Mc.Graw-Hill, New York, (1958).
- Harris I.R., Norman M., Bryant A.W., *J. Less-Common Metals* **16** (1968) 427.
- Hill J.M., Cortright R.D., Dumesic J.A., *Appl. Catal. A: General* **168** (1998) 9.
- Hughes V., Mc Nicol B., *J. C. S. Farad. Trans. I.*, **75** (1979) 2165.
- Jablonski E., Castro A., Scelza O., de Miguel S., *Appl.Catal. A: General* **183** (1999) 189.
- Koningsberger D.C., Prins R., (Eds.), *X-ray Absorption Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley: New York (1988).
- Massalskii T.B., *Binary alloy phase diagrams*, ASTM, Philadelphia, (1986).
- Meitzner G., Via G.H., Lytle F.W., Fung S.C., Sinfelt J.H., *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 2925.
- Merlen E., Beccat P., Bertolini J.C., Delichère P., Zanier N., Didillon B., *J. Catal.* **159** (1996) 178.
- Padró S., Tesis de UNL 1996.
- Passos F., M. Schmal y M. A. Vannice, *J.Catal.* **160** (1996) 106-117.

- Rajadhyaksha, R.A.; H. Knozinger, *Appl.Catal* **51** (1988) 81.
- Ramallo López J.M., Santori G.F., Giovanetti L., Casella M.L., Ferretti O.A., Requejo F.G., *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 11441
- Resasco D.E., Haller G.L., *Catalysis, Royal Society of Chemistry*, **11** (1994).
- Rodriguez J.A., Jirsak T., Chaturvedi S., Hrbek J., *J.Am.Chem.Soc.* **120** (1998-a) 11149.
- Rodriguez J.A., Chaturvedi S., Jirsak T., Hrbek J., *J. Chem.Phys.* **109** (1998-b) 4052.
- Santori G.F., Casella M.L., Siri G.J., Aduriz H.R., Ferretti O.A., *Appl. Catal. A:Gen.*, **197** (2000) 141.
- Shen J., Hill J.M., Watwe R.M., Spiewak B.E., Dumesic J.A., *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 3923.
- Sinfelt J., *"Bimetallic Catalysts; Discovery, Concepts and Applications"*, Wiley, New York (1983).
- Stagg S.M., Querini C.A., Alvarez W.E., Resasco D.E., *J. Catal* **168** (1997) 75.
- Tretyakov, N.E; V.N. Filimonov, *Kinet, Katal* **14** (1973) 803.
- Van Hardeveld, Hartog, *Surf. Sci.*, **15** (1969) 189.
- Vértes C., Tálás E., Czakó-Nagy I., Ryczkowski J., Göbölös S., Vértes A., Margitfalvi J., *Appl. Catal.* **68** (1991) 149.
- Volter J., Lietz G., Uhlemann M., Hermann M., *J.Catal.* **68** (1981) 42.
- Wagner C.D., *NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database*, Gathersburg, 1989.
- Yining F., Zhusheng X., Jingling Z., Liwu L., *Stud.Surf.Sci.Catal.*, **69** (1991) 683.
- Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M.J., *Phys. Rev. B* **52** (1995) 2995.

CAPÍTULO VI.- MODIFICACIÓN DE ACIDEZ POR AGREGADO DE METALES ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS.

VI.1.-	INTRODUCCIÓN.	1
VI.2.-	MODIFICACIÓN DE LA ACIDEZ DE γ -Al ₂ O ₃ POR AGREGADO DE METALES ALCALINOS	2
VI.2.1.-	Composición y propiedades texturales de los materiales preparados.	2
VI.2.2.-	Análisis de las propiedades ácido-básicas por descomposición del 2-propanol	4
VI.3.-	ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS MODIFICADOS POR AGREGADO DE METALES ALCALINOS	10
VI.3.1.-	Preparación y caracterización de los sistemas catalíticos modificados por alcalinos	10
VI.3.2.-	Comportamiento catalítico de los sistemas bimetálicos modificados por metales alcalinos.	14
VI.4.-	ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS MODIFICADOS POR AGREGADO DE METALES ALCALINOTÉRREOS	18
VI.4.1.-	Preparación y caracterización de catalizadores PtSn/ γ -Al ₂ O ₃ modificados por Ba, Ca y Mg.	18
VI.4.2.-	Comportamiento catalítico de los sistemas bimetálicos modificados por metales alcalinotérreos.	23
VI.5.-	CONCLUSIONES	26
VI.6.-	REFERENCIAS	27

CAPÍTULO VI.- MODIFICACIÓN DE ACIDEZ POR AGREGADO DE METALES ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS.

VI.1.- INTRODUCCIÓN.

En el Capítulo anterior hemos visto que sistemas bimetálicos PtSn/ γ -Al₂O₃ preparados a partir de QOMS/M, son catalizadores con muy buenas performances en la deshidrogenación directa de isobutano a isobuteno, en lo que respecta a la relación actividad deshidrogenante a actividad craqueante. En cambio, en lo concerniente a la actividad isomerizante, si bien se observa una disminución de la misma en los sistemas modificados con Sn, esta inhibición no es total por lo que para alcanzar selectividades a isobuteno cercanas al 100 % se debe modificar al catalizador bimetálico.

La isomerización esqueletal se ve fuertemente favorecida por la presencia de sitios ácidos presentes en la γ -alúmina usada como soporte (de Miguel y colab., 1995, 1996; Cortright y colab., 2000); la neutralización de estos sitios por el agregado de metales alcalinos o alcalinotérreos es el camino elegido en este trabajo para disminuir la formación de hidrocarburos lineales a partir del isobutano o del isobuteno, aunque la presencia de isobuteno parece necesaria para que ocurra el proceso global conducente a normal butano.

En este capítulo se estudia el comportamiento de sistemas catalíticos PtSn/ γ -Al₂O₃ modificados por alcalinos (Li, Na, K) y alcalinotérreos (Mg, Ca, Ba), en la reacción de deshidrogenación de isobutano. En estudios preliminares se observó que la metodología de incorporación del modificador alcalino o alcalinotérreo tiene una influencia importante sobre las propiedades finales del catalizador (Siri y colab., 1997; Casella y colab., 2000). En todos los casos analizados, los mejores resultados fueron alcanzados agregando el promotor de selectividad sobre el catalizador monometálico o bimetálico. Por lo tanto, los sistemas que se analizan en este Capítulo son preparados por depósito del promotor (alcalino o alcalinotérreo) sobre el catalizador final (PtSn(o Pt)/ γ -Al₂O₃).

El estudio de la influencia del depósito de metales alcalinos (Li, Na, K) sobre la acidez de γ -Al₂O₃ se llevó a cabo por medio de la transformación del 2-propanol. En este caso no es posible evaluar la acidez de los sistemas metálicos soportados, debido a que en presencia de

Pt (o PtSn), el 2-propanol sufre procesos de deshidrogenación por catálisis metálica que enmascaran el análisis específico de la acidez.

Para analizar el efecto del agregado del ion del metal alcalinotérreo sobre las propiedades ácidas de los sólidos, se tomaron como base catalizadores modificados por Ba. Se llevaron a cabo ensayos de FTIR usando piridina como molécula sonda. Los sistemas modificados por Ba fueron también analizados por XPS.

VI.2.- MODIFICACIÓN DE LA ACIDEZ DE γ -AL₂O₃ POR AGREGADO DE METALES ALCALINOS

VI.2.1.- Composición y propiedades texturales de los materiales preparados.

En una primera etapa se analizó el efecto del agregado de iones alcalinos sobre la acidez total de la γ -Al₂O₃. El objetivo de este agregado es disminuir la concentración y la fuerza de los sitios ácidos presentes en el soporte. Los materiales preparados, composición química y superficie BET se presentan en la

Tabla 1. Las concentraciones de Li, Na y K se eligieron de manera de que se puedan comparar resultados a concentraciones atómicas iguales.

Tabla 1. Soportes de γ -Al₂O₃ modificados por metales alcalinos.

Soporte	Denominación	Li	Na	K	S _{BET} m ² g ⁻¹
γ -Al ₂ O ₃	-	-	-	-	184,1
γ -Al ₂ O ₃ + 0,1%Li	ALi0.1	0,1	-	-	181,5
γ -Al ₂ O ₃ + 0,3%Li	ALi0.3	0,3	-	-	164,1
γ -Al ₂ O ₃ + 0,3%Na	ANa0.3	-	0,33	-	177,2
γ -Al ₂ O ₃ + 1,0%Na	ANa1.0	-	1,00	-	180,8
γ -Al ₂ O ₃ + 0,6%K	AK0.6	-	-	0,57	176,2
γ -Al ₂ O ₃ + 1,7%K	AK1.7	-	-	1,70	178,2

Las propiedades texturales suelen ser afectadas por el agregado de modificadores, principalmente en el caso de metales alcalinos. Los hidróxidos de los metales alcalinos son compuestos que pueden actuar como fundentes. Resulta claro que los cambios inducidos en estas características texturales pueden tener importante influencia en las propiedades catalíticas finales.

En la **Tabla 1** se observan los valores de la superficie BET para los diferentes soportes analizados. Del análisis de estos resultados, surge que mientras ni el Na ni el K modifican de manera apreciable los valores originales de las superficies específicas de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el agregado de Li sí lo hace, pasando de 184,1 a 164,1 m^2g^{-1} , cuando se comparan la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con ALi0.3 .

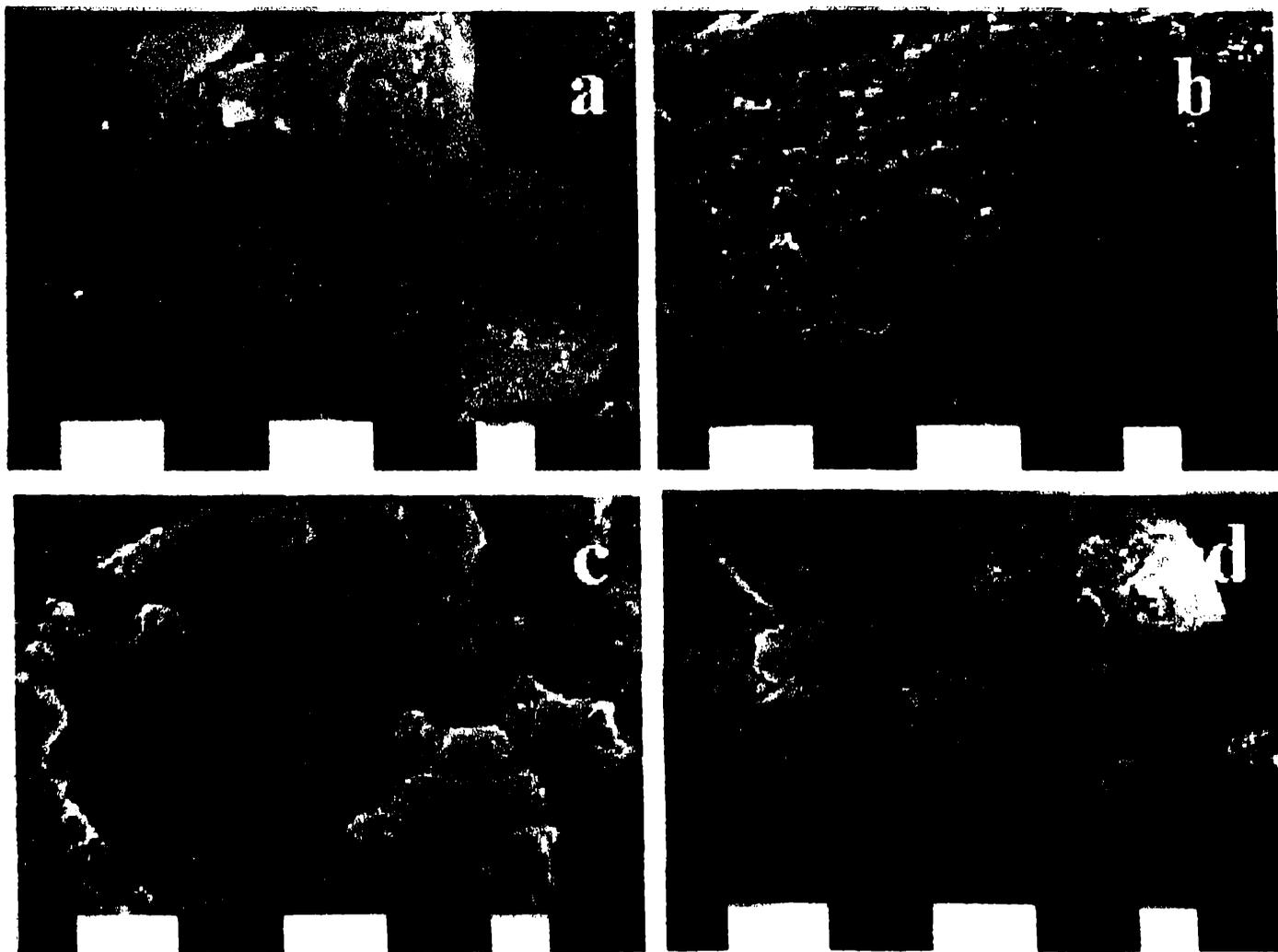


Figura 1 SEM micrografías de a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) ALi0.3 , c) ANa1.0 ; d) AK1.7 (barra de escala; división = 1 μm).

Las diferencias en las propiedades texturales observadas en el caso de Li tienen correlato con las características morfológicas que surgen de la observación de las

microfotografías SEM de estos materiales. Estas microfotografías obtenidas para el soporte sin modificar y para el soporte modificado con la mayor concentración del metal alcalino, se muestran en las **Figura 1.a-d**. De la observación de las mismas, resulta evidente que la morfología es similar para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada por Na o K (**Figura 1.a,c,d**). Por el contrario, en el caso de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada por Li (**Figura 1.b**) este soporte sufre importantes cambios en su textura, observándose *patches* que originan bloqueo de poros que son los responsables de la disminución de la superficie BET. Estos “patches” se forman luego de la etapa de calcinación, la que se lleva a cabo a 500 °C. La explicación probable de este comportamiento puede encontrarse en la temperatura de fusión de los hidróxidos alcalinos, la cual es 360, 318 y 470 °C para KOH, NaOH y LiOH, respectivamente. Las temperaturas de fusión del NaOH y del KOH están bastante por debajo de la de calcinación por lo que puede suponerse que se fusionan completamente y que de esa manera pueden distribuirse uniformemente sobre la alúmina. En el caso del LiOH la temperatura es más alta y cercana a la de calcinación, por lo que por un efecto de fusión incompleta durante la etapa de calcinación, la redistribución no sería homogénea y generaría los mencionados *patches*.

VI.2.2.- Análisis de las propiedades ácido-básicas por descomposición del 2-propanol

A diferencia de la adsorción-desorción de bases (en algunos casos complementado con espectroscopia IR), la reacción *test* de descomposición de 2-propanol (isopropanol, IPA) es una determinación indirecta para la caracterización de sitios ácidos y básicos presentes sobre la superficie de un sólido. La descomposición de este alcohol involucra reacciones de eliminación (deshidratación y deshidrogenación) que se llevan a cabo a través de tres mecanismos distintos: mecanismo E_1 , mecanismo E_{1CB} y mecanismo E_2 . En la **Figura 2** se presenta el esquema de esta reacción y los mecanismos que explican la formación de los diferentes productos (Gervasini y colab., 1997).

Si se modifican las propiedades ácido-base superficiales, también se modifica la selectividad, lo que constituye el motivo principal por el que se utiliza esta reacción para evaluar los centros activos ácidos y básicos. La formación de propeno y de di-isopropiléter se produce por deshidratación, mientras que la de acetona por deshidrogenación. El propeno puede ser generado a través de cualquiera de los tres mecanismos que permiten obtener olefinas. El mecanismo E_1 involucra sitios ácidos fuertes de Brønsted (H^+) o de Lewis (A),

para dar propeno como producto de reacción. Por otro lado, el mecanismo E_{1CB} requiere sitios básicos y sitios ácidos débiles de Lewis, los que actúan concertadamente produciendo igualmente propeno. Por último, el mecanismo de deshidratación E_2 involucra pares de sitios ácido-base de fuerzas similares. Por este mecanismo también se produce di-isopropil éter por condensación seguida de deshidratación.

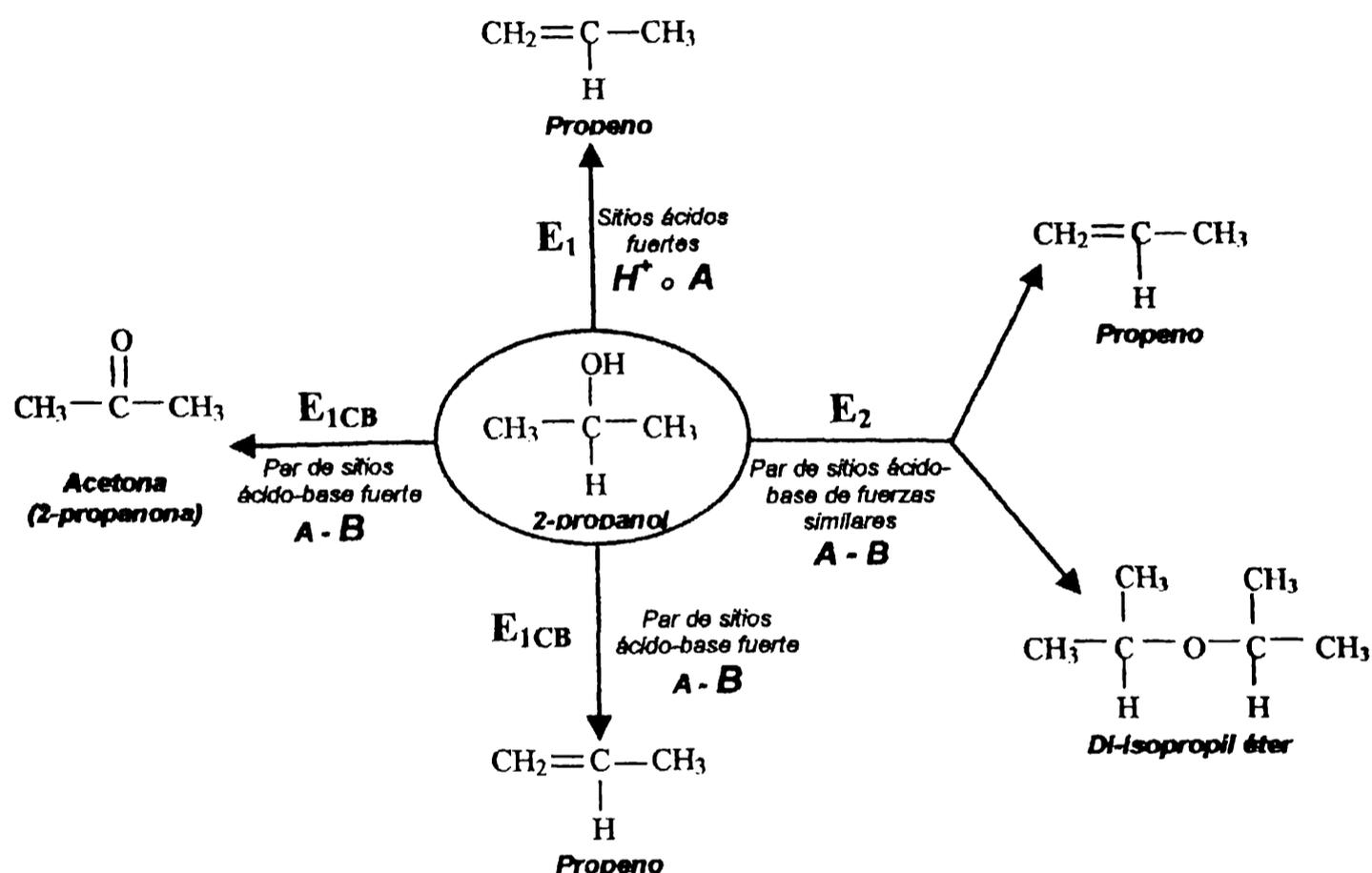


Figura 2. Esquema de reacción de descomposición de 2-propanol. (A: Sitio ácido fuerte de Lewis; H^+ : sitio ácido fuerte de Brönsted; B: sitio básico de Brönsted; y A: sitio ácido débil de Lewis)

La deshidrogenación de isopropanol a acetona, se produce a través de un mecanismo E_{1CB} que involucra sitios básicos moderados y fuertes y sitios ácidos débiles. A partir de estas consideraciones, la obtención mayoritaria de propeno (o propeno más di-isopropiléter) es indicativa de un soporte de naturaleza preponderantemente ácida, mientras que la presencia de acetona indica claramente la existencia de sitios básicos.

En la **Figura 3** se presentan curvas de conversión en función de la temperatura de reacción, para la transformación de IPA sobre diferentes $M/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (M: Li, Na, K). Estos resultados fueron obtenidos en un equipo convencional de flujo, descrito en el Capítulo III; las concentraciones del modificador elegidas fueron equivalentes en base atómica para los 3 metales.

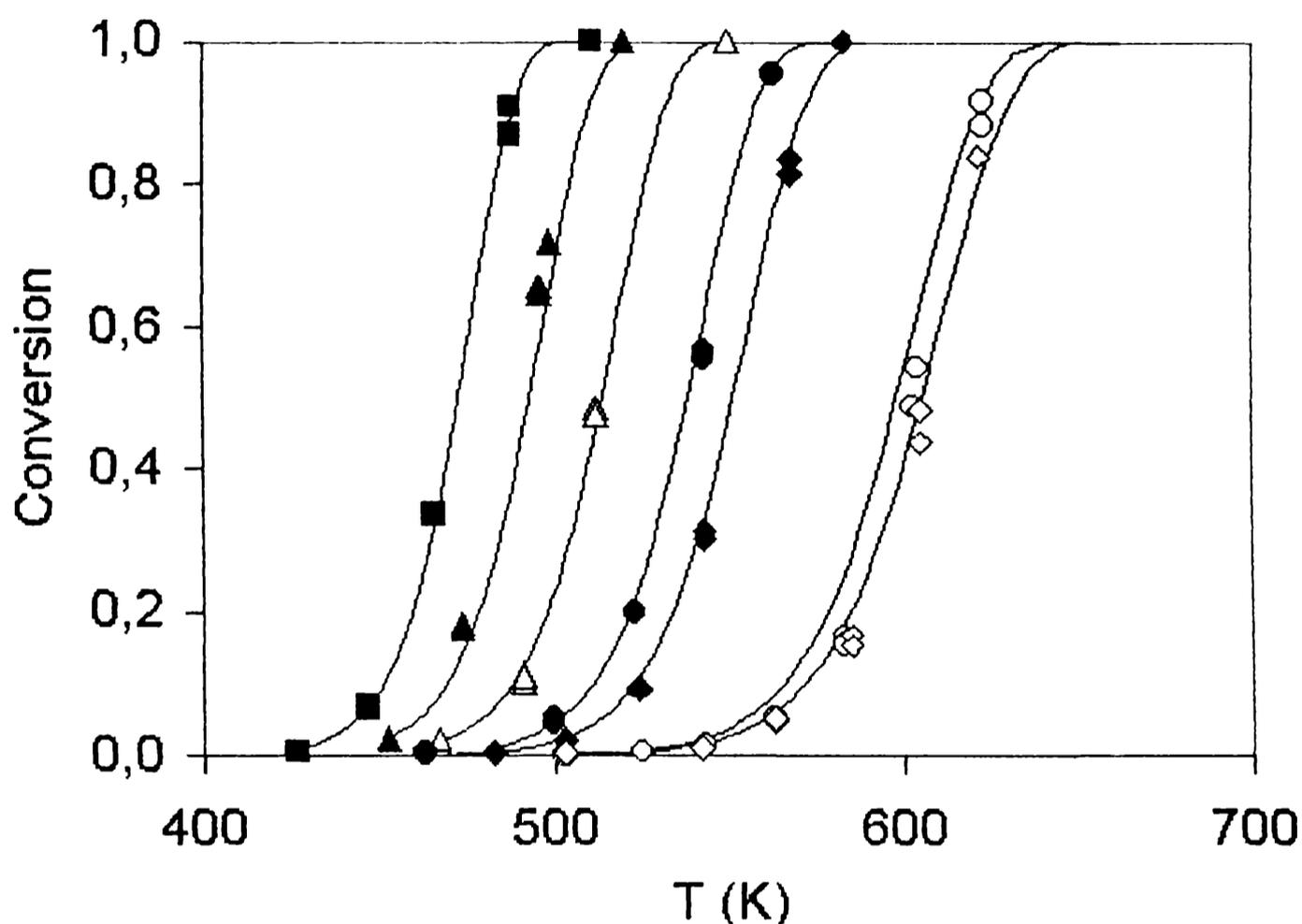


Figura 3.- Conversion de IPA como función de la temperatura ■) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ▲) $\text{ALi}_{0.1}$, Δ) $\text{ALi}_{0.3}$, ●) $\text{ANa}_{0.3}$, ○) $\text{ANa}_{1.0}$, ◆) $\text{AK}_{0.6}$, ◇) $\text{AK}_{1.7}$

De la **Figura 3** surge que la velocidad de transformación del IPA disminuye fuertemente con el agregado del metal alcalino; para un mismo nivel de temperatura, a mayor concentración de metal alcalino mayor es el efecto penalizante sobre la conversión alcanzada. Cuando se comparan los 3 metales alcalinos para la misma concentración atómica, la secuencia inhibitoria sigue el orden $\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$.

