

CIENCIA 22 (Número Especial), 112 - 120, 2014  
Maracaibo, Venezuela

## Efecto de la adición de Ag en catalizadores de Pd/SiO<sub>2</sub> en la deshidrogenación de n-butano

*Jonathan Mendez\*, Douglas Rodriguez, Jorge Sanchez y Geomar Arteaga*  
*Instituto de Superficies y Catálisis (INSUC), Facultad de Ingeniería,*  
*Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.*

Recibido: 14-02-14 Aceptado: 19-06-14

### Resumen

Se estudió el efecto de la adición de Ag en la actividad de catalizadores de Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> para la deshidrogenación de n-butano a 500°C, en flujo continuo y por pulsos de una mezcla H<sub>2</sub>/n-butano. Los catalizadores bimetalicos se prepararon por impregnación secuencial, adicionando primero Ag y luego Pd, para obtener una carga nominal de Pd de 0.5% p/p, y cantidades de Ag entre 0.051-0.51 % p/p. Como referencia, se preparó un catalizador de Pd-Sn/SiO<sub>2</sub>. Los sólidos se caracterizaron mediante las técnicas de XRF, UV-DRS, TPR, quimisorción de CO y FTIR-CO. En los catalizadores bimetalicos calcinados, se formó un óxido mixto de Pd y Ag, fase que se reduce a una mayor temperatura que el óxido de Pd. Los resultados de quimisorción de CO y FTIR-CO indicaron una baja dispersión de las partículas de Pd, así como el decrecimiento de la capacidad adsorptiva de Pd por la adición de Ag. En la deshidrogenación del n-butano, la adición de una pequeña cantidad Ag o Sn incrementó la selectividad hacia la producción de butenos, y se logró una mayor estabilidad catalítica con la adición de Ag.

**Palabras claves:** Catalizadores de Pd-Ag/SiO<sub>2</sub>, deshidrogenación de n-butano, quimisorción de CO.

## Effect of Ag addition in Pd/SiO<sub>2</sub> catalysts for dehydrogenation of n-butane

### Abstract

The effect of silver addition on the catalytic properties of Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts for n-butane dehydrogenation, both in continuous flow and pulses using a H<sub>2</sub>/n-butane mixture was studied at 500°C. The bimetallic catalysts were prepared by the sequential impregnation method, i.e., adding first Ag and then Pd, with Pd and Ag loading of 0.5 wt % and 0.051-0.51 wt %, respectively. A Pd-Sn/SiO<sub>2</sub> catalyst was prepared as reference. The samples were characterized by using XRF, UV-DRS, TPR, CO chemisorption and FTIR-CO techniques. On the bimetallic catalysts, the calcination treatment leads to a formation of a Pd-Ag mixed oxide, which reduces at higher temperatures than Pd oxide. The CO chemisorption and FTIR-CO results showed the low dispersion of Pd particles, as well as a decrease in the adsorptive capacity of palladium by the addition of Ag. In the dehydrogenation reaction of n-butane, the addition of a small amount of Ag or Sn in the Pd catalysts increased the selectivity toward butenes, and a better catalytic stability was found by adding silver.

**Keywords:** Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts, dehydrogenation of n-butane, CO chemisorption.

\* Autor para la correspondencia: jomendez@fing.luz.edu.ve

## Introducción

Las olefinas livianas son productos petroquímicos de gran importancia debido a su amplia utilización como materia prima para la producción de compuestos de alta demanda mundial (1, 2). Los butenos representan unas de las olefinas livianas de mayor importancia industrial, debido a que el isobutileno se encuentra actualmente en alta demanda como materia prima para la producción de oxigenados, los cuales son usados como aditivos de los combustibles para automóviles, entre los cuales se encuentra en el éter metil terbutílico (MTBE) (2). En Europa, la demanda actual del MTBE como aditivo de combustibles es alrededor de 3 millones de toneladas por año (3).

Las reacciones de deshidrogenación llevadas a cabo para producir olefinas, se caracterizan por ser termodinámicamente favorecidas a altas temperaturas y bajas presiones (2). El uso de un catalizador adecuado permite alcanzar altas velocidades de reacción a temperaturas menores a las empleadas en las reacciones de craqueo (4). Las reacciones de deshidrogenación han sido estudiadas en catalizadores basados en Pt, entre ellos el sistema Pt-Sn (5, 6).