Considerando una expresión de velocidad de reacción de primer orden para la transformación del IPA, se calcularon las energías aparentes de activación y los factores preexponenciales que se muestran en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Energía de activación y factor preexponencial para la reacción de descomposición del IPA sobre los diferentes soportes estudiados.

Soporte	Energía de activación	Factor preexponencial
	kJ mol^{-1}	s^{-1}
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	152,7	$2,11 \cdot 10^{17}$
ALi0.1	150,5	$2,48 \cdot 10^{16}$
ALi0.3	152,3	$8,84 \cdot 10^{15}$
ANa0.3	156,8	$4,65 \cdot 10^{15}$
ANa1.0	160,9	$3,19 \cdot 10^{14}$
AK0.6	156,8	$2,00 \cdot 10^{15}$
AK1.7	158,8	$1,42 \cdot 10^{14}$

Del análisis de los datos de selectividad en la transformación del IPA, para el soporte sin modificar y para los soportes modificados (**Tabla 3**), se observa que para el menor nivel de concentración en Li, Na o K (sistemas denominados Serie 1), el propeno es el producto mayoritario, detectándose también di-isopropil éter (disminuye a medida que aumenta la temperatura) y acetona (aumenta con la temperatura).

Tabla 3.- Selectividades de los soportes modificados para varias temperaturas en la transformación de IPA

Catalizador	Temperatura (°C)	Sel. Propeno	Sel. Di Isopropil Eter	Sel. Acetona	Conversión
Al ₂ O ₃	170	0,71	0,29	0	0,05
Al ₂ O ₃	190	0,87	0,13	0	0,25
Al ₂ O ₃	210	0,96	0,04	0	0,78
ALi0.1	190	0,75	0,25	0	0,06
ALi0.1	210	0,81	0,19	0	0,27
ALi0.1	230	0,96	0,04	0	0,75
ANa0.3	250	0,94	0,06	0	0,22
ANa0.3	270	0,96	0,03	0,01	0,60
ANa0.3	290	0,99	0,01	0	0,95
AK0.6	230	0,89	0,11	0	0,02
AK0.6	250	0,93	0,05	0,02	0,10
AK0.6	270	0,97	0,02	0,01	0,33
ALi0.3	190	0,80	0,20	0	0,01
ALi0.3	210	0,84	0,16	0	0,07
ALi0.3	230	0,92	0,08	0	0,27
ALi0.3	250	0,99	0,01	0	0,73
ANa1.0	310	0,70	0	0,30	0,26
ANa1.0	330	0,71	0	0,29	0,59
ANa1.0	350	0,75	0	0,25	0,92
ANa1.0	370	0,83	0	0,17	0,99
AK1.7	290	0,76	0	0,24	0,06
AK1.7	310	0,71	0	0,29	0,18
AK1.7	330	0,63	0	0,37	0,45
AK1.7	350	0,65	0	0,35	0,81

Para estos sistemas, la generación de sitios básicos es aún incipiente por lo que la contribución de acetona en el producto final es pequeña.

Cuando la concentración en metales alcalinos aumenta (sistemas denominados Serie 2), aparecen mayores cantidades de acetona, indicativo de un incremento en la basicidad y una disminución en la acidez de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; la aparición de sitios básicos conjugados con sitios ácidos débiles serían los responsables de la deshidrogenación a acetona (mecanismo E_{ICB} en el esquema de la **Figura 2**).

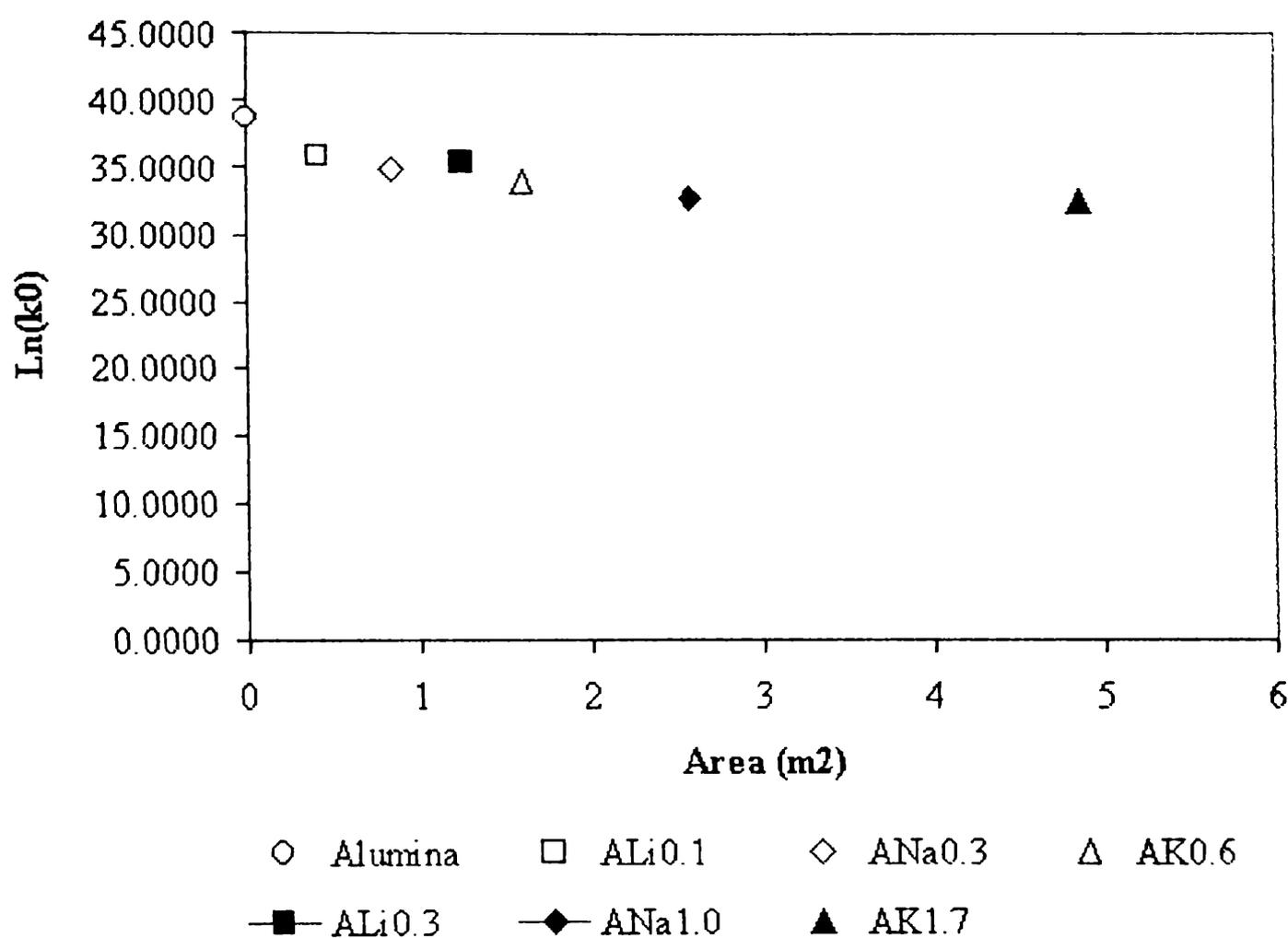


Figura 4 Velocidad de transformación del IPA ($\text{Ln}(k_0)$) en función del área cubierta por los metales alcalinos.

Los resultados obtenidos son concluyentes en lo que respecta a una importante inhibición de la actividad de los sitios ácidos del soporte siguiendo la secuencia de los radios iónicos $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$, tal como surge de los valores del factor preexponencial, mostrando además una creciente contribución de sitios básicos según la misma secuencia, la que parece

estar relacionada a los radios iónicos. Efectivamente, los radios iónicos del K, Na y Li son 0,133; 0,097 y 0,068 nm, respectivamente; a mayor radio iónico mayor bloqueo de sitios ácidos del soporte (**Figura 4**).

Los valores de energía de activación similares para todos los sistemas (150-160 kJmol⁻¹) sugieren que no se observan cambios en el mecanismo de la transformación del isopropanol.

VI.3.- ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS MODIFICADOS POR AGREGADO DE METALES ALCALINOS

VI.3.1.- Preparación y caracterización de los sistemas catalíticos modificados por alcalinos

La modificación de los sistemas catalíticos por metales alcalinos se llevó a cabo mediante el agregado de los correspondientes hidróxidos sobre los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados preparados vía QOMS/M tal como se describe en el Capítulo III. La denominación que se utiliza para estos sistemas es la siguiente: PtAM_y.y y PtSnA_x.xM_y.y (A identifica al soporte γ -Al₂O₃, x.x tiene el significado ya definido de relación atómica Sn/Pt, M designa al metal modificador de la acidez del soporte e y.y el porcentaje en peso de M).

En la **Tabla 4** se presentan los resultados obtenidos en la adsorción química dinámica de hidrógeno. Este estudio fue realizado para el caso catalizadores modificados por Li, utilizando el método dinámico de adsorción de hidrógeno. Este método debe ser tomado como semicuantitativo y válido con fines comparativos.

Cortright y Dumesic encontraron que metales como el K, agregado vía KOH a Pt y PtSn soportados sobre SiO₂, no alteran de manera sustancial los calores de quimisorción de hidrógeno medidos por microcalorimetría (Cortright y Dumesic, 1995). En esta misma dirección, los resultados de la **Tabla 4** muestran un nivel de adsorción activada de hidrógeno equivalente, para el catalizador monometálico y bimetálico, modificados por Li y sin modificar. Esto indica claramente que el metal alcalino agregado al catalizador, una vez realizada la etapa de activación para la formación de la fase metálica o bimetálica, no produce una marcada inhibición de los sitios metálicos accesibles de Pt.

Tabla 4- Adsorción dinámica de hidrógeno en catalizadores Pt/ γ -Al₂O₃ y PtSnA modificados por Li.

Catalizador	Pt/ γ -Al ₂ O ₃	PtALi0.3	PtSnA0.5	PtSnA0.5Li0.3
H/Pt	0,36	0,34	0,10	0,11

Los resultados de la microscopía electrónica están de acuerdo con los de quimisorción. En este caso la distribución y tamaños de partículas promedios fueron similares para los diferentes sistemas catalíticos determinados (PtSnA0.5, PtSnA0.5Li0.3 y PtSnA0.5K1.7).

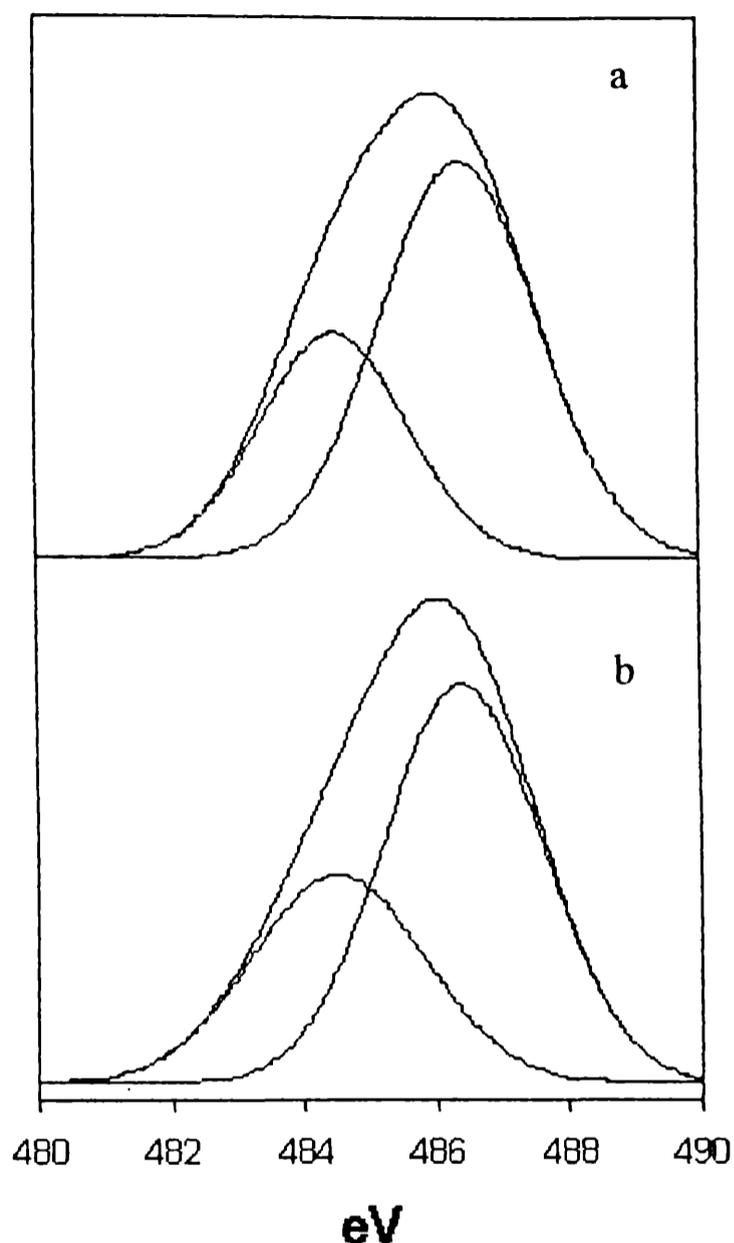
Con el objeto de analizar las propiedades electrónicas del Pt y del PtSn se llevaron a cabo experiencias XPS sobre catalizadores modificados por alcalinos (Li, K), cuyos resultados se presentan en la **Tabla 5**.

Tabla 5.- Energías de enlaces en eV y relación Sn(0)/Sn^{TOTAL} determinados por XPS, para los catalizadores Pt y PtSn modificados por metales alcalinos (M: Li o K).

Catalizador	Pt 4 <i>d</i> _{5/2} (eV)	M (eV)	Sn 3 <i>d</i> _{5/2} (eV)	Sn(0)/(Sn(0) + Sn(II,IV))
Pt/ γ -Al ₂ O ₃	314,8	-	-	-
PtALi0.3	314,1	54,7	-	-
PtSnA0.5	313,6	-	484,5-486,4	0,34
PtSnA0.5Li0.3	313,8	54,5	484,5-486,4	0,36
PtSnA1.6	314,0	-	483,6-487,2	0,20
PtSnA1.6K1.7	315,0	293,6	483,6-487,3	0,21

Los espectros XPS muestran que el Pt se encuentra totalmente reducido y, que tanto el K como el Li provocan un un cierto corrimiento en la energía de enlace del Pt, por lo que no deberían descartarse modificaciones electrónicas de los metales alcalinos sobre la fase activa, a pesar que los resultados de quimisorción de hidrógeno no indican bloqueo de sitios. Con respecto al Sn, en cambio, la presencia de modificadores alcalinos no aparece modificando la

energía de enlace ni el estado de oxidación; la relación entre Sn(0) y la cantidad total de Sn depositada se mantiene aproximadamente constante.



**Figura 5.- Espectros XP del Sn 3d_{5/2} de los catalizadores. a) PtSnA0.5
b) PtSnA0.5Li0.3**

En la **Figura 5** se muestran los espectros XP del Sn 3d_{5/2} obtenidos luego de la reducción *in situ* de los catalizadores PtSnA0.5 y PtSnA0.5Li0.3 en los que se aprecia que el agregado de Li no afecta significativamente la relación Sn(0)/Sn^{TOTAL} cuyo valor es alrededor de 0,35.

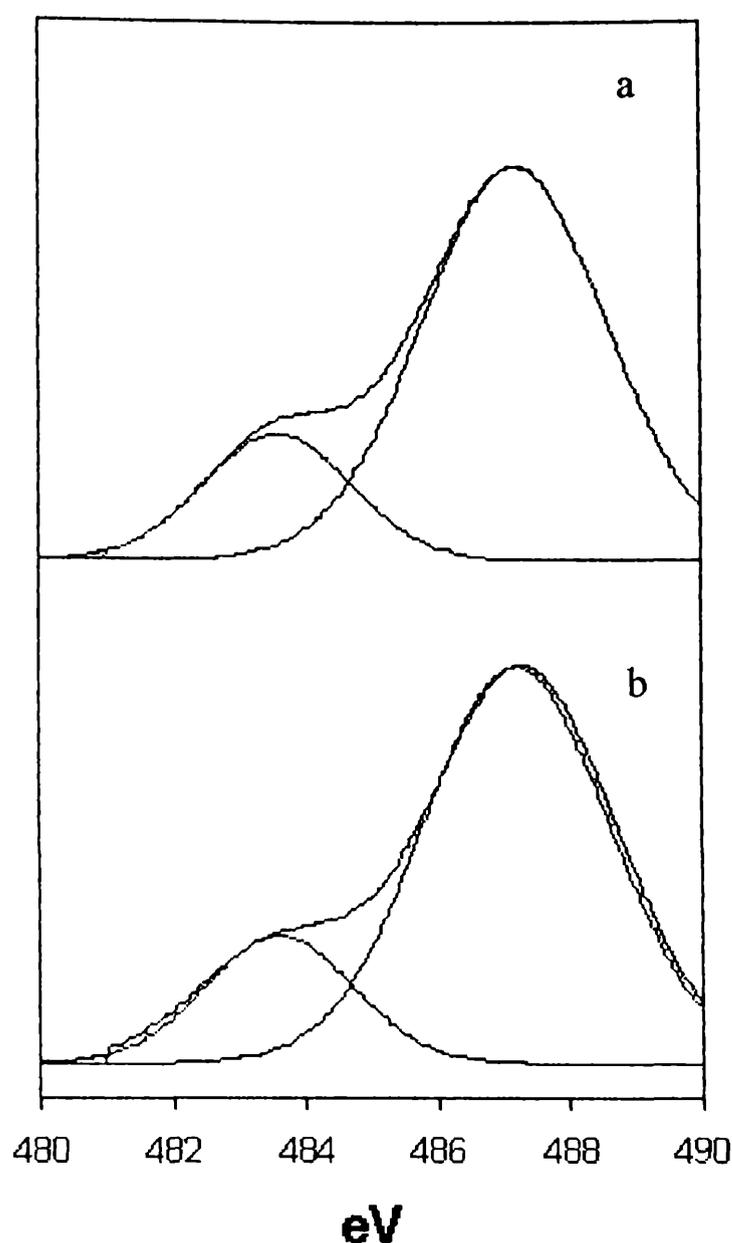


Figura 6.- Espectros XP del Sn $d_{5/2}$ de los catalizadores a) PtSnA1.6 b) PtSnA1.6K1.7

En la **Figura 6** se muestran los espectros XP del Sn $3d_{5/2}$ de los catalizadores PtSnA1.6 y PtSnA1.6K1.7 obtenidos en iguales condiciones que los de la **Figura 5**. En este caso la relación $\text{Sn}(0)/\text{Sn}^{\text{TOTAL}}$ se encuentra en alrededor de 0,20 y el efecto del agregado de K es apenas apreciable.

En el próximo punto veremos como es el comportamiento catalítico de estos sistemas, tanto en lo que se refiere a la actividad como a la selectividad en la deshidrogenación de isobutano.

VI.3.2.- Comportamiento catalítico de los sistemas bimetálicos modificados por metales alcalinos.

En este punto nos referimos al comportamiento en reacción de los sistemas catalíticos PtSn soportados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, modificado por el agregado de K, Na o Li. La reacción estudiada es la transformación de isobutano a presión atmosférica, 550 °C y una alimentación con una relación $\text{H}_2/\text{isobutano}$ igual a 3.

En la **Figura 7** se muestran los valores de conversión y selectividades iniciales y los determinados a luego de 4 horas de reacción para Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, PtSnA1.6, PtSnA1.6Li0.3, PtSnA1.6Na0.6 y PtSnA1.6K1.7. Tomando como base de comparación al sistema monometálico Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observa que éste presenta la mayor actividad inicial pero se desactiva marcadamente al cabo de 4 h de reacción. Cuando se le agrega estaño se pone claramente de manifiesto que existe una leve caída en la actividad inicial pero ésta sufre un proceso de desactivación marcadamente menor. En lo que respecta a la selectividad deshidrogenante a isobuteno se observa un incremento importante al pasar del catalizador monometálico al bimetálico; 57 % para Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 76 % para PtSnA0.5 al cabo de 4 h de reacción. Este resultado surge sobre la base de una fuerte disminución de la selectividad a reacciones de craqueo y en menor medida de isomerización; lo que tal como se ha visto en el Capítulo V se puede asignar a factores de origen geométrico y electrónico. La velocidad de reacción isomerizante, si bien disminuye en presencia de Sn, sigue siendo relativamente importante para PtSnA1.6. Esta disminución se explica por una inhibición del mecanismo de isomerización vía la fase metálica y por un parcial bloqueo de sitios ácidos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ver **Figura 7** y esquema de la **Figura 20** del Capítulo V). Para arribar a condiciones de selectividades muy pequeñas o prácticamente nulas de la isomerización esquelética, se requiere modificar el sistema catalítico con el agregado de promotores específicos.

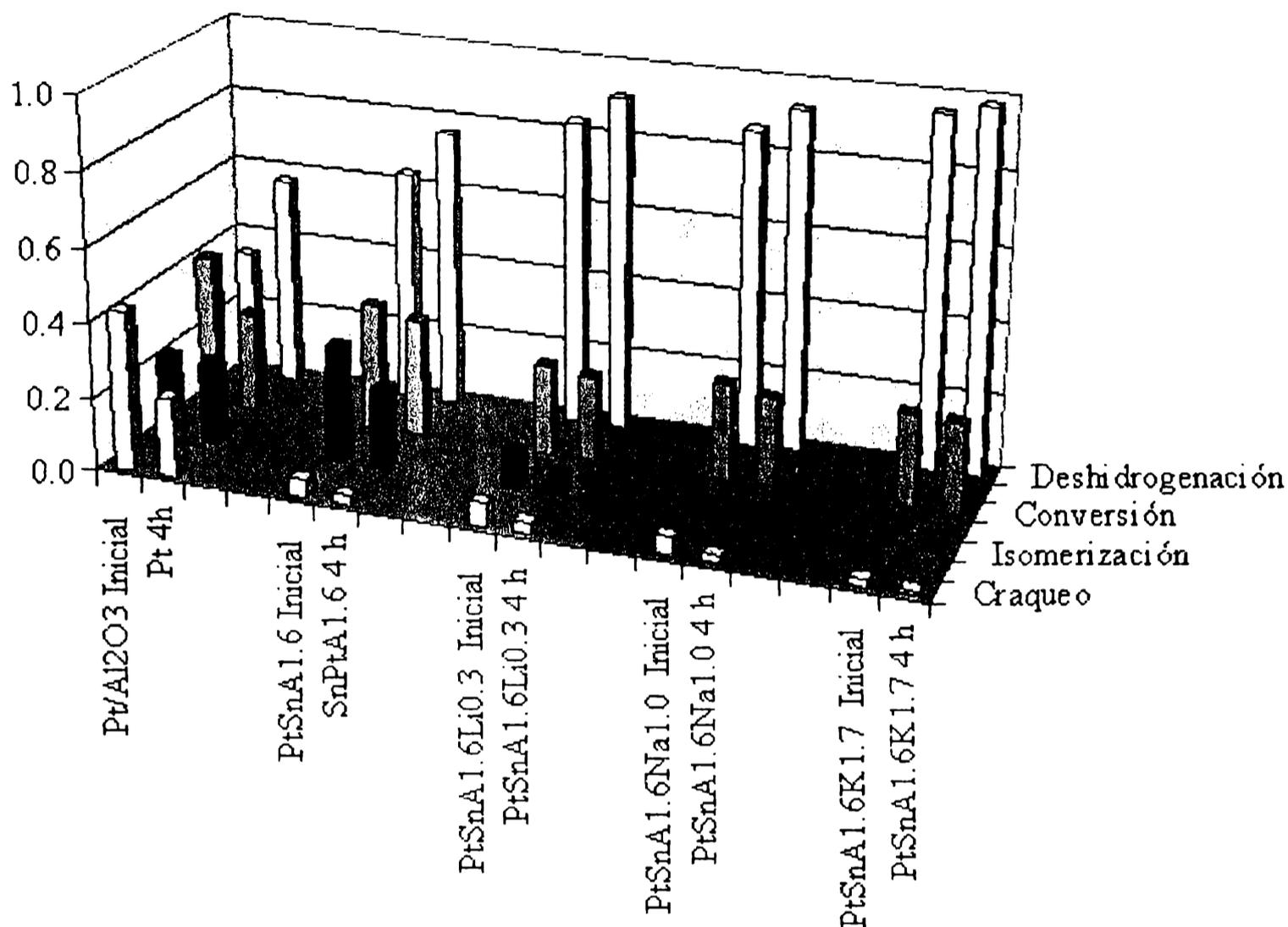
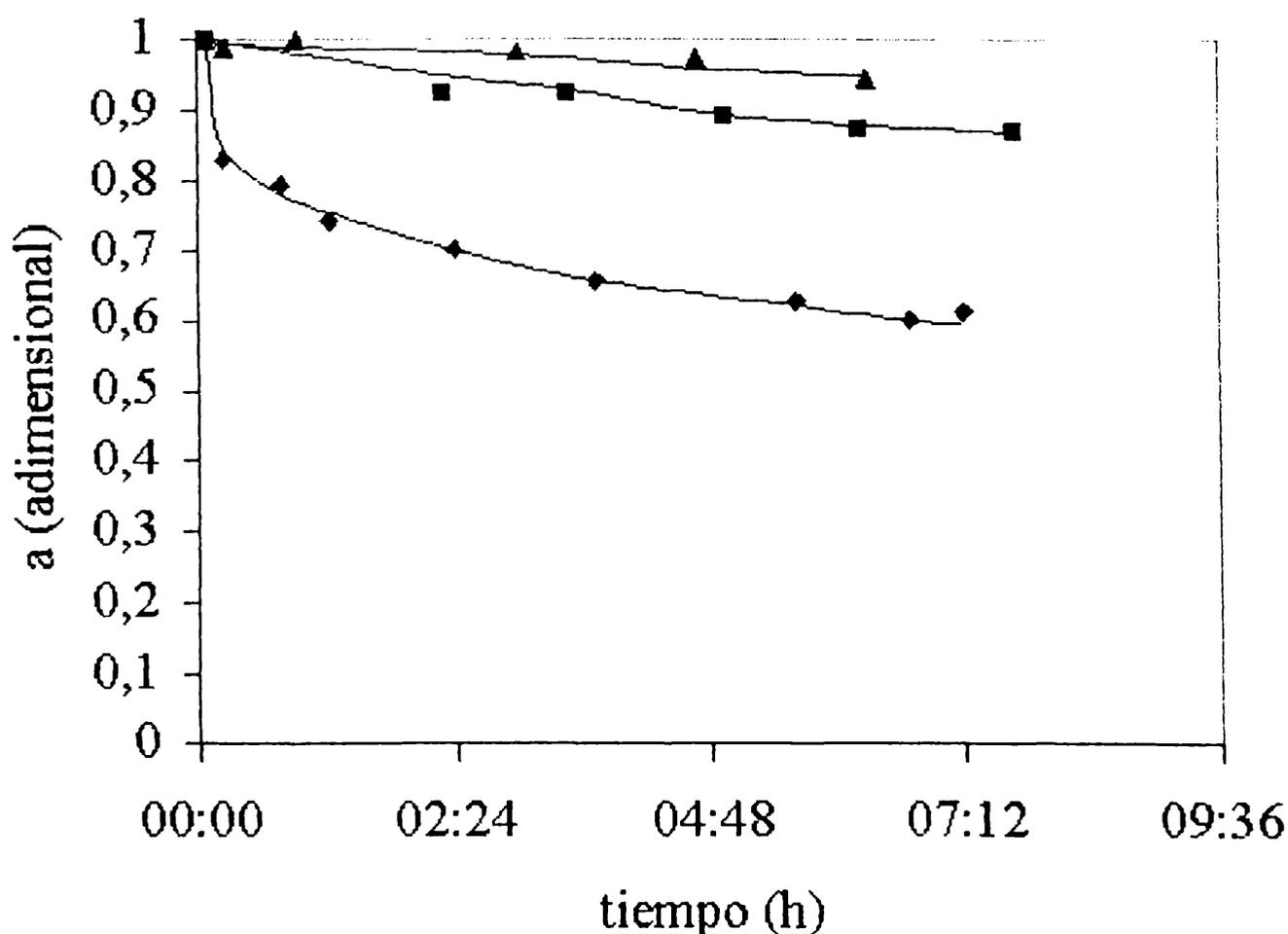


Figura 7.- Resultados de actividad para diferentes catalizadores en la deshidrogenación de isobutano al tiempo inicial y luego de 4 h en reacción. $H_2/iC_4=3$; $T=550\text{ }^\circ\text{C}$

Cuando los sistemas bimetálicos son modificados por la incorporación de metales alcalinos se evidencia, tal como lo muestra la **Figura 7**, una fuerte penalización de las reacciones de isomerización. Esta eficiencia penalizante sigue el orden $K > Na > Li$; secuencia que está totalmente de acuerdo con las conclusiones que surgen del estudio realizado previamente con respecto la influencia del agregado de metales alcalinos en la

acidez del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De tal manera resulta que la adición de K es capaz de generar un catalizador PtSnAl1.6K1.7 que conduce a selectividades a isobuteno cercanas al 100 %.

Los resultados presentados muestran que la presencia de metales alcalinos afectan básicamente las reacciones de isomerización llevadas a cabo sobre sitios ácidos del soporte y en menor proporción a las reacciones catalizadas por la fase metálica. Esto verifica las conclusiones surgidas del estudio de la transformación del IPA, con referencia a las propiedades ácido-básicas del soporte, las que pueden ser extrapoladas a los sistemas bimetálicos soportados.



**Figura 8.- Coeficiente de actividad vs. tiempo en reacción para la deshidrogenación de isobutano: ◆) Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ■) PtSn1.6/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ▲) PtSn1.6K1.7/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $\text{H}_2/\text{iC}_4=3$
 $T=550\text{ }^\circ\text{C}$**

Tal como hemos mencionado a lo largo de este trabajo de Tesis, el estudio de la estabilidad es absolutamente necesario para la viabilidad en la aplicación industrial de estos sistemas catalíticos para la deshidrogenación directa de parafinas a olefinas. Con respecto a la

estabilidad, ésta es principalmente afectada por el depósito de coque sobre la fase metálica y sobre el soporte, vía un proceso de migración superficial. Se puede cuantificar la estabilidad de estos sistemas catalíticos a partir del coeficiente de actividad a , tal como se presenta en la **Figura 8** para el catalizador monometálico, bimetálico y bimetálico modificado por K (Pt/ γ -Al₂O₃, PtSnA1.6 y PtSnA1.6K1.7).

Del análisis de la **Figura 8** resulta evidente que la presencia de Sn mejora notablemente la estabilidad con respecto al catalizador monometálico y que la presencia de K promueve aún más esta propiedad del catalizador. Si bien este efecto sobre la formación de coque puede ser explicado por modificaciones geométricas de ruptura de *ensembles* y aislación de sitios, este no parece ser el caso de acuerdo a lo que se vio por quimisorción de hidrógeno. La menor desactivación por coque debería asignarse a efectos electrónicos que generen una adecuada estabilización de la molécula de isobutano adsorbida, o efectos de “barrido” del coque formado hacia de la fase metálica hacia la fase gaseosa (desorción de precursores de coque) o hacia el soporte. Estudios de la bibliografía sobre Pt y PtSn/SiO₂ muestran que la cantidad de etileno quimisorbida a saturación disminuye en presencia de K (Cortright y Dumesic, 1995); menor tiempo de residencia de la olefina sobre el catalizador disminuye la probabilidad de su posterior transformación en residuos carbonosos altamente insaturados. Tampoco puede descartarse una reestructuración de la fase PtSn en presencia de KOH, teniendo en cuenta que el Sn tiene fuerte afinidad con el O (no así el Pt), aunque no se tiene ninguna evidencia de este hecho y, sobre la base de la relativamente pequeña influencia observada sobre la velocidad de deshidrogenación de isobutano, este efecto no parecería ser muy predominante.

A partir de estos resultados sobre catalizadores PtSn modificados por metales alcalinos, es claro que el catalizador PtSnA1.6K1.7 presenta las mejores performances actividad/selectividad/estabilidad para la deshidrogenación de isobutano a isobuteno.

VI.4.- ESTUDIO DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS MODIFICADOS POR AGREGADO DE METALES ALCALINOTÉRREOS

VI.4.1.- Preparación y caracterización de catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ modificados por Ba, Ca y Mg.

En el párrafo anterior hemos observado que los sistemas PtSn/ γ -Al₂O₃ modificados con metales alcalinos, especialmente el K, conducen a muy buenas propiedades catalíticas, principalmente en lo que respecta a la actividad, selectividad a la olefina y estabilidad de la fase activa bimetalica PtSn. En este punto de este Capítulo se analiza el efecto del agregado de iones alcalinotérreos sobre catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ en la deshidrogenación de isobutano a isobuteno.

Los metales alcalinotérreos fueron agregados al sólido catalítico por impregnación a partir de sus nitratos en solución acuosa (ver Capítulo III), de manera de obtener una relación metal alcalino a platino igual a 10; esta relación es similar a la que presenta las mejores performances para la modificación por metales alcalinos. En todos los casos el depósito del metal alcalinotérreo se realizó sobre catalizadores bimetalicos con relaciones Sn/Pt = 0,4 y 1,6. Los sistemas se denominan de igual manera que la usada para los sistemas modificados por Li, Na y K, PtSnAx.xMy.y; M: Mg, Ca, Ba; y.y indica porcentaje en peso.

Para analizar el efecto del agregado del ion del metal alcalinotérreo sobre las propiedades ácidas de los sólidos, se tomaron como base catalizadores modificados por Ba. Se llevaron a cabo ensayos de FTIR usando piridina como molécula sonda. Los sistemas modificados por Ba fueron también analizados por XPS.

Es conocido que la piridina presenta bandas de absorción en la zona de 1450, 1580, 1615 cm⁻¹, atribuidas a la presencia de sitios ácidos del tipo Lewis y bandas a 1639, 1540 y 1488 cm⁻¹, asociadas a iones piridinio, los que se adsorben sobre sitios Brønsted. (Tretyakov y Filimonov, 1973; Rajadhyaksha y Knozinger, 1988).

En la **Figura 9** se presentan los resultados obtenidos como espectros FTIR en la adsorción de piridina sobre los sistemas catalíticos bimetalicos PtSn modificados por Ba (PtSnA1.6Ba7.0), presentando además como referencia el espectro correspondiente a la γ -Al₂O₃.

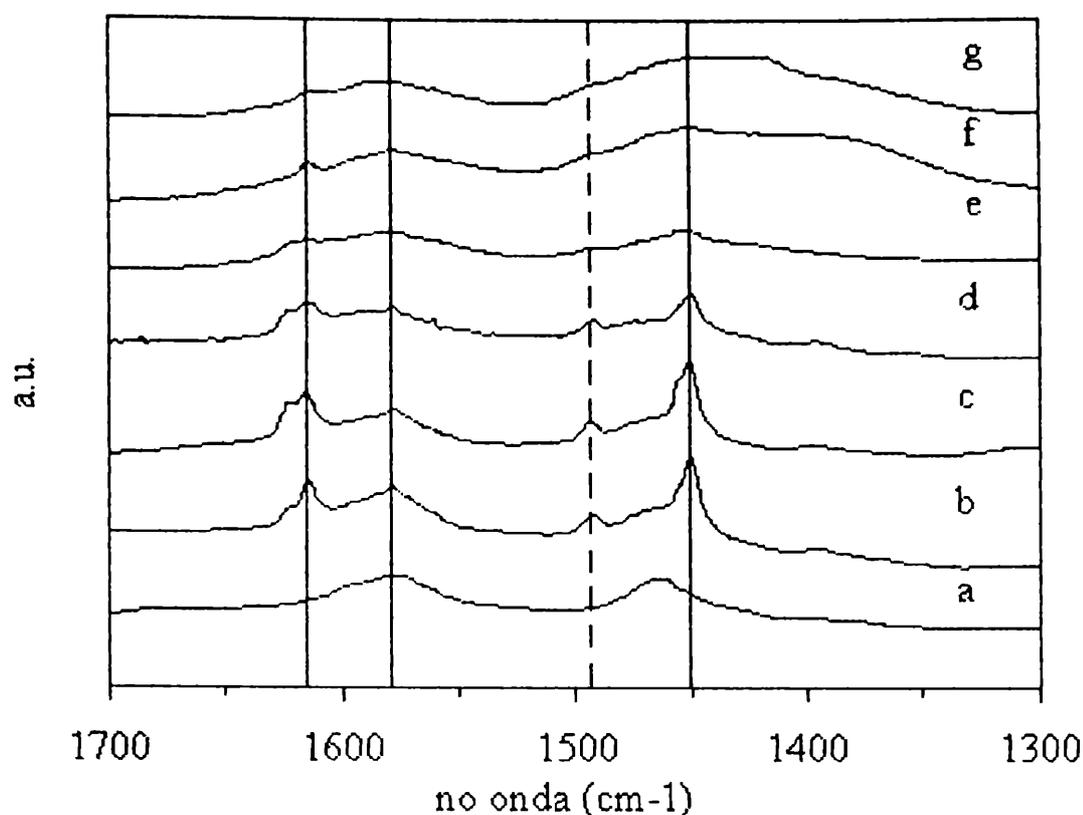


Figura 9.- Espectros FTIR de piridina adsorbida sobre catalizadores PtSn. a) γ -Al₂O₃ sin piridina; b) γ -Al₂O₃; c) Pt/ γ -Al₂O₃; d) PtSnA0.4; e) PtSnA1.6; f) PtSnA0.4Ba7.0; g) PtSnA1.6Ba7.0.

La curva *a* corresponde a la alúmina luego del proceso de desgasificación y se incluye como comparación; las restantes se obtuvieron luego de la adición de piridina. Las curvas *b* (γ -Al₂O₃) y *c* (Pt/ γ -Al₂O₃) presentan bandas muy similares indicando que la adición de Pt no afecta en forma apreciable la distribución de los sitios ácidos del soporte. Las curvas *d* (PtSnA0.4) y *e* (PtSnA1.6) muestran que la adición de Sn afecta en parte la cantidad de sitios ácidos del soporte. Tal como ya se discutió en el Capítulo V, este efecto puede asignarse al hecho que, una vez el Sn reacciona con la fase Pt durante el proceso de activación del catalizador, una fracción de este Sn sufre un proceso de migración a la interface metal-soporte donde permanece interactuando con la γ -Al₂O₃ y en estado iónico. A mayor cantidad de Sn adicionado mayor es la neutralización de los sitios ácidos totales (ver reducción de intensidad de las bandas de absorción en las curvas *d* y *e*). Sin embargo, la eliminación de este tipo de sitios (activos para reacciones de isomerización) no logra ser completa para PtSnA1.6.

La adición de metales alcalinotérreos (Ba en este caso) provoca modificaciones en el soporte que parecen ser similares a las que dan lugar los metales alcalinos. Esto es lo que se puede interpretar de la **Figura 9** (f y g), donde se observa la completa neutralización de la totalidad de los sitios ácidos (desaparecen en el diagrama las bandas de absorción correspondientes). Se demuestra que el Ba cumple con uno de los objetivos principales por el que fue propuesto; en este caso, el de eliminar totalmente la acidez original de la γ -Al₂O₃. Queda por analizar cuál es el efecto del agregado de Ba sobre la naturaleza fisicoquímica de la fase activa y, al mismo tiempo, cuál es la influencia de las eventuales modificaciones de la fase bimetálica soportada, sobre las propiedades catalíticas fundamentales.

La espectroscopía XP se utilizó para caracterizar los catalizadores PtSnA0.4Ba7.0 y PtSnA1.6Ba7.0. En la **Tabla 6** se presentan resultados XPS obtenidos sobre estos sistemas catalíticos. De la misma manera que en el caso de los metales alcalinos, el Pt se encuentra completamente reducido y la presencia de Ba genera ciertas modificaciones de naturaleza electrónica, en base a corrimientos que se observan con respecto al catalizador bimetálico PtSnA.

Tabla 6.- Energías de enlaces en eV y relación Sn(0)/Sn(II,IV) determinados por XPS, para los catalizadores PtSn modificados por Ba.

Catalizador	Pt 4 $d_{5/2}$ (eV)	Ba 3 $d_{5/2}$ (eV)	Sn 3 $d_{5/2}$ (eV)	Sn(0)/Sn(II,IV)
PtSnA0.4	313,6	-	483,6-486,8	0,42
PtSnA0.4Ba7.0	314,5	779,8	484,2-487,3	0,35
PtSnA1.6	314,0		483,6-487,2	0,20
PtSnA1.6Ba7.0	314,3	779,7	484,3-487,3	0,22

Los espectros del Sn 3 $d_{5/2}$ fueron deconvolucionados mostrando dos picos alrededor de 484 y 487 eV, los que se asocian a Sn(0) y Sn(II,IV), respectivamente. En todos los casos el porcentaje de Sn metálico está en el rango entre el 20 y el 30 %, lo que indica la posible formación de aleaciones PtSn generados por una interacción específica entre el Pt y el Sn en la etapa de preparación, tal como se demostró por EXAFS en el caso de catalizadores PtSnA1.6 y PtSnS0.7.

En la **Figura 10** se muestran los espectros XP del Sn $3d_{5/2}$ obtenidos luego de la reducción *in situ* de los catalizadores PtSnA0.4 y PtSnA0.4Ba7.0 en los que se aprecia que el agregado de Ba influye en el valor de la energía de unión.

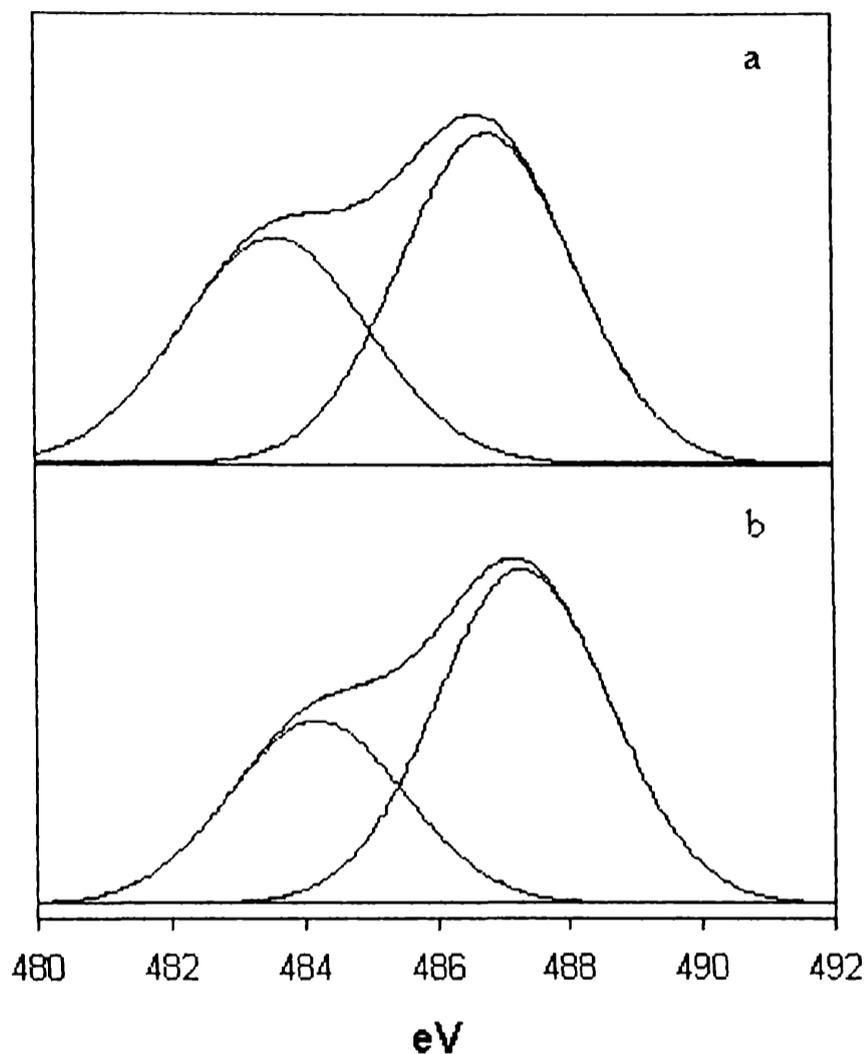


Figura 10.- Espectros XP del Sn $d_{5/2}$ de los catalizadores a) PtSn0.4; b) PtSn0.4Ba7.0

En la **Figura 11** se presentan los espectros XP del Sn $3d_{5/2}$ de los catalizadores PtSnA1.6 y PtSnA1.6Ba7.0 en los que se aprecia que el agregado de Ba influye en el valor de la energía de unión.

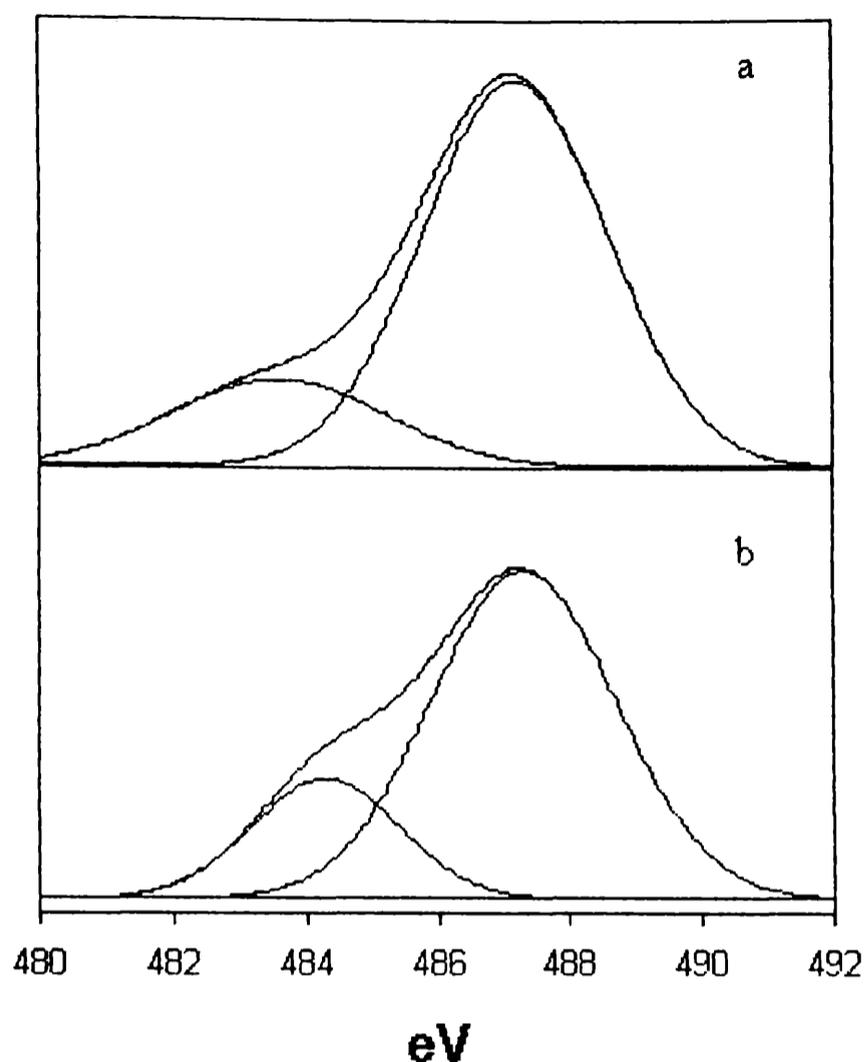


Figura 11.- Espectros XP del Sn $d_{5/2}$ de los catalizadores a) PtSn1.6; b) PtSn1.6Ba7.0

VI.4.2.- Comportamiento catalítico de los sistemas bimetálicos modificados por metales alcalinotérreos.

En la **Figura 12** se muestran los valores de conversión y selectividades iniciales y los determinados luego de 4 horas de reacción para los catalizadores, PtSnA0.4, PtSnA1.6, PtSnA1.6Mg1.2, PtSnA1.6Ca2.0 y PtSnA1.6Ba7.0. En este caso la reacción se lleva a cabo con isobutano puro a 550 °C. Se observa que los catalizadores que no tienen aditivos para inhibir la acidez muestran una muy rápida desactivación, mientras que los modificados con metales alcalinotérreos mantienen valores altos de actividad luego de 4 h de reacción. En lo que respecta a la selectividad deshidrogenante a isobuteno, en todos los casos son próximas al 100 % para los catalizadores modificados.