Por otra parte, el sistema Pd-Ag ha sido estudiado casi exclusivamente para las reacciones de hidrogenación selectiva (7,8), mientras que no se ha reportado en la literatura trabajos relacionados con la deshidrogenación de parafinas en este tipo de sistemas catalíticos. La plata se utiliza como promotor de selectividad, induciendo la hidrogenación parcial de los compuestos insaturados con enlaces triples o con más de un enlace doble. De acuerdo al principio de reversibilidad microscópica, los catalizadores que son activos para una reacción dada son también activos para la correspondiente reacción inversa (9). Por esta razón, surge el interés en investigar el desempeño catalítico de catalizadores de Pd-Ag para la reacción de deshidrogenación de parafinas livianas.

En la presente investigación, se estudiaron catalizadores de Pd-Ag soportado sobre sílice para la deshidrogenación de n-butano a 500°C, variando la relación atómica Ag/Pd. Los catalizadores se caracterizaron por fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopia UV-visible por reflectancia difusa (UV-DRS), reducción a temperatura programada (TPR), quimisorción de CO y espectroscopia infrarroja de CO adsorbido (FTIR-CO).

## Materiales y métodos

### Preparación de los catalizadores

Los catalizadores monometálicos de Pd y Ag fueron preparados por impregnación a humedad incipiente, con soluciones acuosas de PdCl<sub>2</sub> y AgNO<sub>3</sub> en HCl y HNO<sub>3</sub> 0,1 N, respectivamente. El soporte es una sílice comercial (CABOSIL, M-5), el cual fue previamente tamizado (0,18- 0,25 mm) y calcinado a 700°C durante 4 h. Los catalizadores bimetálicos fueron preparados por impregnación secuencial (1<sup>ro</sup> Ag, 2<sup>do</sup> Pd). La carga nominal de Pd es de 0,5%, y de Ag entre 0,051-0,51%. Luego de la impregnación, las muestras se calcinaron a 500°C por 2 horas. Adicionalmente, un catalizador bimetálico de Pd-Sn fue preparado como referencia, debido a que el Sn ha sido ampliamente utilizado en los catalizadores basados en Pt; siguiendo el mismo procedimiento descrito arriba, utilizando una solución acuosa de SnCl<sub>2</sub> en HCl 0,1 N como fuente de Sn. Los contenidos de cada uno de los metales impregnados fueron determinados por fluorescencia de rayos X (XRF), empleando un espectrómetro Shimadzu, modelo EDX-700HS, y los mismos se presentan en la tabla 1.

### Caracterización

Los espectros UV-visible por reflectancia difusa (UV-DRS) fueron medidos a los catalizadores sin ningún tratamiento previo, en un espectrómetro Perkin Elmer, modelo Lambda 2. El rango de longitud de onda fue 200 - 700 nm.

Tabla 1  
Composición química (% p/p) y relación CO/Pd

Identificación	% Pd	% Ag	Ag/Pd	CO/Pd
Pd <sub>0,34</sub> Si	0,34	-	0	0,20
Pd <sub>0,35</sub> Ag <sub>0,026</sub> Si	0,38	0,026	0,067	0,03
Pd <sub>0,32</sub> Ag <sub>0,081</sub> Si	0,32	0,081	0,25	0,02
Pd <sub>0,34</sub> Ag <sub>0,20</sub> Si	0,34	0,20	0,58	0,02
Ag <sub>0,44</sub> Si	-	0,44	-	-
Pd <sub>0,31</sub> Sn <sub>0,061</sub> Si	0,31	0,061*	0,18	0,08

\*Contenido de estaño.

ψRelación atómica Sn/Pd.

Las mediciones de TPR se realizaron en el rango de temperaturas de -60 a 700°C, en una línea construida de acero inoxidable acoplado a un TCD, utilizando una mezcla de H<sub>2</sub>(5%v/v)/Ar como gas reductor. Las muestras (100 mg) fueron previamente oxidadas en flujo de aire sintético a 500°C por 1 h.

La quimisorción de CO fue realizada en dos tipos de experimentos. En el primero, las muestras (100 mg) fueron sometidas a pulsos de CO (58 µL) a temperatura ambiente hasta la saturación (en la misma línea utilizada en los experimentos de TPR). En el segundo, las muestras fueron saturadas en flujo de CO puro durante 5 minutos, después del cual se registraron espectros de infrarrojo (FTIR) *in situ*, en un espectrómetro Shimadzu, modelo IR-Prestige 21 (pastillas autosoportadas de 22 mg/cm<sup>2</sup>). Previamente a estos experimentos, las muestras fueron reducidas en flujo de H<sub>2</sub> a 400°C por 1 h, y el H<sub>2</sub> adsorbido fue removido con flujo de Ar por 30 min a la misma temperatura.