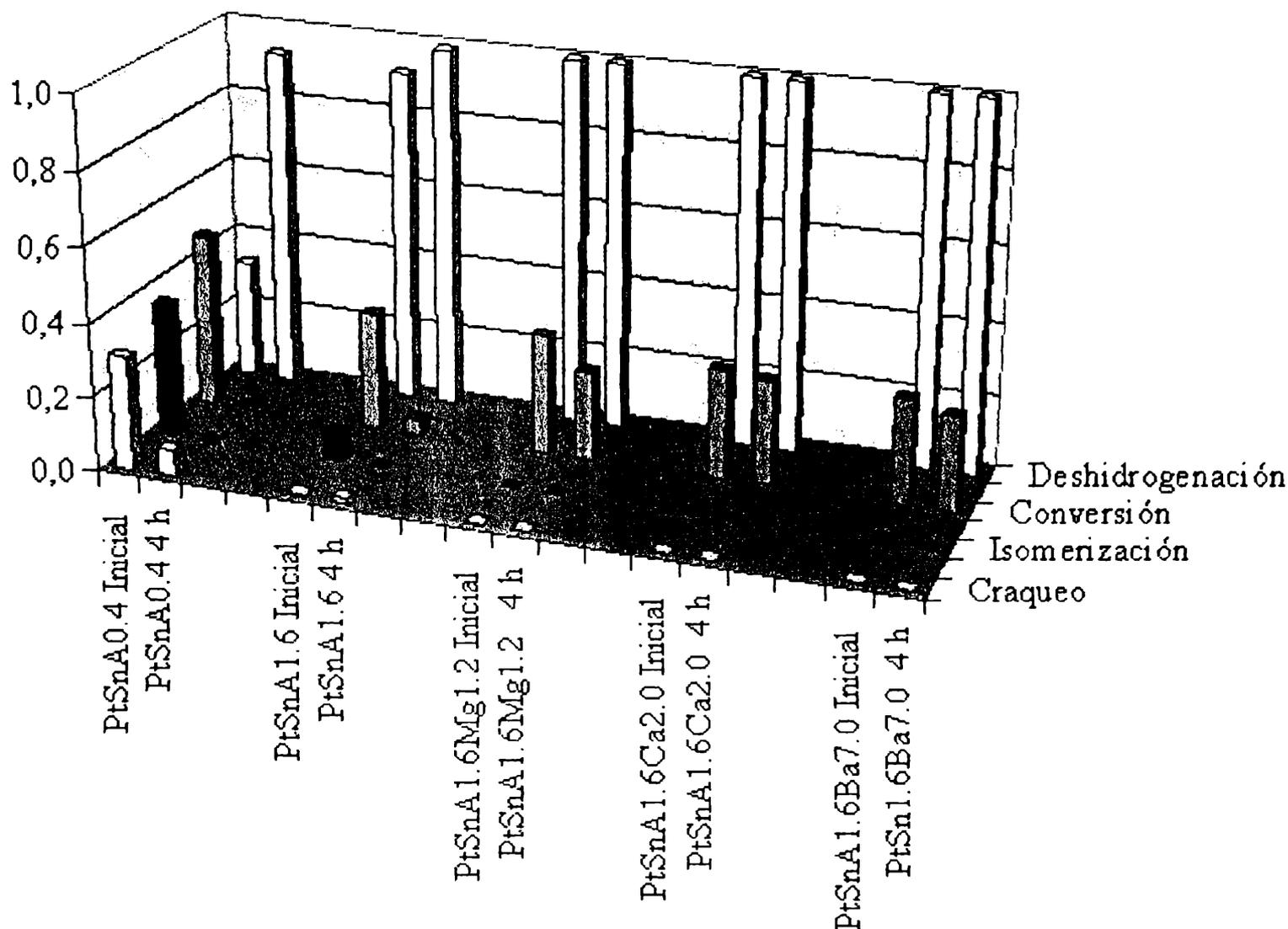


Figura 12.- Resultados de actividad para diferentes catalizadores, modificados con alcalinotérreos, en la deshidrogenación de isobutano al tiempo inicial y luego de 4 h en reacción . Isobutano puro T= 550 °C.

En los ensayos catalíticos, todos los catalizadores PtSnx.xMy.y mostraron una conversión inicial similar a la de los correspondientes PtSn, lo que está de acuerdo con los resultados XPS. La selectividad a isobuteno resulta notablemente mejorada, debido a la inhibición de las reacciones de isomerización, manteniéndose siempre por encima del 98 %.

La actividad de estos catalizadores con respecto al tiempo de reacción, muestra una disminución menor que la que se observa para los catalizadores correspondientes sin

modificador (PtSn). La velocidad de desactivación se cuantificó por medio del coeficiente de actividad a .

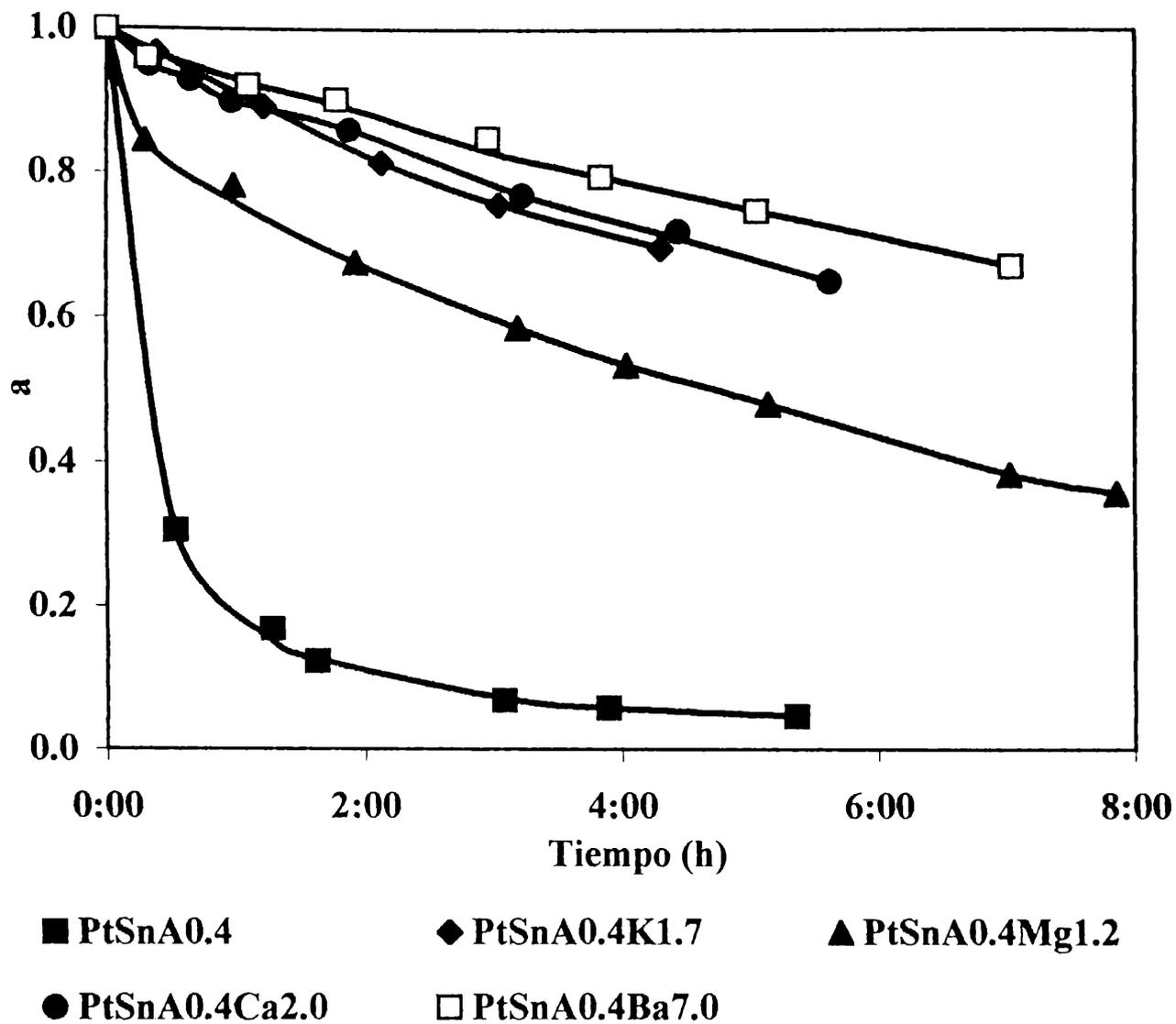


Figura 13.- Coeficientes de actividad en función del tiempo de reacción para catalizadores PtSnA0.4My.y. T=550 °C, Isobutano puro.

En la **Figura 13** se representan los valores del coeficiente de actividad en función del tiempo para los catalizadores PtSnA0.4My.y. Como en el caso de los modificadores alcalinos, el efecto es función del elemento utilizado. Los gráficos de a para PtSnA0.4 y PtSnA0.4K1.7 se representaron como referencia, evidenciando la importante mejora que existe cuando se neutralizan los sitios ácidos del soporte. Luego de cuatro horas de reacción se puede apreciar que $a = 0,54$ para PtSnA0.4Mg1.2, mientras que para PtSnA0.4Ba7.0, PtSnA0.4Ca2.0, PtSnA0.4K1.7 está alrededor de 0,75.

En la **Figura 14** se muestran los valores de a para los catalizadores PtSn1.6My.y, donde se puede apreciar que para el catalizador PtSnA1.6Mg1.2, $a = 0.78$, mientras que $a > 0.90$ para My.y = Ca2.0, Ba7.0 o K1.7.

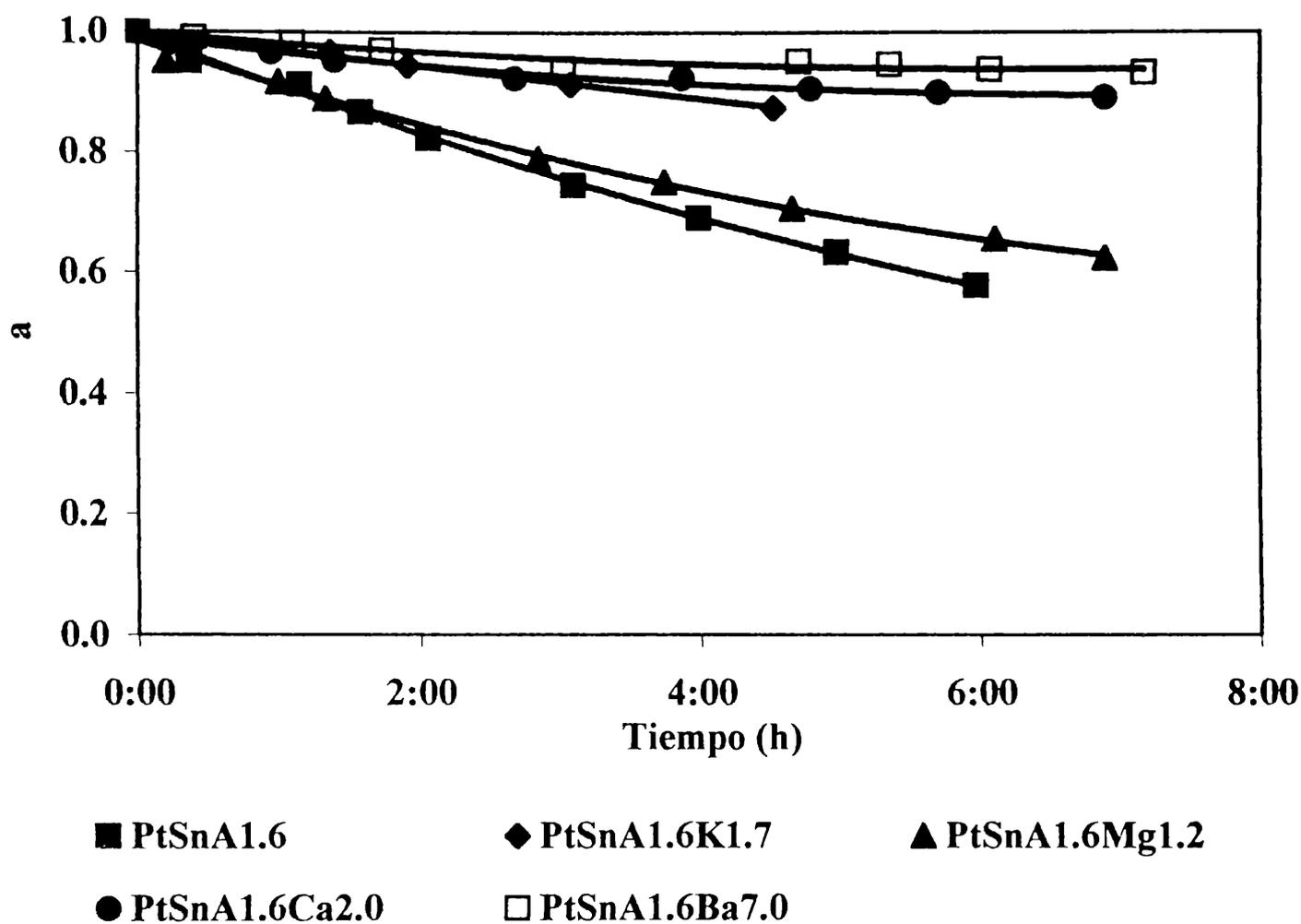


Figura 14 Coeficiente de actividad vs. tiempo para catalizadores PtSn1.6My.y, T=550 °C, Isobutano puro.

De estos resultados se puede apreciar que la serie con mayor contenido de Sn es claramente la más estable y se puede establecer también que el efecto del metal alcalinotérreo sigue la secuencia Mg<Ca≈Ba. Además, puede concluirse que los sistemas modificados por Ba o Ca junto a los de K son los más estables.

VI.5.- CONCLUSIONES SOBRE LAS MODIFICACIONES DE METALES ALCALINO O ALCALINOTÉRREOS A CATALIZADORES PtSn/ γ -Al₂O₃

En este Capítulo se agregaron metales alcalinos (Li, Na, K) o alcalinotérreos (Mg, Ca, Ba), con el objeto de modificar las propiedades ácidas del soporte γ -Al₂O₃ de manera tal que

se inhiba las propiedades isomerizantes, para obtener mejores selectividades a isobuteno a partir de la deshidrogenación de isobutano.

En el caso de metales alcalinos se demostró que el agregado de Li causa modificaciones en las propiedades texturales, apareciendo “*patches*” y una disminución de la superficie BET, lo que se asigna a una fusión parcial del hidróxido de Li. Este efecto no se observa para Na y K. Las modificaciones de las propiedades ácido-básicas del soporte γ -Al₂O₃ manifestadas a través de la transformación del IPA, muestran claramente la fuerte penalización de la acidez superficial en presencia de estos metales alcalinos, según la secuencia Li < Na < K, para una misma relación atómica entre el metal alcalino y el platino. Esta secuencia es consistente con la de los radios iónicos de estos elementos.

Los metales alcalinotérreos en una relación atómica con el Pt próxima a 10, similar a la máxima usada para los alcalinos, también son agregados con el fin de modificar las propiedades ácidas de la γ -Al₂O₃. Los ensayos FTIR indican que la acidez Brønsted y Lewis desaparecen cuando se le incorpora Ba.

Las ensayos catalíticos muestran que para todos los sistemas modificados por metales alcalinos o alcalinotérreos la actividad no resulta apreciablemente modificada con respecto al catalizador PtSn/ γ -Al₂O₃ correspondiente. Esto está de acuerdo con lo observado en quimisorción de hidrógeno para sistemas Pt/ γ -Al₂O₃ y PtSn/ γ -Al₂O₃ promovidos con Li, donde no se observan cambios en la cantidad total de hidrógeno quimisorbido, lo que indica que la accesibilidad del platino (metal activo) permanece inalterable. En el mismo sentido se manifiestan los resultados XPS sobre sistemas modificados por Li, K y Ba; en este caso si bien aparecen algunas modificaciones en las energías de enlace no se observan cambios en las relaciones Sn(0)/Pt para sistemas bimetálicos correspondientes.

La selectividad para los sistemas bimetálicos resulta favorablemente afectada por el agregado de metales alcalinos o alcalinotérreos. Todos los sistemas catalíticos ven disminuir fuertemente la selectividad isomerizante, la que resulta prácticamente nula para los sistemas con mayor radio iónico (Ba, Ca, Mg, K), lo que permite alcanzar valores de selectividad a isobuteno próximas al 100 %.

La estabilidad durante la reacción resulta también promovida por el agregado de metales alcalinos o alcalinotérreos, alcanzándose coeficientes de actividad mayores a 0,90 luego de 4

horas de reacción en los sistemas PtSnAl_{1.6} modificados por Ba, Ca y K. Estos sistemas son sobre los que se analizarán en el próximo Capítulo la capacidad de regeneración. Si bien no se llevó a cabo un estudio sistemático del origen de esta mejora en la estabilidad y del mecanismo de la desactivación, sobre la base de resultados de la bibliografía se puede postular que la presencia de estos promotores alcalinos o alcalinotérreos disminuyen la energía de quimisorción de las olefinas y, por lo tanto, su tiempo de residencia y con ello la posibilidad de continuar su transformación a precursores de coque.

VI.6.- REFERENCIAS

- Casella M.L., Siri G.J., Santori G.F., Ferretti O.A., Ramírez de Agudelo M., *Langmuir* **13** (2000) 5639.
- Cortright R. D., Dumesic J. A., *Appl. Catal., A*, **129** (1995) 101.
- Cortright R.D., Hill J.M., Dumesic J.A., *Catal. Today* **55** (2000) 213.
- de Miguel S., Castro A., Scelza O.A., Soria J., *Catal.Lett.* **32** (1995) 281.
- de Miguel S., Caballero Martínez A., Castro A., Scelza O.A., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **65** (1996) 131.
- Gervasini A., Fenyvesi J., Auroux A., *Catal. Lett.*, **43** (1997) 219.
- Rajadhyaksha, R.A.; H. Knozinger, *Appl.Catal* **51** (1988) 81.
- Siri G.J., Casella M.L., Santori G.F., Ferretti. O.A. *Ind.Eng. Chem.Research*, **36** (1997) 4821.
- Tretyakov, N.E; V.N. Filimonov, *Kinet, Katal* **14** (1973) 803.

CAPÍTULO VII.- REGENERABILIDAD DE CATALIZADORES A BASE DE PtSn EN LA DESHIDROGENACIÓN DE ISOBUTANO.

VII.1.-	INTRODUCCIÓN	1
VII.2.-	ENSAYOS CATALÍTICOS. CICLOS REACCIÓN-REGENERACIÓN	3
VII.2.1.-	Ciclos reacción-regeneración con catalizadores modificados por K	3
VII.2.2.-	Ciclos reacción-regeneración con catalizadores modificados por Ba.	5
VII.2.3.-	Caracterización de catalizadores frescos y postreacción modificados por K y Ba.	6
VII.3.-	CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES PtSn FRESCOS Y USADOS POR EXAFS	10
VII.4.-	CONCLUSIONES	13
VII.5.-	REFERENCIAS	14

CAPÍTULO VII.- REGENERABILIDAD DE CATALIZADORES A BASE DE PtSn EN LA DESHIDROGENACIÓN DE ISOBUTANO.

VII.1.- INTRODUCCIÓN

La deshidrogenación directa de parafinas livianas es una reacción endotérmica que requiere la aplicación de severas condiciones operativas (temperaturas por encima de 500 °C en el caso del isobutano, bajas relaciones H/C, ausencia de oxidantes en la alimentación). Bajo estas condiciones, los sistemas monometálicos y bimetálicos se ven sometidos a condiciones favorables para la promoción de mecanismos de sinterizado y envenenamiento de sitios activos por formación de coque.

En los resultados que hemos presentado en los Capítulos V y VI se demuestra que el mecanismo de sinterizado no es la causa principal de la pérdida de actividad en función del tiempo de reacción. La formación de residuos de hidrocarburos altamente insaturados (coque) es la causa de la desactivación durante la reacción. El agregado de promotores metálicos (Sn, metales alcalinos o alcalinotérreos) disminuye la velocidad y la cantidad de coque depositado, pero no llega a inhibirla. Por ejemplo, al cabo de 8 horas de reacción a 550 °C con una alimentación compuesta por isobutano puro, por TGA se determinaron 3,3 y 3,0 % p/p de coque para catalizadores PtSnA1.6 y PtSnA1.6K1.7, respectivamente. La evolución del coeficiente de actividad en función del tiempo de reacción, en estas condiciones, se muestra en la **Figura 1** para el catalizador Pt/ γ -Al₂O₃, PtSnA0.4 y PtSnA1.6. Esto implica que cualquier operación industrial para este tipo de procesos debe concebirse a través de sucesivos ciclos reacción-regeneración, con duración de algunas horas y seguramente con 2 ó más reactores en paralelo para que dicha operación sea continua; mientras un/algunos reactor/es se encuentran en proceso de reacción el/los restante/s están regenerándose.

Los procesos de regeneración pasan por la eliminación del coque por combustión controlada en presencia de aire; en este trabajo las condiciones que se utilizan se describen el Capítulo III, debiendo hacer circular aire por el reactor aumentando la temperatura a una velocidad de 5 °C min⁻¹ hasta 550 °C, evitando incrementos elevados de la misma en la superficie del catalizador, lo que puede conducir a sinterizado o segregación. Para lograr la

recuperación de la actividad inicial se mantiene el flujo de aire por 1 h después de alcanzar la temperatura final de regeneración.

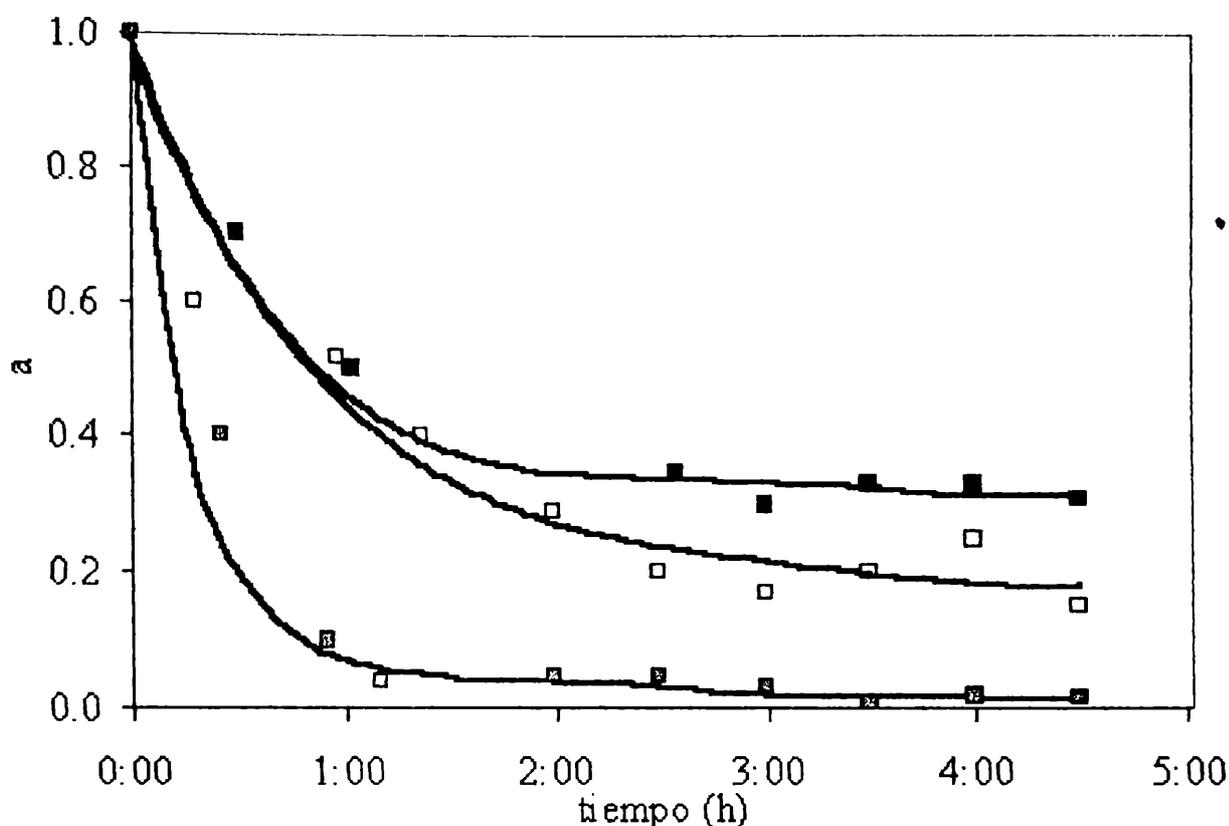


Figura 1.- Coeficiente de actividad vs. tiempo de reacción para: ■ Pt/Al₂O₃; □ PtSn0.4; ■ PtSn1.6. T=550 °C; Isobutano puro.