### Actividad catalítica

La deshidrogenación de n-butano se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo en flujo (conversión < 10%) y por pulsos a 500°C. En la reacción en flujo, la mezcla reactante estuvo compuesta por 6 mL/min de n-butano y 60 mL/min de H<sub>2</sub> (WHSV de 57.6 h<sup>-1</sup>), y los resultados fueron expresados como actividad (moles de n-butano reaccionados por

mol de Pd en la muestra por minuto, min<sup>-1</sup>). En la reacción por pulsos, la mezcla de reactivos tuvo la misma proporción H<sub>2</sub>:n-butano, y los resultados se expresaron como conversión de n-butano. Estas condiciones de reacción son similares a las ya reportadas en la literatura (5). Los catalizadores (20 mg) fueron previamente reducidos a 500°C por 1 h. El efluente del reactor se analizó en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer, equipado con un detector FID, y con una columna capilar de 50 m x 0.25 mm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl. Las selectividades de deshidrogenación (SD) e hidrogenólisis (SH) se determinaron usando las siguientes ecuaciones:

$$SD = \frac{\text{(mol de C en todos los productos } C_4\text{)}}{\text{(mol de C en todos los productos)}}$$

$$SH = \frac{\text{(mol de C en todos los productos } C_1\text{-}C_3\text{)}}{\text{(mol de C en todos los productos)}}$$

## Resultados y discusión

### Fluorescencia de rayos X

En la tabla 1 se presentan los contenidos de los metales impregnados determinados por XRF en todos los catalizadores, así como la identificación de los mismos. Los contenidos de Pd son muy similares entre sí y menores que el valor nominal de 0,5% p/p. Análogamente, los contenidos de Ag también resultaron menores a los nominales (0,051-0,51).

Sin embargo, se obtuvieron relaciones atómicas Ag/Pd crecientes en los catalizadores bimetálicos, entre 0,067-0,58, lo cual permite investigar la influencia de la adición de Ag en las propiedades de caracterización y de actividad catalítica. Con respecto al catalizador de referencia (Pd-Sn/SiO<sub>2</sub>), se obtuvo un contenido de Sn de 0,061% y una relación atómica Sn/Pd de 0.18, valor que se encuentra en el mismo orden de magnitud que las relaciones atómicas Ag/Pd obtenidas en el resto de los catalizadores.

### Espectroscopia UV-visible por reflectancia difusa

En la figura 1 se presenta los espectros UV-DRS de todos los catalizadores, incluyendo el soporte como referencia. El espectro del catalizador Pd<sub>0,34</sub>Si exhibe una banda a 490 nm, el cual se atribuye a transiciones d-d en partículas de PdO sin interacción con el soporte (10), mientras que las señales en el rango 200-350 nm se deben a contribución por parte del soporte sílice (espectro 1e).

En los catalizadores bimetálicos Pd<sub>0,38</sub>Ag<sub>0,026</sub>Si y Pd<sub>0,34</sub>Ag<sub>0,20</sub>Si desaparece la banda de reflectancia asignada a las partículas de PdO (490 nm), debido a la formación de un óxido mixto de Pd y Ag, reportado como Pd<sub>x</sub>Ag<sub>y</sub>O, lo cual se encuentra en buen acuerdo con lo reportado en la bibliografía (11). Esto indica que cuando los catalizadores se encuentran oxidados, la presencia de plata modifica la naturaleza de la especie oxidada de Pd. Para la muestra Ag<sub>0,44</sub>Si, puede distinguirse una señal de reflectancia negativa, centrada a 320 nm, debido a la existencia de grandes agregados de Ag metálico en esta muestra (12); esto es, la plata ya se encontraba en estado reducido (Ag<sup>0</sup>) previo a la medición del espectro, debido la descomposición del PdO a Pd<sup>0</sup> durante el proceso de calcinación a 500 °C llevado a cabo durante la preparación de los catalizadores (11).