Debido a que este proceso se concibe operando a través de sucesivos ciclos reacción-regeneración, el análisis de la regenerabilidad surge como una propiedad de fundamental interés, ya sea desde el punto de vista académico como desde el punto de vista aplicado. Esta propiedad resultaría definitiva con respecto a la viabilidad industrial, o no, de un catalizador a base de Pt para deshidrogenación de isobutano. A pesar de ello, éste no es un tema al que se le haya dedicado un gran espacio en la bibliografía. En esta dirección, en el capítulo II se mencionó que en catalizadores PtSn soportados sobre γ -Al₂O₃ (Sn/Pt=3) preparados por coimpregnación de H₂PtCl₆ y SnCl₂, no resulta posible recuperar los niveles de actividad del ciclo anterior para la deshidrogenación de n-butano (Yining y colab., 1991); la actividad deshidrogenante disminuye de ciclo en ciclo, al mismo tiempo que determinan por

espectroscopía Mossbauer que la concentración de las aleaciones PtSn se incrementaban en función del número de ciclos. Resultados similares son presentados en otros trabajos (Stagg y colab., 1997; Pierpauli, y Querini, 2000).

En este Capítulo se estudiarán las propiedades de regenerabilidad en sistemas PtSn/ γ -Al₂O₃ preparados vía QOMS/M, modificados por metales alcalinos y alcalinotérreos y no modificados. La elección de estos sistemas se basa en los buenos rendimientos a isobuteno que se obtienen por el agregado de Sn (inhibición de reacciones de craqueo) y por el agregado de alcalino o alcalinotérreos (inhibición de reacciones de isomerización). Por otra parte en el Capítulo V, los resultados exploratorios con respecto a la desactivación-regeneración, llevados a cabo sobre sistemas preparados vía QOMS/M en comparación a los métodos convencionales, fueron alentadores en lo relativo a la estabilidad y regenerabilidad de la fase activa PtSn. En la parte final se presentan resultados del estudio EXAFS realizado sobre catalizadores frescos y postreacción luego de sucesivos ciclos reacción-regeneración, en sistemas PtSnA0.4 y PtSnA1.6. En todos los ensayos catalíticos la corriente de alimentación es isobutano puro, con el objeto de generar condiciones de extrema severidad desde el punto de vista de la formación de coque.

VII.2.- ENSAYOS CATALÍTICOS. CICLOS REACCIÓN-REGENERACIÓN

VII.2.1.- Ciclos reacción-regeneración con catalizadores modificados por K

En esta sección se presentarán resultados obtenidos sobre catalizadores PtSnA0.4, PtSnA1.6, PtSnA0.4K1.7 y PtSnA1.6K1.7. Estos catalizadores fueron elegidos teniendo en cuenta que en el Capítulo VI se demostró que en el caso de la modificación del catalizador con metales alcalinos, los mejores resultados se obtuvieron cuando se agrega un porcentaje en peso del orden de 1,7 % en K, lo que corresponde a una relación atómica K/Pt de aproximadamente 8,5. Los sistemas monometálicos Pt/ γ -Al₂O₃ también se analizaron, pero debido a que en las condiciones aquí estudiadas se desactivan muy rápidamente, los resultados no serán reportados. Los valores de conversión y selectividad para el primer ciclo se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1.- Conversión y Selectividades de catalizadores PtSn0.4 y PtSn1.6 modificados con K al inicio y a 4 h en reacción. $H_2/iC_4=3$; $T=550\text{ }^\circ\text{C}$

	Sel. Craqueo	Sel. Isomerizacion	Sel. Deshidrogenacion	Conversión
PtSnA0.4 Inicial	0,06	0,35	0,59	0,24
PtSnA0.4 4 h	0,04	0,03	0,92	0,07
PtSnA1.6 Inicial	0,02	0,10	0,88	0,22
PtSnA1.6 4 h	0,07	0,01	0,93	0,05
PtSnA0.4K1.7 Inicial	0,01	0,01	0,98	0,31
PtSnA0.4K1.7 4 h	0,00	0,00	1,00	0,21
PtSnA1.6K1.7 Inicial	0,01	0,00	0,99	0,30
PtSnA1.6K1.7 4 h	0,00	0,00	1,00	0,26

En la **Figura 2** se presentan las curvas de coeficiente de actividad **a** en función del tiempo de reacción en la deshidrogenación de isobutano ($550\text{ }^\circ\text{C}$, isobutano puro en la alimentación) para sucesivos ciclos reacción-regeneración.

Los resultados obtenidos indican que los sistemas analizados (PtSnA0.4K1.7 y PtSnA1.6K1.7) son capaces de recuperar los valores de actividad iniciales para el catalizador fresco, manteniendo curvas similares de variación de **a** vs. **t**. También se conservan de ciclo en ciclo los valores de selectividad. La secuencia de estabilidad en función del tiempo es $PtSnA0.4 < PtSnA1.6 < PtSnA0.4K1.7 < PtSnA1.6K1.7$, demostrando el efecto estabilizador no solo del Sn sino también del K. En todos los casos los niveles de selectividad también son mantenidos de ciclo en ciclo, registrándose valores superiores al 99 % para PtSnA1.6K1.7.

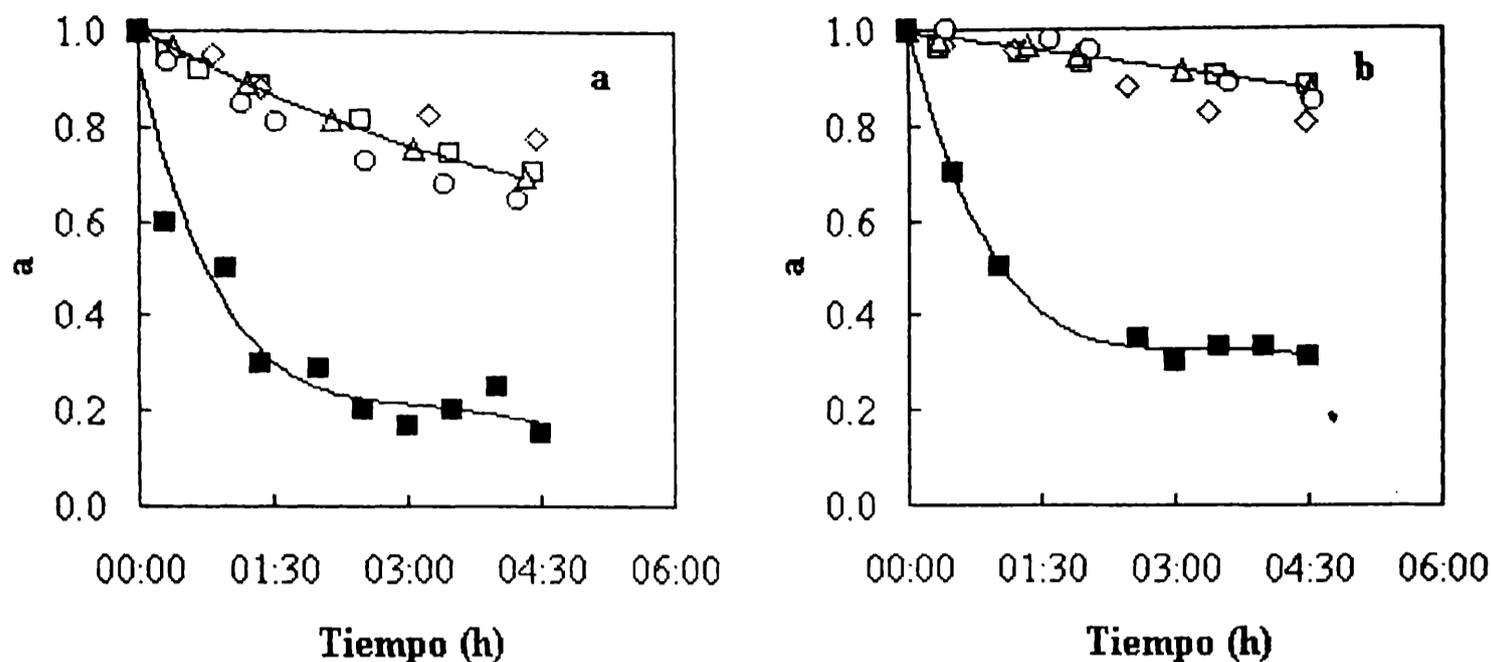


Figura 2.- Coeficientes de actividad vs tiempo de reacción para cada ciclo de desactivación regeneración. □ Fresco; ◇ Regeneración 1; △ Regeneración 2; ○ Regeneración 3; ■ Sin potasio; a) PtSnA0.4K1.7 b) PtSnA1.6 K1.7

VII.2.2.- Ciclos reacción-regeneración con catalizadores modificados por Ba.

En el Capítulo VI se observó que los sistemas conteniendo metales alcalinotérreos, igualmente que los modificados por alcalinos, muestran una menor velocidad de desactivación cuando se los compara con los correspondientes PtSn.

Esta variable es afectada por el tipo de promotor; los sistemas PtSnA modificados con Mg, alcanzan un mayor nivel de desactivación que los correspondientes catalizadores promovidos por Ba o Ca. A partir de estos resultados se eligió el catalizador PtSnA1.6Ba7.0 para analizar la regenerabilidad de la fase activa a través de sucesivos ciclos reacción-regeneración

Con respecto a la regenerabilidad, luego de sucesivos ciclos desactivación-regeneración, se observa que este sistema tiene una muy buena performance, similar a la que presentan los sistemas modificados por K (ver Figura 3). La actividad inicial se recupera, luego de cada ciclo de regeneración, y la curva α vs. t se repite de ciclo en ciclo, al igual de lo que ocurre con los valores de selectividad a isobuteno que en estos casos son próximos al 100 %.

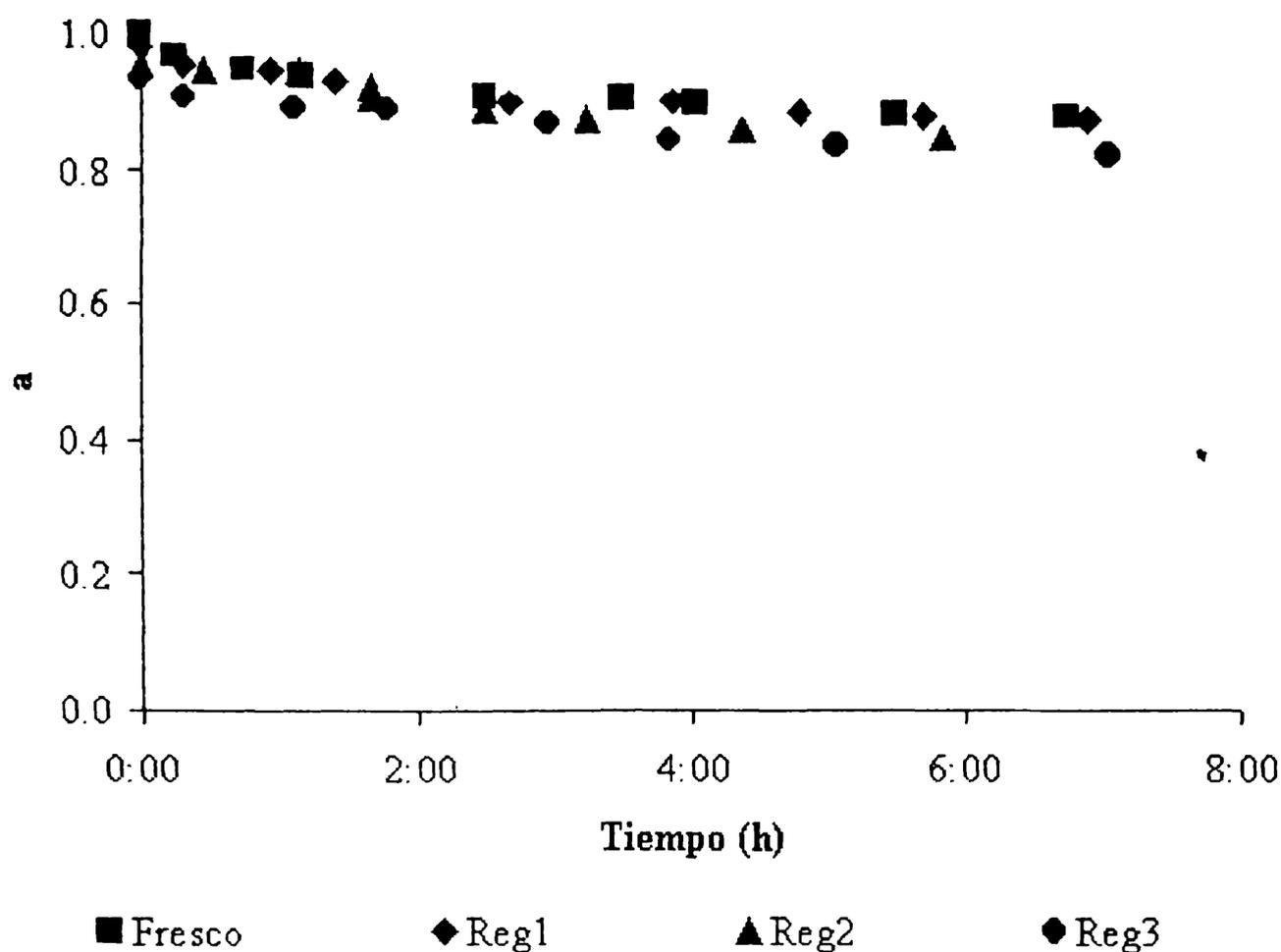


Figura 3.- Coeficiente de actividad vs. tiempo de reacción. T=550 °C. Isobutano puro para PtSn1.6Ba7.0

VII.2.3.- Caracterización de catalizadores frescos y postreacción modificados por K y Ba.

Los catalizadores frescos y usados luego de ser sometidos a 4 procesos de regeneración no muestran signos apreciables de sinterizado. Las fotos TEM permiten observar distribuciones y tamaños promedios de partículas similares. El incremento en el tamaño promedio de partículas, con respecto al sistema fresco, es de sólo 0,2-0,3 nm para los catalizadores analizados por TEM luego de 4 ciclos.

Los procesos de regeneración pueden conducir a modificaciones en la naturaleza de la fase activa PtSn. Los resultados indican que la regeneración no genera importantes cambios en las propiedades catalíticas de estas fases; la repetitividad que se observa entre ciclos es muy clara al respecto. De acuerdo a lo que se conoce de la bibliografía para sistemas

Capítulo VII. Regenerabilidad de Catalizadores a Base de PtSn en la Deshidrogenación de Isobutano

PtSn/ γ -Al₂O₃, esto resulta una característica distintiva que se pone de manifiesto en nuestros sistemas. Los diagramas XPS que se presentan en **Figura 4**, **Figura 5**, **Figura 6** y **Figura 7** evidencian una notable similitud entre los correspondientes catalizadores frescos y usados luego de sucesivos ciclos reacción-regeneración.

Tabla 2. Energías de enlace en eV y fracción de estaño metálico para catalizadores frescos y usados (PtSn/ γ -Al₂O₃ y PtSn/ γ -Al₂O₃ modificados por Ba o K).

Catalizador	Pt 4d _{5/2}	Ba 3d _{5/2} ó K 2p _{3/2}	Sn 3d _{5/2}		Sn(0)/Sn ^{TOTAL}	Sn(0)/Pt
			Sn(0)	Sn(II,IV)		
PtSnA1.6 ^f	314,0	-	483,6	487,2	0,20	0,32
PtSnA1.6 ^u	314,0	-	483,6	487,2	0,22	0,35
PtSnA0.4Ba7.0 ^f	314,5	779,8	484,2	487,5	0,30	0,12
PtSnA1.6Ba7.0 ^f	314,3	779,7	484,3	487,3	0,22	0,35
PtSnA0.4Ba7.0 ^u	315,0	780,1	484,4	487,5	0,39	0,16
PtSnA1.6Ba7.0 ^u	315,2	780,0	484,5	487,4	0,24	0,38
PtSnA1.6K1.7 ^f	315,0	293,6	483,6	487,3	0,21	0,34
PtSnA1.6K1.7 ^u	314,9	293,4	484,0	487,5	0,19	0,30

En la **Tabla 2** se presentan los resultados de las energías de enlace, la fracción de Sn metálico a Sn iónico y la relación atómica Sn(0)/Pt, obtenidos por XPS sobre los sistemas frescos y usados. Estos resultados confirman las conclusiones que surgen de los ensayos catalíticos y de la simple observación de los diagramas XPS (**Figura 4**, **Figura 5**, **Figura 6**, y **Figura 7**). Los sistemas bimetálicos PtSn preparados vía QOMS/M, promovidos o sin promover por metales alcalinos o alcalinotérreos, son excepcionalmente estables luego de sucesivos ciclos reacción-regeneración. Las diferencias existentes en función de la relación Sn/Pt o del promotor alcalino o alcalinotérreo utilizado se manifiestan en los valores de actividad, selectividad o estabilidad durante el transcurso de la reacción; cuando se regenera

el catalizador para iniciar un nuevo ciclo reactivo, la fase activa recupera sus propiedades iniciales y se encuentra disponible para reiniciar el proceso de reacción.

En el punto que sigue se hace un estudio EXAFS para catalizadores PtSn preparados vía QOMS/M, con el fin de establecer si las aleaciones PtSn observadas en los catalizadores frescos (Capítulo V), se mantienen durante la reacción y durante los ciclos reacción-regeneración.

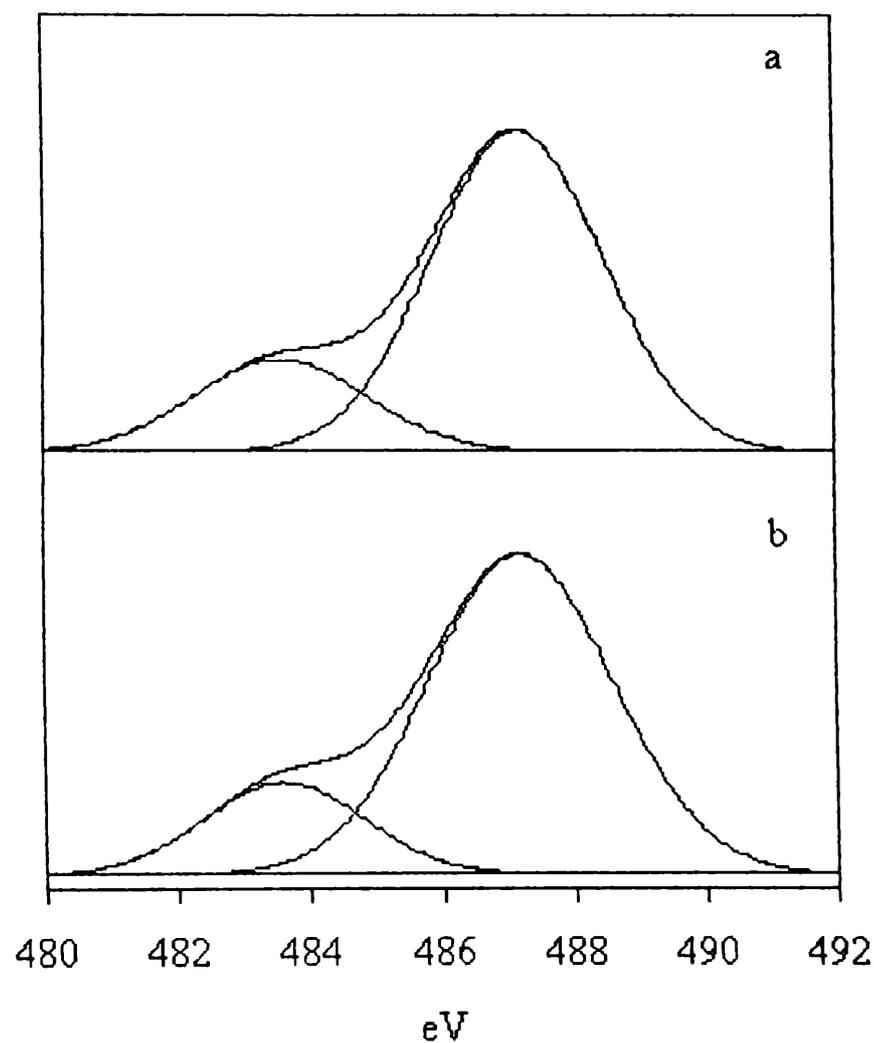


Figura 4.- Espectros XP del Sn 3d_{5/2} de los catalizadores a) PtSnA1.6^f; b) PtSnA1.6^u.

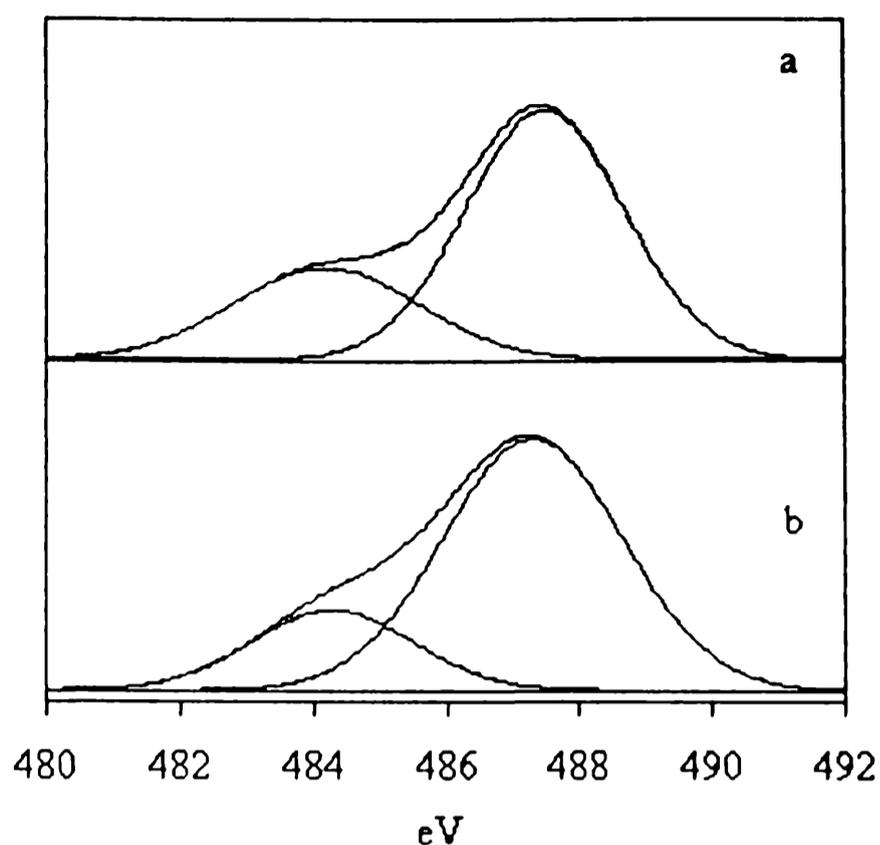


Figura 5.- Espectros XP del Sn 3d_{5/2} de los catalizadores a) PtSnA0.4Ba7.0^f; b) PtSnA0.4Ba7.0^u.

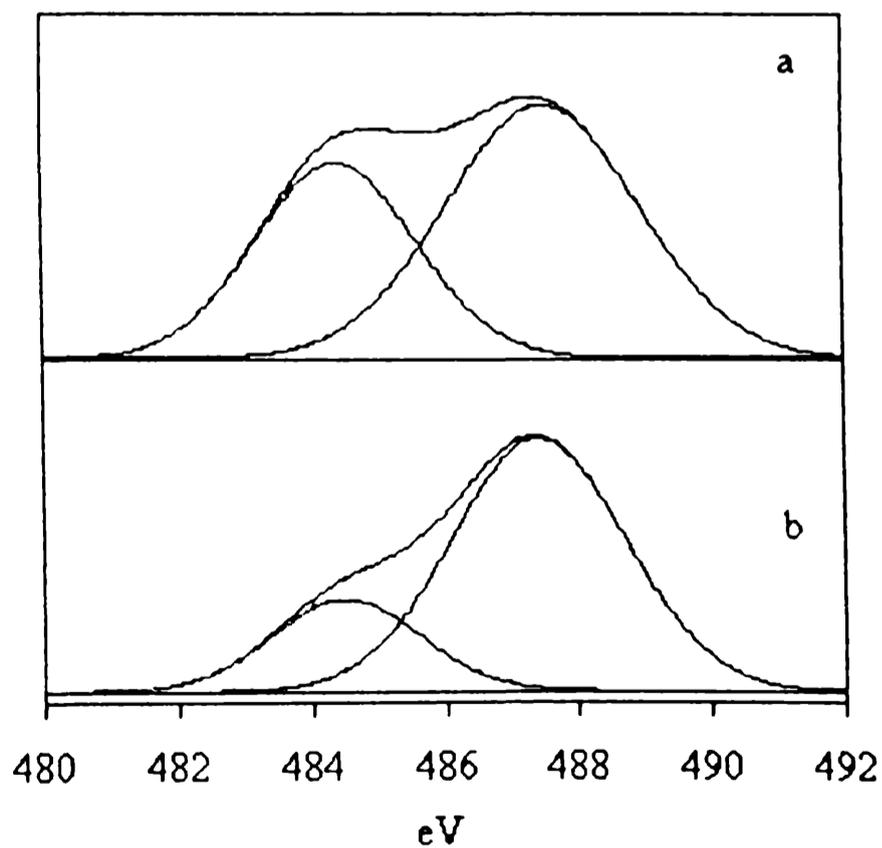


Figura 6.- Espectros XP del Sn 3d_{5/2} de los catalizadores a) PtSnA1.6Ba7.0^f; b) PtSnA1.6Ba7.0^u.

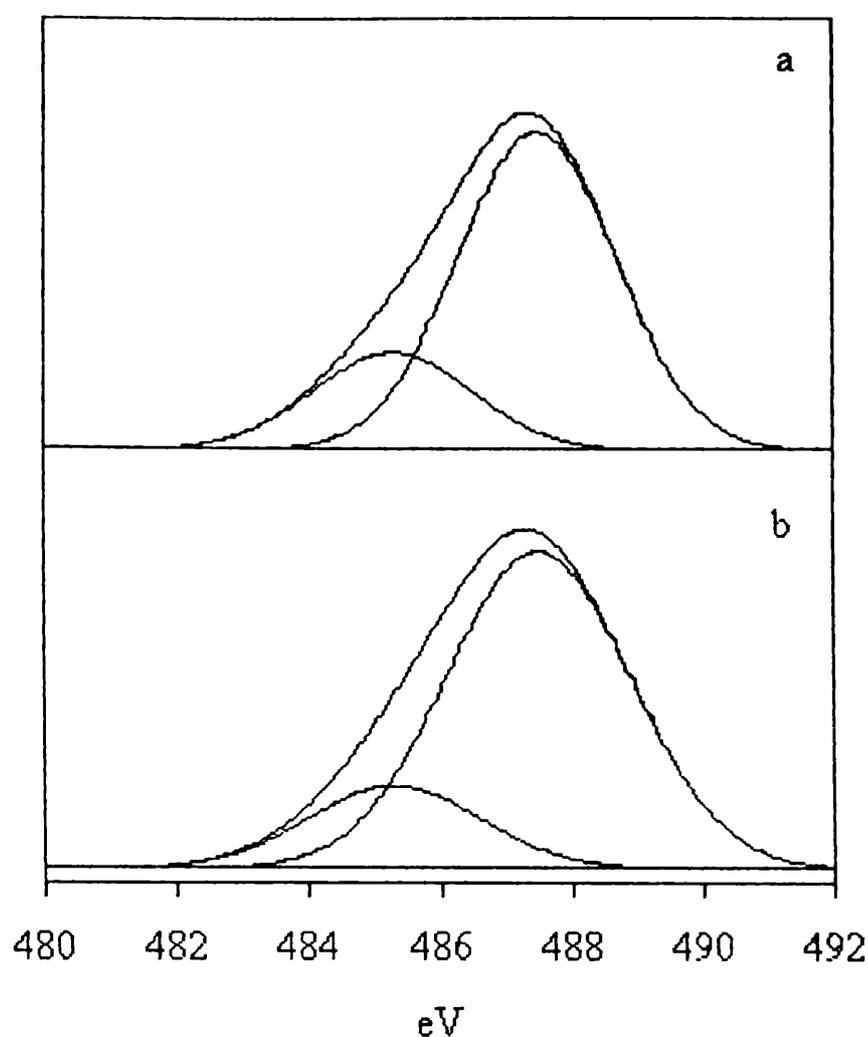


Figura 7.- Espectros XP del Sn 3d_{5/2} de los catalizadores a) PtSnA1.6K1.7^f; b) PtSnA1.6K1.7^u.

VII.3.- CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES PtSn FRESCOS Y USADOS POR EXAFS

Los catalizadores PtSnA0.4 y PtSnA1.6, frescos y usados, fueron analizados por EXAFS para determinar la estructura a nivel local alrededor de los átomos de Pt. El objetivo de estos estudios fue el de establecer si existen modificaciones de los *clusters* en función del tratamiento oxidante durante la regeneración. Con respecto al Pt, los resultados EXAFS confirman lo que se mencionó en el Capítulo V para los catalizadores frescos, en todos los casos no aparecen evidencias de Pt en estado oxidado (uno o cuatro ciclos de reacción-regeneración, PtSnA0.4 y PtSnA1.6).

Las **Figura 8** y **Figura 9** muestran los espectros EXAFS y sus correspondientes Transformadas de Fourier para PtSnA1.6. Estas Figuras ponen en evidencia que no existen diferencias importantes en estos espectros luego de cuatro ciclos, de un ciclo y fresco; las Transformadas de Fourier siempre presentan dos picos con un suave cambio en la intensidad de dichos picos.

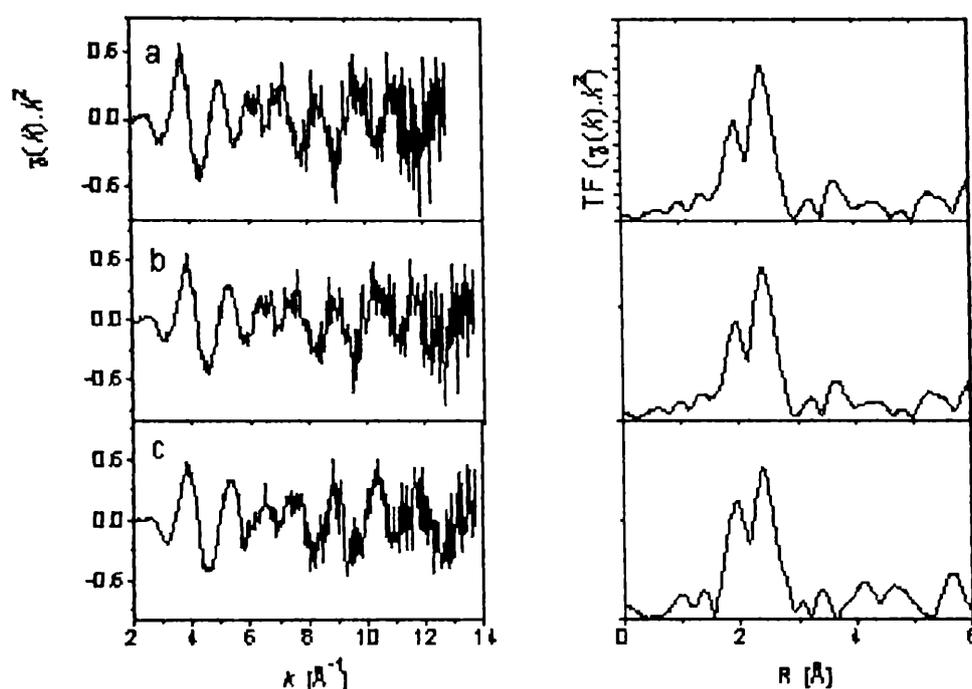


Figura 8.- Columna izquierda: funciones EXAFS en el borde L_3 del Pt. Columna derecha: Amplitud de las transformadas de Fourier. a) Catalizador PtSn0 fresco; b) Catalizador PtSn1,6 postreacción luego de un ciclo; c) Catalizador PtSn1,6 postreacción luego de cuatro ciclos.

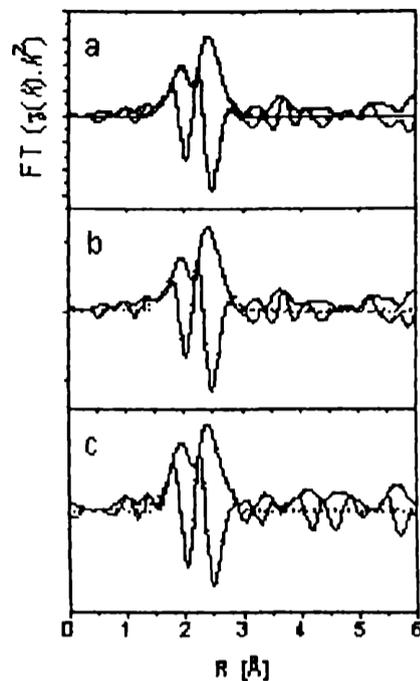


Figura 9.- Amplitud y Parte Imaginaria de las transformadas de Fourier (líneas llenas) y ajuste de la función EXAFS (líneas discontinuas). a) Catalizador PtSn0 fresco; b) Catalizador PtSn1,6 postreacción luego de un ciclo; c) Catalizador PtSn1,6 postreacción luego de cuatro ciclos.

Analizados cuantitativamente estos resultados, con los procedimientos descritos en los Capítulos III y V se obtuvieron la distancia R , el número de coordinación N y el factor Debye Waller para cada esfera (ver Tabla 3).

Tabla 3.- . Resultados del análisis de los espectros EXAFS

Catalizador	Cordinación Pt-Sn			Cordinación Pt-Pt		
	N	$R [Å]$	$\sigma^2 [Å^2]$	N	$R [Å]$	$\sigma^2 [Å^2]$
PtSnA1.6 (Fresco)	2,7(3)	2,59(2)	$7,2 \cdot 10^{-3}(5)$	1,4(3)	2,59(2)	$7,7 \cdot 10^{-3}(5)$
PtSnA1.6 (Postreacción, 1 ^{er} Ciclo)	2,4(3)	2,59(2)	$6,6 \cdot 10^{-3}(5)$	1,3(3)	2,61(2)	$6,8 \cdot 10^{-3}(5)$
PtSnA1.6 (Postreacción, 4 ^{to} Ciclo)	2,1(3)	2,59(2)	$4,8 \cdot 10^{-3}(5)$	1,5(3)	2,60(2)	$4,5 \cdot 10^{-3}(5)$

La **Figura 8** y la **Figura 9** muestran la similitud entre los parámetros y espectros del catalizador PtSnAl_{1.6} fresco y usado luego de un ciclo y de cuatro ciclos; la presencia de una esfera de coordinación Pt-Sn y otra de coordinación Pt-Pt es una evidencia que la aleación PtSn, en contacto con *nanoclusters* de Pt, se mantiene en los catalizadores usados. La estructura de la fase activa es posible regenerarla luego de cada ciclo.

VII.4.- CONCLUSIONES

Estos resultados, dando cuenta de la muy buena regenerabilidad de estas fases, deben seguramente asignarse al procedimiento de preparación empleado. Una explicación plausible para ello sería que el método de preparación genera una muy fuerte interacción entre Pt y Sn, obteniéndose fases bien definidas y muy estables frente a varios ciclos de reacción-regeneración.

Resultados previos, sobre catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ preparados usando metodologías convencionales, muestran una caída de la actividad de ciclo en ciclo. Teniendo en cuenta la imagen del esquema de la Figura 20 del Capítulo V, pequeños *clusters* de Pt (fase activa) coexisten con aleación PtSn (fase no activa) cuya misión es la de inhibir reacciones de craqueo y de formación de coque, al mismo tiempo que provoca la “limpieza” de la superficie favoreciendo la migración de especies altamente deshidrogenadas al soporte. Este último proceso podría estar favorecido por la presencia de Sn iónico en la interface metal-soporte.

La aleación PtSn no debería crecer de manera indefinida, con el objeto de mantener una relación aceptable con los pequeños agregados aislados de Pt superficiales, de manera tal que la actividad deshidrogenante no se vea afectada. Yining y colab. observaron que se verifica un incremento de Sn(0) al pasar de un ciclo a otro, por lo que aumentaría la concentración de Sn aleado al Pt, explicando la caída observada en la actividad cuando trabaja con catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃, preparados por coimpregnación (H₂PtCl₆ + SnCl₂) y con una relación Sn/Pt = 3 (Yining y colab., 1991).

La posibilidad de uso de métodos de preparación controlada como QOMS/M, que permiten agregar la cantidad necesaria de Sn de manera precisa y definida, evita que se manifieste un “desperdicio” del promotor metálico, con el agravante que esto puede generar un rol negativo luego de varios ciclos reacción-regeneración al incrementar de manera innecesaria la contribución de la aleación PtSn con respecto al Pt aislado.

VII.5.- REFERENCIAS

- Pierpauli K., Querini C.A., Actas del XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Porto (Portugal), Ediciones FEUP, 1 (2000) 833.
- Stagg S.M., Querini C.A., Alvarez W.E., Resasco D.E., *J. Catal* **168** (1997) 75.
- Yining F., Zhusheng X., Jingling Z., Liwu L., *Stud.Surf.Sci.Catal.*, **69** (1991) 683.

CAPÍTULO VIII.- EXTENSIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN A OTROS SISTEMAS BIMETÁLICOS.

VIII.1.- INTRODUCCIÓN	1
VIII.2.- PREPARACIÓN DE CATALIZADORES RhSn Y NiSn SOBRE SiO ₂	1
VIII.2.1.- Obtención de los sistemas monometálicos Rh y Ni sobre SiO ₂ .	1
VIII.2.2.- Sistemas bimetálicos RhSn y NiSn sobre SiO ₂ .	2
VIII.2.3.- Caracterización de catalizadores RhSn y NiSn sobre SiO ₂ .	3
VIII.3.- DESHIDROGENACIÓN DE ISOBUTANO UTILIZANDO RhSn Y NiSn SOPORTADOS SOBRE SiO ₂	9
VIII.4.- DESHIDROGENACIÓN DE ISOBUTANO UTILIZANDO PtGe/SiO ₂	12
VIII.5.- CONCLUSIONES	14
VIII.6.- REFERENCIAS	15

CAPÍTULO VIII.- EXTENSIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN A OTROS SISTEMAS BIMETÁLICOS.

VIII.1.- INTRODUCCIÓN

A partir de los resultados obtenidos sobre PtSn preparados vía la QOMS/M, se consideró de sumo interés llevar a cabo un estudio destinado a extender el uso de esta técnica de preparación, a otros sistemas bimetálicos soportados diferentes del PtSn.

Como soporte de base se tomó la sílice, la cual no posee las posibilidades de uso industrial de la alúmina; sin embargo debido a que sus propiedades ácido-básicas son débiles, permite realizar un estudio comparativo más simple, al evitar la necesidad del agregado de promotores tipo metales alcalinos o alcalinotérreos como inhibidores de sitios ácidos isomerizantes y coqueantes. La sílice no presenta selectividad a productos de isomerización.

Como metales de transición diferentes al Pt, se estudiaron el Ni y el Rh y como promotores de selectividad y estabilidad en lugar del Sn se eligió al Ge. Por lo tanto, en este capítulo se hace un estudio sobre la naturaleza de los sistemas bimetálicos PtGe, NiSn y RhSn soportados sobre sílice, utilizándose como reacción *test* la deshidrogenación del isobutano.

VIII.2.- PREPARACIÓN DE CATALIZADORES RhSn Y NiSn SOBRE SiO₂

VIII.2.1.- Obtención de los sistemas monometálicos Rh y Ni sobre SiO₂.

Los catalizadores bimetálicos NiSn y RhSn fueron preparados siguiendo la misma metodología usada para el caso del PtSn. Por lo tanto la primera etapa de la preparación de estos sistemas consistió en la obtención del catalizador monometálicos de Ni y Rh.

El catalizador de Ni/SiO₂ fue preparado por intercambio catiónico a pH aproximadamente 10 (medio amoniacal) entre $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ y los sitios NH_4^+ de la sílice. El ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ se obtiene a partir de una solución acuosa generada por disolución de nitrato de Ni en solución de NH_4OH . En estas condiciones se obtiene un catalizador Ni/SiO₂ con 2 % p/p de Ni (Primet y colab., 1977; Ferretti y colab., 1987).

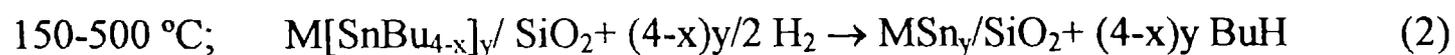
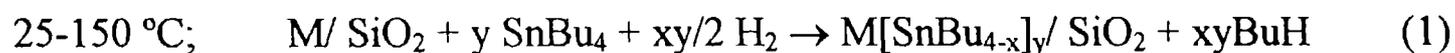
El catalizador monometálico Rh/SiO₂ fue preparado por intercambio catiónico a pH de aproximadamente 10 (medio amoniacal) entre $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]^{++}$ y los sitios NH_4^+ de la sílice.

El ion $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]^{++}$ se obtiene a partir de una solución acuosa generada por disolución de $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5](\text{OH})_2$ en NH_4OH . En estas condiciones se obtiene un catalizador Rh/SiO_2 con 1 % p/p de Rh (Ferretti y colab., 1995).

En ambos casos, Ni/SiO_2 y Rh/SiO_2 , el intercambio se llevó a cabo durante 24 h a temperatura ambiente, luego se separó la disolución del sólido por filtración, se lavó el sólido con agua destilada. Una vez filtrado y lavado el sólido se secó en estufa a 100°C durante 24 h, se calcinó en un reactor continuo con flujo de aire seco a 350°C durante 4 h y se redujo en flujo de hidrógeno durante 4 h, a 350°C (Rh/SiO_2) y a 550°C (Ni/SiO_2).

VIII.2.2.- Sistemas bimetálicos RhSn y NiSn sobre SiO_2 .

La metodología de esta preparación fue coincidente con la utilizada para la preparación de sistemas PtSn vía QOMS/M. Se demostró que el SnBu_4 no se fija sobre SiO_2 en las condiciones operativas elegidas para la preparación de catalizadores bimetálicos. El esquema de las reacciones involucradas en esta etapa es el siguiente:



donde M: Ni, Rh.

El estudio de esta reacción de preparación se hizo en función de la concentración de SnBu_4 y de la temperatura con el objeto de obtener composiciones definidas de la fase bimetálica obtenida. En la **Tabla 1** se presentan los resultados obtenidos en durante esta preparación.

Tabla 1.- Composición de los diferentes catalizadores MSn preparados, en función de la Temperatura y composición inicial de SnBu₄.

Catalizador	Ni % p/p	Rh % p/p	T (°C)	SnBu ₄ mmolL ⁻¹	Sn % p/p	Sn/M ^{atómica}
NiSn0.05	2	-	90	0,93	0,20	0,05
NiSn0.1	2	-	90	2,44	0,52	0,13
NiSn0.3	2	-	120	5,34	1,16	0,29
NiSn0.6	2	-	120	10,66	2,32	0,58
RhSn0.4	-	1	25	1,53	0,38	0,40
RhSn0.6	-	1	25	4,97	0,61	0,65
RhSn1.2	-	1	90	8,81	1,07	1,15

VIII.2.3.- Caracterización de catalizadores RhSn y NiSn sobre SiO₂.

Los sistemas bimetálicos (y sus correspondientes monometálicos de base), obtenidos por reacción con SnBu₄, fueron caracterizados por TPR, quimisorción de hidrógeno y TEM.

TEM. La TEM permite obtener los histogramas de distribución de tamaños de partículas que surgen de las fotos tomadas directamente de la pantalla, utilizando la técnica de imagen de campo claro, para Ni, NiSn, Rh y RhSn en estado reducido (pretratamiento en H₂ a 500 °C). En las **Figuras 1 y 2** se muestran estos histogramas para los sistemas a base de Ni y de Rh, respectivamente. En todos los casos se observa una distribución unimodal, que puede considerarse como homogénea, donde resulta evidente que los sistemas a base de Rh presentan una dispersión mayor que los sistemas a base de Ni (ver **Tabla 2**). Tal como se ha visto en el caso de catalizadores Pt y PtSn, existe una estrecha correspondencia entre las distribuciones que presentan los sistemas monometálicos y sus bimetálicos correspondientes.

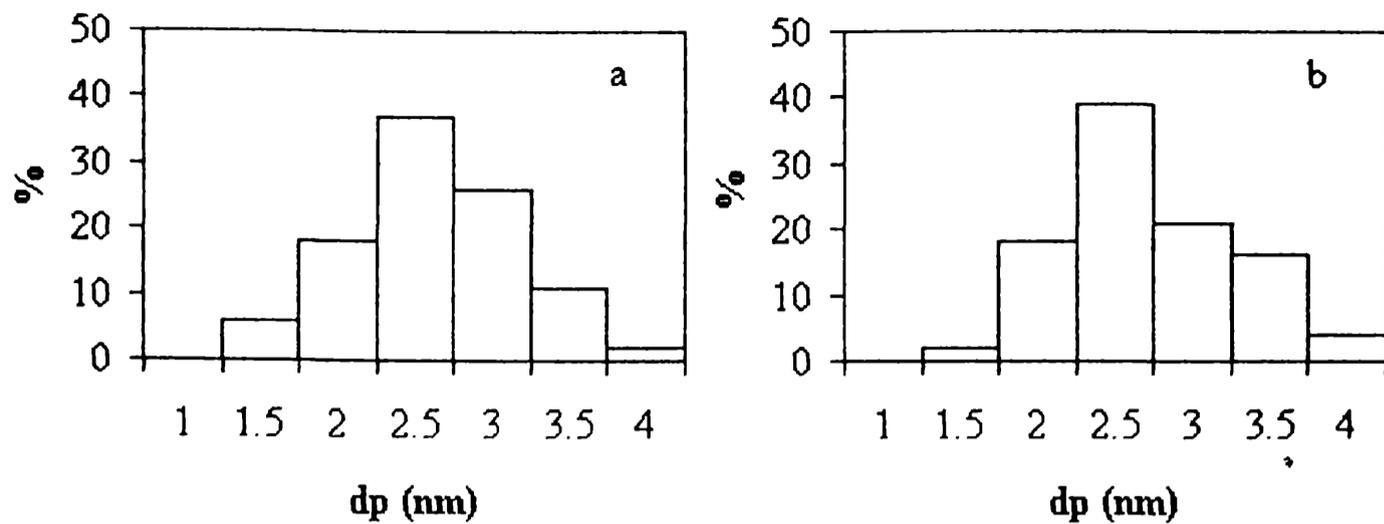


Figura 1.- Histogramas de distribución de tamaños de partícula para a) Ni/SiO₂; b) NiSn_{0.3}

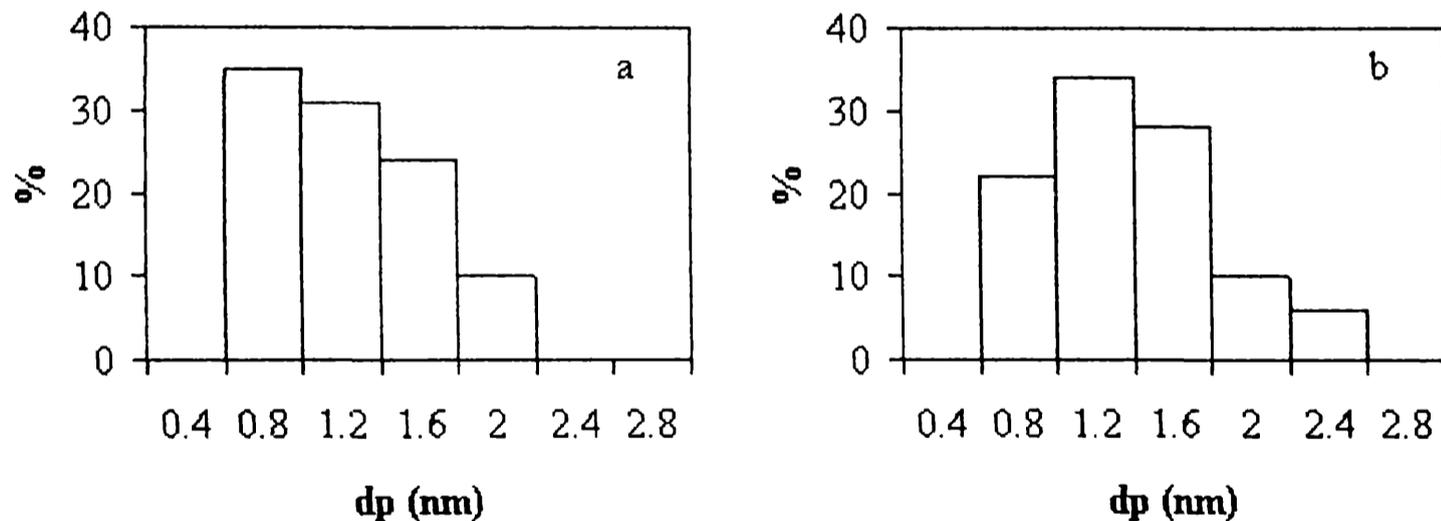


Figura 2.- Histogramas de distribución de tamaños de partícula para a) RhSiO₂; b) RhSn_{1.2}

Quimisorción de hidrógeno. Los sistemas Ni/SiO₂ y Rh/SiO₂ quimisorben disociativamente al hidrógeno a temperatura ambiente de acuerdo a coeficientes estequiométricos H/Ni^S e H/Rh^S de 1 y 1,5, respectivamente (Martín y colab., 1969; Wanke y Dougharty, 1972; Marcelin y Lester, 1985; Candy y colab., 1988).

En las Figuras 3 y 4 se muestran los resultados de la quimisorción de hidrógeno para Ni, NiSn, Rh y RhSn. Las isothermas corresponden en todos los casos a los valores irreversiblemente quimisorbidos, calculados de la misma manera que para el caso de Pt y PtSn. En el caso de catalizadores monometálicos estos valores permiten estimar la dispersión de los mismos. En la Tabla 2 se presentan valores de dispersión para los catalizadores monometálicos estimados a partir de TEM (Farrauto y Bartholomew, 1997) y de la quimisorción de hidrógeno, de acuerdo a los coeficientes estequiométricos mencionados previamente. Se observa que los sistemas a base de Rh muestran valores elevados de la dispersión, bastante mayores que aquellos a base de Ni.

Tabla 2.- Cantidades de hidrógeno quimisorbidas y valores de dispersión estimados vía TEM (D^{TEM}) y vía quimisorción de hidrógeno (D^H)

Catalizador	H/M	dp(nm)	D^{TEM}	D^H
Ni	0,16	2,9	0,33	0,16
NiSn0.3	0,06	3,1	-	-
Rh	1,0	1,4	0,75	0,66
RhSn1.2	0,2	1,8	-	-

Con respecto a los valores de las cantidades de hidrógeno quimisorbidas para los sistemas bimetálicos, en ambos casos (RhSn y NiSn), se observa una importante disminución, que no puede ser explicada por una caída en la dispersión por sinterizado de la fase metálica, debido a que el aumento del tamaño medio de partículas es leve (0,2-0,4 nm).

Estos resultados son compatibles, por una parte, con la conocida incapacidad del Sn para quimisorber hidrógeno y, por otra parte, con una interacción específica del Sn con el metal de transición. Un dato importante para señalar es que a pesar del depósito de una elevada cantidad de Sn, por metal de transición superficial ($Sn/Rh^{superficial} = 1,5$ para RhSn1.2), siempre permanece accesible una fracción de Rh o Ni, lo que resulta una condición insoslayable para catalizar reacciones de hidrogenación o deshidrogenación (capacidad para la disociación o formación del hidrógeno, respectivamente).

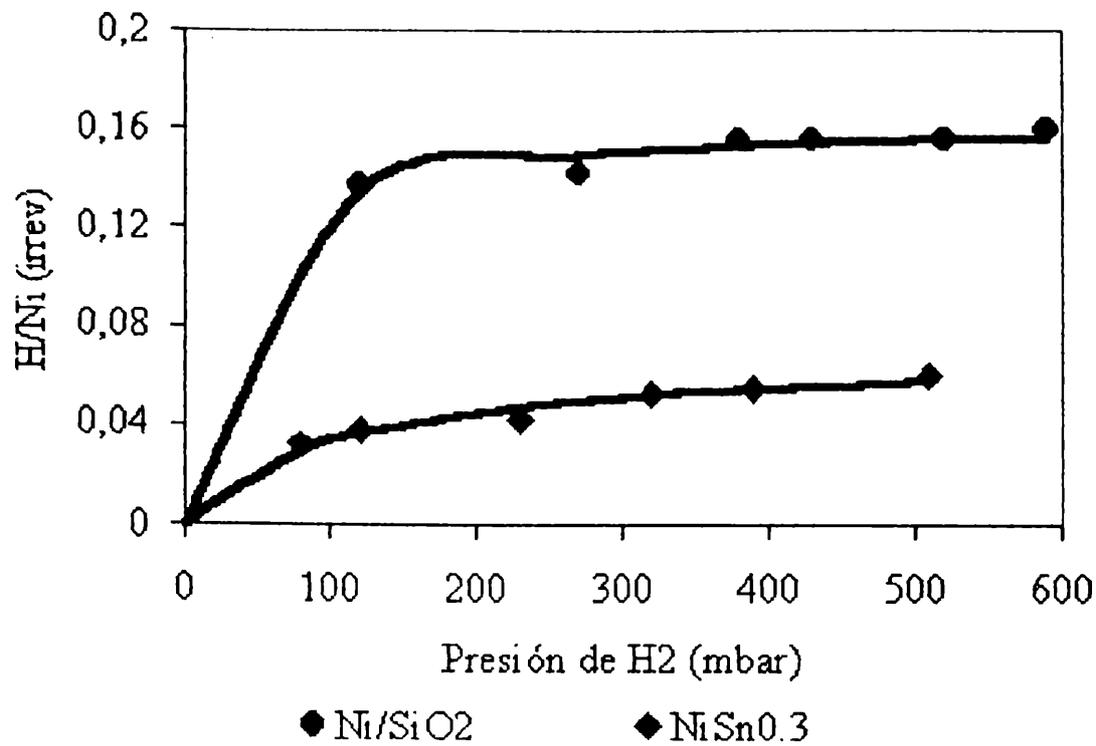


Figura 3.- Quimisorción irreversible de H₂ en Ni/SiO₂ y NiSn0.3

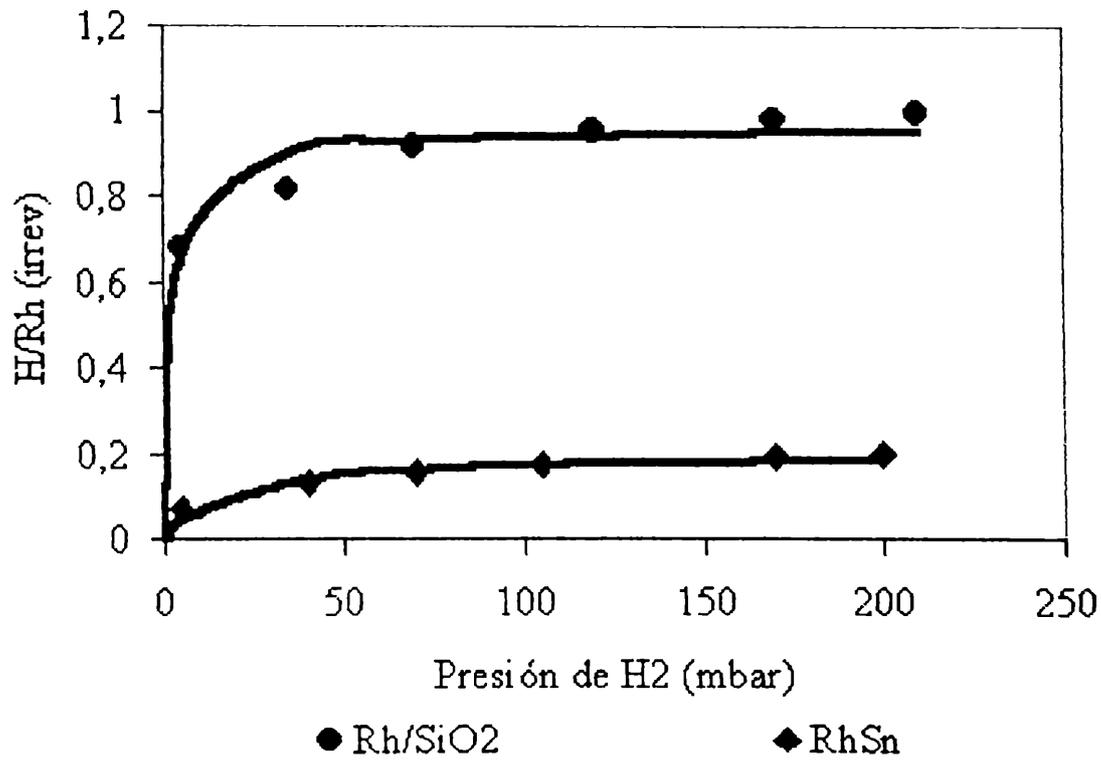


Figura 4.- Quimisorción irreversible de H₂ en Rh/SiO₂ y RhSn1.2

Reducción a Temperatura Programada. Los diagramas TPR para RhSn y Rh y para NiSn y Ni se presentan en la Figura 5 y en la Figura 6, respectivamente. El catalizador monometálico Rh/SiO₂ muestra un solo pico de reducción importante a 90 °C, mientras que el catalizador bimetálico también presenta un solo pico a 170 °C (Figura 5). El sistema Ni/SiO₂

resulta más difícil de reducir que su equivalente Rh/SiO₂ (es bien conocido que el potencial de reducción del Rh³⁺ es mayor al del Ni²⁺), encontrándose el único pico importante a 600 °C; mientras que para el sistema bimetálico la contribución más importante en el consumo de hidrógeno se manifiesta a aproximadamente 400 °C (Figura 6). Los consumos de hidrógeno corresponden a una reducción completa de los óxidos de los metales de transición (sistemas monometálicos) y a altos niveles de reducción de los óxidos metálicos (sistemas bimetálicos), probablemente reducción completa de óxidos de metales de transición y más del 75 % de SnO₂ a Sn(0).

En el caso de NiO soportado sobre SiO₂, la muy fuerte interacción entre el precursor y el soporte con probable formación de silicatos, lleva la temperatura de reducción a valores más elevados que otros catalizadores de níquel soportado (Nichio, 2001).

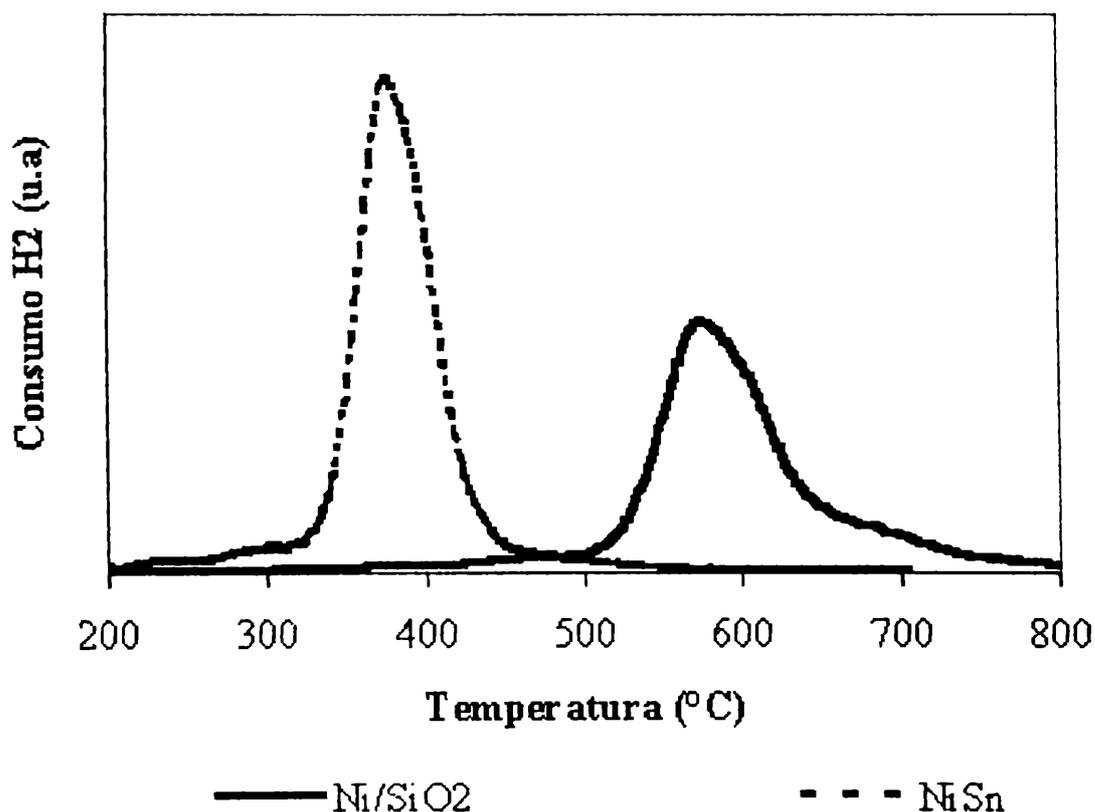


Figura 5.- Reducción a temperatura programada para catalizadores de Ni/SiO₂ y NiSn0.3

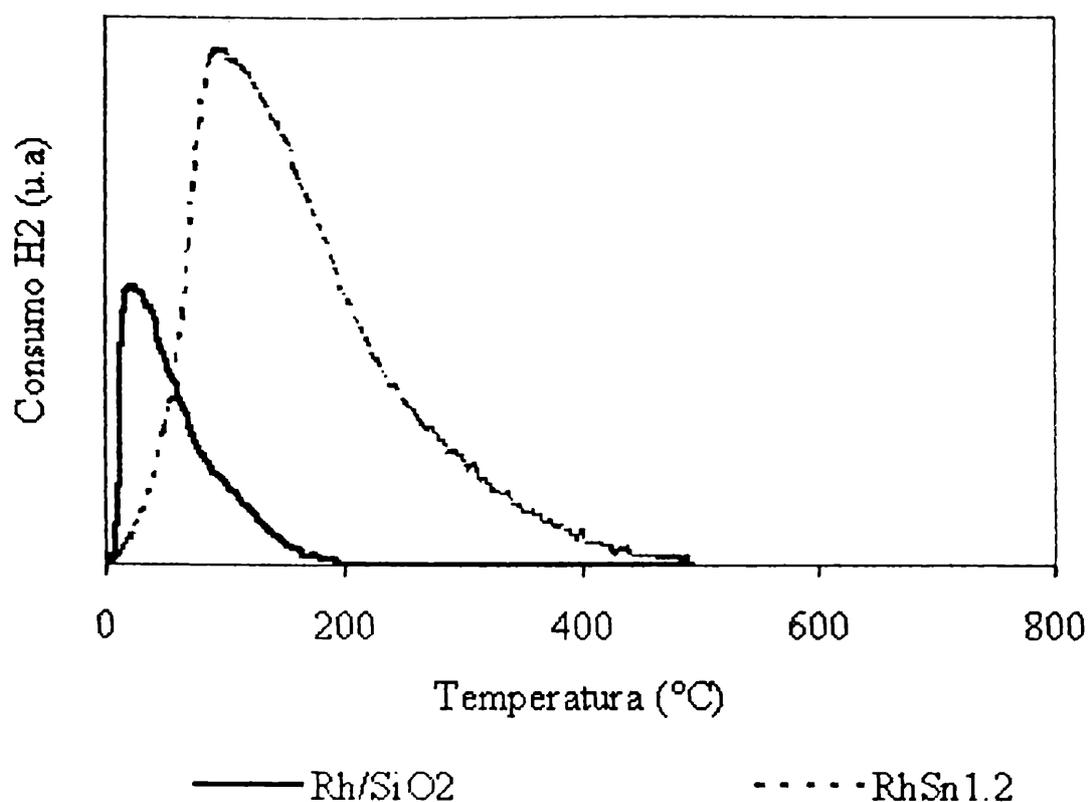


Figura 6.- Reducción a temperatura programada para catalizadores de Rh y RhSn1.2

Con respecto a los sistemas bimetálicos, si bien los resultados parecen contradictorios según se trate de los sistemas a base de Ni o se trate de los sistemas a base de Rh, una interpretación similar puede realizarse para ambos casos. Los óxidos de Sn se reducen de manera importante a temperaturas por encima de 600 °C (Hughes y Mc Nicol, 1979), por lo tanto, la alta reducibilidad alcanzada tanto en NiSn como en RhSn por debajo de esos niveles térmicos, puede explicarse por un aporte de hidrógeno “atómico” generado por disociación del hidrógeno molecular una vez iniciado el proceso de reducción del óxido del metal de transición, tanto para el caso de Rh como para el caso de Ni. La mayor dificultad para reducir al NiO con respecto al Rh₂O₃ lleva a temperaturas picos más altas para NiSn que para RhSn. Es muy interesante observar que para el caso de NiSn, la especificidad entre ambos metales lleva a disminuir la interacción del Ni con el soporte, generando una disminución en la temperatura pico de reducción con respecto al catalizador monometálico Ni/SiO₂, tal como ha sido observado en otros casos, por ejemplo en sistemas soportados sobre diferentes alúminas (Nichio y colab., 2000; Nichio, 2001).

VIII.3.- DESHIDROGENACIÓN DE ISOBUTANO UTILIZANDO RhSn Y NiSn SOPORTADOS SOBRE SiO₂

Esta reacción, aparte del interés aplicado que hemos visto en Capítulos previos, es muy interesante para ser utilizada para la caracterización de la naturaleza de fases metálicas, debido al tipo de reacciones que se ponen en juego en especial de deshidrogenación y de craqueo o hidrogenólisis.

Tanto el Ni/SiO₂ como el Rh/SiO₂ no presentan selectividad a isobuteno, dando como productos de reacción hidrocarburos livianos (provenientes del hidrocraqueo del isobutano) y coque. En el caso de Rh/SiO₂ la descomposición del isobutano es completa a relativamente bajas temperaturas (aproximadamente 500 °C) con una alta generación de coque que conduce al “taponamiento” del reactor. El catalizador Ni/SiO₂ es bastante menos activo que el Rh/SiO₂.

Catalizadores NiSn/SiO₂. En la **Tabla 3** se presentan los resultados de velocidad de reacción y selectividad a isobuteno y productos de craqueo (principalmente metano) para 1 hora de reacción a 550 °C, para 2 catalizadores NiSn/SiO₂ (NiSn0.3 y NiSn0.6).

Tabla 3.- Conversión y selectividad para catalizadores Ni y NiSn. Datos experimentales tomados a 1 hora de reacción, T = 550 °C y relación molar en la alimentación H₂/iC₄H₁₀ = 3).

Catalizador	r (mmols ⁻¹ g _{Ni} ⁻¹)	S ^{craqueo} (%)	S ^{isobuteno} (%)
Ni/SiO ₂	9,38	99,9	n.d.
NiSn0.3	6,25	88,0	12,0
NiSn0.6	3,10	69,0	31,0

El efecto del Sn es notable en este caso, pasando de selectividad nula a para el sistema monometálico Ni/SiO₂ a valores del orden del 30 % para Sn/Ni = 0,58. En estas condiciones se advierte una caída en la actividad global del catalizador (medida por la velocidad de consumo del isobutano) y un importante incremento en la selectividad a isobuteno, en función de la cantidad de estaño depositada sobre el níquel.

En la Figura 7 se puede seguir el nivel de desactivación que sufren estos catalizadores. Estos resultados muestran un marcado efecto positivo del estaño sobre la estabilidad de la fase catalítica; el material NiSn0.6 mantiene su nivel de actividad luego de 6 horas de reacción.

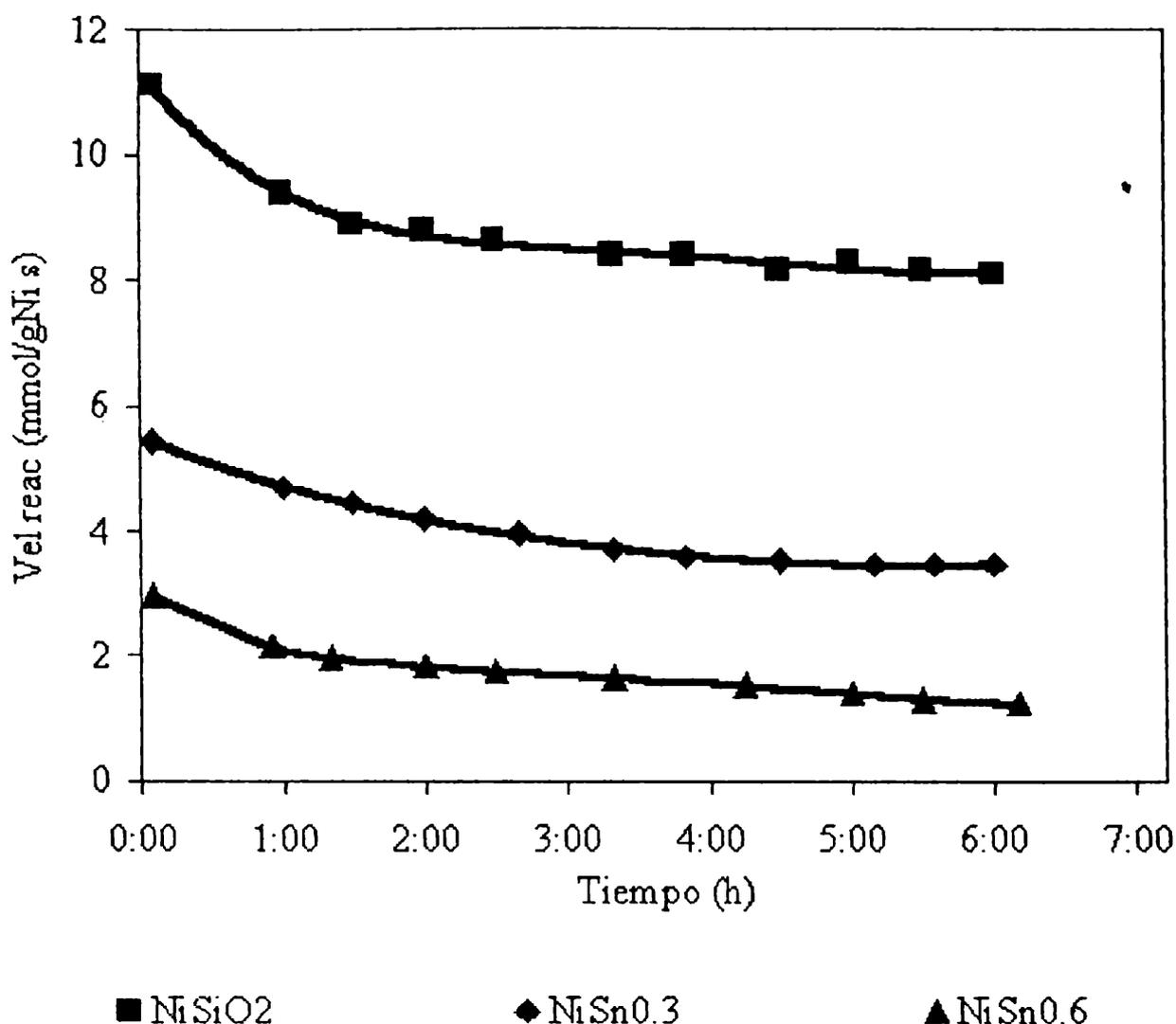


Figura 7.- Velocidad de reacción de la deshidrogenación de isobutano en función del tiempo de reacción T=550 °C; H₂/iC₄=3

Catalizadores RhSn/SiO₂. De igual manera que en el caso del níquel, el depósito de estaño modifica de manera notable las propiedades catalíticas de la fase de rodio soportada. La selectividad a isobuteno pasa de 0 en el catalizador Rh/SiO₂ a aproximadamente 40 % para RhSn0.4, llegando a superar el 90 % para RhSn1.2. En la **Tabla 4** se da un detalle de las propiedades catalíticas.

Tabla 4.- Propiedades catalíticas medidas a 1 hora de reacción para diferentes sistemas RhSn/SiO₂ en la deshidrogenación de isobutano (H₂/iC₄=2;.T = 550 °C)

Catalizador	r (mmolh ⁻¹ g _{Pt} ⁻¹)	S ^{isobuteno} (%)	Coque (%)
RhSn0.4	3,56	3,4	1,50
RhSn0.6	2,90	45,2	1,10
RhSn1.2	2,90	91,0	0,30

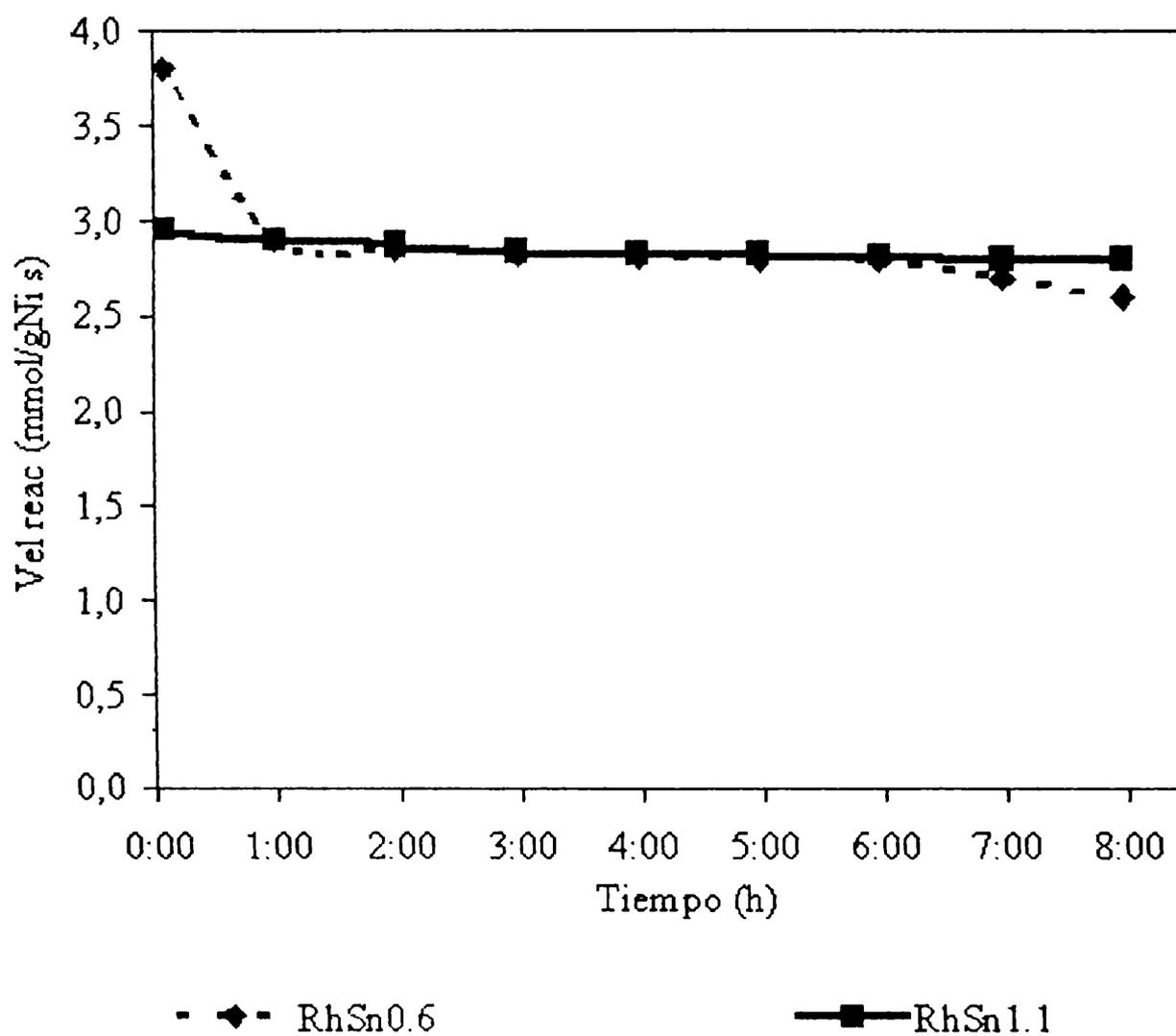


Figura 8.- Velocidad de reacción para catalizadores a base de Rh.

En la **Figura 8** se muestra un estudio de la evolución de la conversión y de la estabilidad de las fase bimetálicas durante 8 h de reacción, observándose un excelente nivel de estabilidad, en el caso del sistema RhSn1.2. Esta estabilidad está basada en la inhibición de la

formación de coque, tal como lo indican el decreciente porcentaje de carbon en función de la relación Sn/Rh determinada al final de los ensayos catalíticos.

La resistencia a la desactivación por formación de carbono evoluciona junto con la fuerte disminución en la selectividad craqueante, como consecuencia de la modificación de la fase monometálica con el agregado de estaño. Si se tiene en cuenta que, a diferencia del platino, la selectividad deshidrogenante nula que presentan tanto el rodio como el níquel, debe necesariamente aceptarse que el depósito selectivo y controlado de estaño conduce a una nueva fase activa con propiedades catalíticas para la transformación de isobutano en isobuteno.

VIII.4.- DESHIDROGENACIÓN DE ISOBUTANO UTILIZANDO PtGe/SiO₂

Con el fin de analizar la posibilidad de extender este método de obtención controlada a platino promovido por otros metales diferentes al Sn, se prepararon catalizadores bimetálicos PtGe/SiO₂ mediante el uso de técnicas derivadas de la QOMS/M.

Catalizadores bimetálicos PtGe soportados sobre diferentes materiales y preparados a partir de sales inorgánicas, fueron estudiados por Padró en la deshidrogenación de propano a propileno (Padró, 1996). En este trabajo se reporta una mejora en la selectividad deshidrogenante y en la estabilidad cuando se los compara con los correspondientes monometálicos a base de platino. Cuando se comparan PtGe con PtSn, se llega a la conclusión que el Sn interactúa más fuertemente con el metal de base de lo que lo hace el Ge.

Catalizadores PtGe/ γ -Al₂O₃, obtenidos por coimpregnación de sales inorgánicas, fueron analizados por EXAFS/XANES (Borgna y colab., 1999). Los autores reportan la formación de aleaciones Pt-Ge, en donde el Ge diluye y aísla átomos de Pt provocando una disminución en su densidad electrónica, haciendo que el Pt tenga un mayor carácter electrofílico.

En este trabajo se utilizaron catalizadores a base de Pt, modificados por el agregado de Ge vía GeBu₄, en la deshidrogenación de isobutano. El catalizador monometálico Pt/SiO₂ se preparó por intercambio catiónico, de la misma manera de los que se usaron como base del estudio Pt/SiO₂. La reacción entre el GeBu₄ y el Pt/SiO₂ se produce a 90 °C en presencia de hidrógeno, ocurriendo de manera similar a las reacciones (1) y (2) y obteniéndose un sistema organobimetálico soportado del tipo PtGeBu_x/SiO₂. Las fases bimetálicas PtGe/SiO₂ son

preparadas por eliminación de los fragmentos orgánicos, mediante una activación en H₂ a 550 °C durante 2 horas. Los catalizadores obtenidos se designan PtGex.x donde x.x indica la relación atómica Ge/Pt.

El objetivo del agregado de Ge es, como en el caso del Sn, aumentar la estabilidad del sistema catalítico y la selectividad a isobuteno. Las pruebas de actividad catalítica en la deshidrogenación de isobutano se realizaron a presión atmosférica, 550 °C y utilizando una mezcla de H₂/isobutano = 3/1 como alimentación.

Como se observa en la **Tabla 5**, a medida que aumenta el contenido de Ge, disminuye la actividad global del catalizador, evidenciando un bloqueo parcial de la superficie del platino. Simultáneamente la selectividad a isobuteno resulta incrementada a valores en el orden 95 % debido a una fuerte penalización de las reacciones de craqueo; esto muestra que esta metodología permite la obtención de fases activas PtGe altamente selectivas a olefinas.

Tabla 5.- Resultados de actividad y selectividad a 4.5 h de reacción en la deshidrogenación de isobutano. T=550 °C; H₂/iC₄=3.

Catalizador	r (mmolh ⁻¹ g _{Pt} ⁻¹)	Sisobuteno	Scraqueo	Sisomerización
Pt	2,10	0,60	0,33	0,07
PtGe0.05	1,71	0,74	0,21	0,05
PtGe0.25	1,70	0,77	0,16	0,07
PtGe0.67	0,92	0,90	0,08	0,02
PtGe1	0,20	0,95	0,05	0,00

En este estudio no se realizó una caracterización profunda de la fase activa en función de ciclos reacción-regeneración. Solamente se hicieron algunos ensayos exploratorios donde se demuestra que la estabilidad observada en los sistemas PtSn no se repite en estos catalizadores PtGe. Se observa una leve caída en la desactivación y una mejora en la selectividad luego de un proceso de regeneración (se alcanzan valores de selectividad a isobuteno cercanos al 98 %). Una explicación probable es que el Ge inicialmente depositado en la superficie del Pt, sufre un proceso de redistribución, destruyendo una mayor cantidad de

ensambles de Pt responsables de las reacciones de hidrocraqueo. Cualquiera sea la interpretación resulta evidente que en el caso del Ge, la metodología QOMS/M permite preparar fases de interés para la deshidrogenación de parafinas a olefinas, pero estas fases no presentan la estabilidad y especificidad de sus equivalentes PtSn, al menos para la deshidrogenación de isobutano. Mayores investigaciones dirigidas a comprender el proceso de preparación, activación y su estabilidad frente a ciclos reacción-regeneración serían necesarios para lograr una imagen más precisa de los diferentes mecanismos involucrados.

VIII.5.- CONCLUSIONES

En este Capítulo se utilizó el método de preparación controlada QOMS/M para la obtención de fases bimetálicas soportadas sobre SiO₂ similares a PtSn, en un caso tomando como base el Sn (partiendo de SnBu₄) pero usando como metal de transición al Ni o al Rh en lugar del Pt, para dar lugar a sistemas NiSn/SiO₂ y RhSn/SiO₂. En el otro caso se mantuvo al Pt pero se cambió el promotor Sn por Ge (Ge Bu₄) para dar lugar a catalizadores bimetálicos PtGe/SiO₂.

A partir de estas técnicas fueron preparados y caracterizados sistemas NiSn/SiO₂ y RhSn/SiO₂ en donde se puso de manifiesto la fuerte interacción entre el Ni (o el Rh) con el Sn, para dar lugar a fases activas con propiedades específicas. Esto se pudo demostrar utilizando como reacción *test* la deshidrogenación del isobutano; los sistemas monometálicos a base de Rh o Ni, a diferencia de los que ocurre con el Pt, no presentan capacidad alguna para catalizar la vía deshidrogenante a isobuteno, generando sólo productos de hidrogenólisis o craqueo y coque. Los sistemas bimetálicos, modifican el mecanismo de la reacción para dar lugar a una fuerte disminución de la actividad hidrocraqueante y a una importante promoción de la actividad deshidrogenante, permitiendo que en el caso de RhSn/SiO₂ se obtengan selectividades a isobuteno superiores al 90 %. No solamente en lo concerniente a las selectividades deshidrogenantes e hidrocraqueantes el comportamiento sigue la tendencia del PtSn/SiO₂, sino también en lo que respecta a la estabilidad (ver **Figura 8**) y a la promoción en la inhibición de la velocidad de formación de coque se observan comportamientos similares. Es así que la cantidad de coque determinado al final de la etapa reactiva es menor y la estabilidad es mayor, en función de la concentración de Sn.

Catalizadores PtGe/SiO₂ también fueron preparados por QOMS/M, obteniéndose resultados que siguen una línea de tendencias comparables al catalizador PtSn/SiO₂, lográndose valores altos de selectividad a isobuteno y una importante penalización de las reacciones que conducen a parafinas menores a C₄. Se detectaron, en cambio, comportamientos diferentes en lo que respecta a la estabilidad de estas fases con referencia al proceso de regeneración oxidante. Estudios más profundos que van desde la etapa de preparación, a la caracterización y ensayos catalíticos son absolutamente necesarios en esta dirección.

En resumen, en este Capítulo se demuestra la posibilidad de obtener fases bimetálicas bien definidas (principalmente RhSn y NiSn), con propiedades específicas en reacciones de deshidrogenación. En el caso específico del isobutano a isobuteno no se superan los rendimientos del PtSn, pero existen numerosas reacciones de hidrogenación/deshidrogenación altamente exigentes en selectividad, donde este tipo de fases podrían analizarse con la esperanza de futuras aplicaciones de interés académico e industrial.

VIII.6.- REFERENCIAS

- Borgna A., Garetto T., Apesteguía C., Moraweck B., *Appl.Catal.A: General*, **182** (1999) 189).
- Candy J.P., El Mansour A., Ferretti O., Mabilon G., Bounonville J.P., Basset J., Martino G., *J. Catal.*, **112** (1988) 201.
- Farrauto R.J., Bartholomew C.H., *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Blackie Academic and Professional, 1997.
- Ferretti O. A., Bettega de Pauli, J. P. Candy, G. Mabilon, y J. P. Bournonville, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **31** (1987) 713.
- Hughes V., McNicol B., *J.C.S.Faraday Trans.I.*, **75** (1979) 2165.
- Marcelin G., Lester J., *J.Catal.* **93** (1985) 270.
- Martin G., Imelik B., Prettre M., *J.Chim.Phys.*, **66** (1969) 1682.
- Nichio N.N., Casella M.L., Santori G.F., Ponzi E.N., Ferretti O.A., *Catal.Today*, **62** (2000) 31.

Capítulo VIII. Extensión del Método de Preparación a otros Sistemas Bimetálicos

- Nichio N.N., Tesis UNLP 2000.
- Padró C., Tesis UNL, 1996.
- Primet M., Dalmon J.A., Martin G., J.Catal. **46** (1977) 25.
- Wanke S., Dougharty N., J. Catal., **24** (1972) 367.

CAPÍTULO IX.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

IX.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

1

CAPÍTULO IX.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo el objetivo fundamental se fijó en el análisis de la estructura y del comportamiento en la deshidrogenación del isobutano, de catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ obtenidos por técnicas de preparación controlada, a partir de la reacción entre el catalizador monometálico Pt/ γ -Al₂O₃ con SnBu₄.

Los resultados que surgen del seguimiento de la reacción de preparación entre el SnBu₄ y el Pt soportado, en presencia de hidrógeno y a temperaturas menores a 150 °C, muestran claramente que se produce una reacción específica entre ambos precursores, determinándose que sobre los soportes utilizados en este trabajo (γ -Al₂O₃ y SiO₂), no hay reacción importante entre el soporte y el precursor organometálico.

Por comparación entre las fases bimetálicas obtenidas a partir de QOMS/M y aquellas provenientes de técnicas convencionales, por aplicación de TEM, quimisorción de hidrógeno y XPS, se demuestra que en las primeras existe una mayor contribución de Sn en estado metálico formando aleaciones y presentando mayor actividad y estabilidad en la deshidrogenación de isobutano. Esta mayor actividad y estabilidad se relaciona con una interacción más específica entre los precursores metálicos, la cual es generada desde la etapa de preparación mantenida luego de la activación térmica en presencia de hidrógeno. Las características principales de los histogramas de distribución de tamaños de partículas (TEM) en catalizadores obtenidos por QOMS/M, muestran una dispersión global elevada de la fase metálica soportada, la que resulta levemente afectada por el agregado de estaño. Esta distribución es similar a la de los sistemas monometálicos originales; el incremento en el tamaño promedio de las partículas metálicas es leve y del orden de lo que se espera por el agregado selectivo de átomos de Sn sobre el Pt. En cambio, se ve fuertemente afectada la cantidad de hidrógeno quimisorbida a saturación, cuando se pasa del sistema monometálico al sistema bimetálico; aún para pequeñas relaciones Sn/Pt, la relación H/Pt cae de manera abrupta. En lo concerniente a los diagramas TPR, éstos no presentan un cambio sustancial en la naturaleza de los picos, lo que se atribuye a la presencia muy cercana de los óxidos de estaño y los pequeños *clusters* de Pt. El conjunto de estas observaciones va en el sentido de confirmar que el Sn se deposita específicamente sobre la fase metálica de partida.

Estudios EXAFS/XPS sobre estos sistemas bimetálicos soportados sobre SiO_2 o $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ponen en evidencia que el Sn provoca modificaciones en la densidad electrónica del Pt metálico (la energía de enlace disminuye en aproximadamente 1 eV), lo que puede explicarse por medio de un proceso de rehibridización $d \rightarrow sp$ teniendo lugar en pequeños *nanoclusters* tridimensionales PtSn. A partir de relaciones Sn(0)/Pt mayores a 0,2; por EXAFS se detecta la formación de aleaciones Pt-Sn, cuya estequiometría es PtSn, interactuando con *clusters* aislados de Pt. La imagen de la fase activa que surge de estos estudios, podría ser representada por átomos de Pt aislados en contacto con Sn(0) aleado con Pt. Existe, además, una fracción del Sn en estado iónico, seguramente ubicado en la interfase metal-soporte. Las aleaciones PtSn observadas por EXAFS, son asignadas como las responsables de la destrucción de sitios activos Pt, conduciendo a la inhibición prácticamente completa de las reacciones de craqueo. En este sentido, la aleación PtSn se comporta catalíticamente de manera similar a la presencia de adátomos Sn(0) decorando la superficie de Pt, que es la verdadera fase activa.

De los estudios XPS y FTIR de piridina quimisorbida, se pone de manifiesto que una parte del Sn (el de naturaleza iónica) migra al soporte luego de la etapa de activación, ubicándose en la interfase metal-soporte o próximo a ella. Esta migración es más importante sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que sobre la SiO_2 .

Los resultados catalíticos confirman que el estaño modifica las propiedades del platino soportado, inhibiendo muy fuertemente las reacciones de craqueo (reacción demandante o sensible a la estructura en el sentido de Boudart) por destrucción de *ensembles* de átomos del metal de transición. Este efecto se observa desde muy bajas relaciones Sn(0)/Pt.

Si bien la reacción de deshidrogenación no es demandante o sensible a la estructura, la aparición creciente de la aleación PtSn, a mayores relaciones Sn(0)/Pt, conducirá a una disminución de la actividad deshidrogenante. Esto es una señal inequívoca de la importancia que tiene el agregado de Sn por medio de una técnica de preparación controlada, de forma que tal que se obtengan fases PtSn bien definidas, suficientemente concentradas en Sn para eliminar las reacciones de craqueo, pero evitando penalizar fuertemente la actividad deshidrogenante. De acuerdo a la bibliografía y a este estudio, la fuerte inhibición que provoca el Sn sobre las reacciones de craqueo o hidrogenólisis se asigna a modificaciones electrónicas y geométricas que se producen simultáneamente sobre la fase activa de Pt.

Las modificaciones electrónicas observadas sobre la fase activa Pt por el agregado de Sn van en el mismo sentido que las geométricas. En efecto, el Sn provoca un aumento en la densidad electrónica del Pt (XPS); una mayor densidad electrónica sobre el sitio activo debe reflejarse en una mayor repulsión con orbitales π (C=C) de la olefina, conduciendo a un menor calor de adsorción y a una más rápida desorción de la misma. Este último aspecto no sólo incrementa la velocidad de formación de olefinas, sino que también penaliza la formación de coque debido al menor tiempo de residencia de precursores promotores de dicho fenómeno.

En el caso de la promoción de selectividad por agregado de metales alcalinos se demostró que el Li causa modificaciones en las propiedades texturales, apareciendo "patches" y una disminución de la superficie BET, lo que se asigna a una fusión parcial del hidróxido de Li. Este efecto no se observa para Na y K. Las modificaciones ácido-básica de las propiedades del soporte γ -Al₂O₃ manifestadas a través de la transformación del IPA, muestran claramente la fuerte disminución de la acidez superficial en presencia de estos metales alcalinos, según la secuencia Li < Na < K. Esta secuencia es consistente con la de los radios iónicos de estos elementos. Los metales alcalinotérreos son agregados también con el fin de modificar las propiedades ácidas de la γ -Al₂O₃. El análisis FTIR indica que la acidez Brönsted y Lewis desaparecen completamente.

Los ensayos catalíticos muestran que para todos los sistemas modificados por metales alcalinos o alcalinotérreos, en total acuerdo con lo observado en quimisorción de hidrógeno y XPS, la conversión no resulta apreciablemente modificada con respecto al catalizador PtSn/ γ -Al₂O₃ correspondiente. En lo que respecta a la selectividad a isobuteno, ésta resulta favorablemente afectada por el agregado de metales alcalinos o alcalinotérreos. Todos los sistemas catalíticos ven disminuir fuertemente la selectividad isomerizante, la que resulta prácticamente nula para los sistemas con mayor radio iónico (Ba, Ca, Mg, K). Este efecto permite alcanzar valores de selectividad a isobuteno cercanos al 100 %.

La estabilidad durante la reacción resulta también promovida por el agregado de metales alcalinos o alcalinotérreos, alcanzándose coeficientes de actividad mayores a 0,90 luego de 4 horas de reacción, en los sistemas PtSnAl_{1.6} modificados por Ba, Ca y K, postulándose que la presencia de estos promotores alcalinos o alcalinotérreos disminuyen la energía de

quimisorción de las olefinas y, por lo tanto, su tiempo de residencia y con ello la posibilidad de continuar su transformación a precursores de coque.

La regenerabilidad de la fase activa, luego de sucesivos ciclos reacción-regeneración, es una característica muy interesante de los sistemas catalíticos obtenidos vía QOMS/M, promovidos por metales alcalinos (o alcalinotérreos), o sin promover. Resultados sobre catalizadores PtSn/ γ -Al₂O₃ preparados usando metodologías convencionales, muestran una caída de la actividad de ciclo en ciclo. La arquitectura propuesta para el sitio activo en nuestros sistemas, está basada en la existencia de pequeños *clusters* de Pt (fase activa) en coexistencia con aleación PtSn (fase no activa) que tienen la misión de inhibir reacciones de craqueo y de formación de coque, al mismo tiempo de provocar la “limpieza” de la superficie favoreciendo la migración de especies altamente deshidrogenadas al soporte (proceso que podría estar favorecido por la presencia de Sn iónico en la interfase metal-soporte). De acuerdo a esta interpretación, la aleación PtSn no debería crecer de manera indefinida, de manera tal que la actividad deshidrogenante no se vea afectada. La posibilidad de uso de métodos de preparación controlada que permitan agregar la cantidad necesaria de Sn, evitaría que se manifieste un “desperdicio” del promotor metálico, con el agravante que esto puede generar un rol negativo luego de varios ciclos reacción-regeneración al incrementar de manera innecesaria la contribución de la aleación PtSn con respecto al Pt aislado.

En la parte final de este trabajo, se hace una investigación de naturaleza más bien exploratoria, sobre la preparación de otros sistemas bimetálicos por medio de la aplicación de QOMS/M (PtGe, NiSn, RhSn).

Sistemas NiSn/SiO₂ y RhSn/SiO₂, fueron preparados y caracterizados, poniéndose de manifiesto la fuerte interacción entre el Ni (o el Rh) con el Sn, para dar lugar a fases activas con propiedades específicas. Esto se pudo demostrar utilizando como reacción *test* la deshidrogenación del isobutano. Los sistemas monometálicos a base de Rh o Ni, a diferencia de los que ocurre con el Pt, no presentan capacidad alguna para catalizar la vía deshidrogenante a isobuteno, generando sólo productos de hidrogenólisis o craqueo y coque. Si bien en el caso del Ni no se alcanzan altos rendimientos, los sistemas bimetálicos modifican el mecanismo de la reacción para dar lugar a una fuerte disminución de la actividad hidrocraqueante y a una importante promoción de la actividad deshidrogenante. Es así que en

el caso de RhSn/SiO₂ se pueden alcanzar selectividades a isobuteno superiores al 90 %, con un buen nivel de estabilidad.

Catalizadores PtGe/SiO₂ también fueron preparados por QOMS/M, obteniéndose resultados que siguen una línea de tendencias comparables al catalizador PtSn/SiO₂, lográndose valores altos de selectividad a isobuteno y una importante disminución de las reacciones que conducen hidrocarburos livianos. En lo que respecta a la estabilidad de estas fases, el comportamiento fue diferente, no observándose la regenerabilidad que presentan los sistemas PtSn, lo que es indicativo de la necesidad de investigaciones más profundas en esta dirección.

Teniendo en cuenta la importancia industrial de la deshidrogenación de parafinas livianas a olefinas, de este trabajo de Tesis surgen claramente varias líneas de investigación y desarrollo que pueden priorizarse para lograr una mejor comprensión del modo de acción de estos sistemas. En esta dirección, resulta de interés conocer más profundamente la naturaleza y estructura del coque formado, en relación al método de preparación utilizado y a la ubicación relativa del mismo (fase metálica, soporte) y al efecto que esta distribución tiene sobre los niveles de desactivación determinados.

Con respecto a los soportes también parece relevante el estudio de la fase PtSn, obtenida vía QOMS/M, sobre otros soportes del tipo aluminatos de cinc, calcio o magnesio. En la bibliografía se reportan buenos resultados para catalizadores PtSn preparados a partir de precursores inorgánicos y soportados sobre los mencionados materiales.

Una alternativa tecnológica para mejorar la performance de la deshidrogenación directa de isobutano a isobuteno, es el estudio de catalizadores, o mezclas de catalizadores, que manteniendo las propiedades deshidrogenantes, promuevan la combustión selectiva de hidrógeno (CSH). La CSH es un proceso que, si bien conduce a la desaparición del hidrógeno con formación de agua, presenta ventajas energéticas y permite desplazar el equilibrio favorablemente, por lo que se puede mejorar los niveles de estabilidad por operar a menores temperaturas y menor formación de coque. El objetivo en este caso estaría dirigido a la búsqueda de catalizadores del tipo de los aquí estudiados, promovidos por óxidos con la función de oxidar selectivamente al hidrógeno, en presencia de los hidrocarburos, mediante un agente oxidante (oxígeno molecular, N₂O, halógenos u otros).