### Reducción a temperatura programada

En la figura 2 se muestran los diagramas de TPR de los catalizadores. Para el ca-

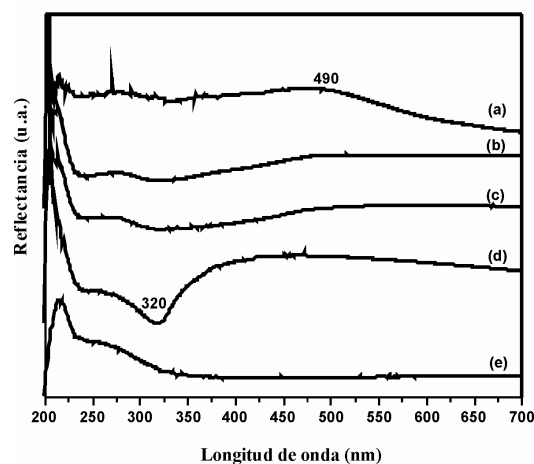


Figura 1. Espectros UV-DRS de los catalizadores: (a) Pd<sub>0,34</sub>Si, (b) Pd<sub>0,38</sub>Ag<sub>0,026</sub>Si, (c) Pd<sub>0,34</sub>Ag<sub>0,20</sub>Si, (d) Ag<sub>0,44</sub>Si, y (e) SiO<sub>2</sub>.

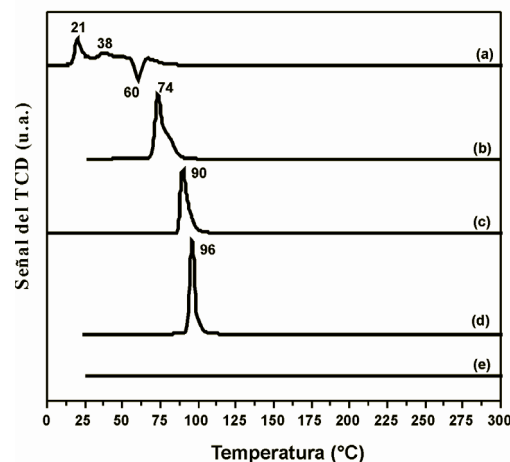


Figura 2. Diagramas de TPR de los catalizadores: (a) Pd<sub>0,34</sub>Si, (b) Pd<sub>0,38</sub>Ag<sub>0,026</sub>Si, (c) Pd<sub>0,32</sub>Ag<sub>0,081</sub>Si, (d) Pd<sub>0,34</sub>Ag<sub>0,20</sub>Si, (e) Ag<sub>0,44</sub>Si.

talizador Pd<sub>0,34</sub>Si se observan picos a 21 °C y 38 °C, que se atribuyen a la reducción de partículas de PdO de diferentes tamaños, y un pico negativo a 60 °C, debido a la descomposición de la fase-hidruro de Pd (13). En los catalizadores bimetálicos, el perfil de reducción es bastante diferente al obtenido en el monometálico, donde los perfiles de TPR

exhiben solamente un pico de reducción a temperaturas mayores. Para el catalizador Pd<sub>0,38</sub>Ag<sub>0,026</sub>Si, la señal está centrada a 74°C, y, con el aumento en la relación Ag/Pd, esta señal se desplazó a mayores temperaturas, alcanzando 96 °C para el catalizador Pd<sub>0,34</sub>Ag<sub>0,20</sub>Si.

Estos resultados muestran que la presencia de Ag desplaza hacia mayores temperaturas la reducción del Pd, debido a la formación de un óxido mixto de Pd y Ag (Pd<sub>x</sub>Ag<sub>y</sub>O) en la superficie de la sílice (11), que se reduce a una mayor temperatura que el óxido de Pd puro. Esta afirmación se corresponde con los resultados de los experimentos de UV-DRS de estos catalizadores. Para la muestra Ag<sub>0,44</sub>Si, no se observó ninguna señal de reducción, indicando nuevamente que la Ag se encontraba en estado metálico después de la calcinación a 500°C, previo al experimento de reducción.

### Quimisorción de CO

Los resultados de quimisorción de CO llevado a cabo por pulsos, se expresaron como una relación molar CO/Pd, los cuales se muestran en la tabla 1. Para el catalizador Pd<sub>0,34</sub>Si se obtuvo un valor de 0,20 y, con la adición de Ag, la relación CO/Pd disminuyó drásticamente, entre 0,02 y 0,03, apreciándose que con la menor proporción Ag/Pd se afecta de manera determinante las propiedades adsorptivas del Pd.

En contraste, la capacidad de adsorción de CO resultó notablemente mayor en el catalizador de referencia Pd<sub>0,31</sub>Sn<sub>0,061</sub>Si (CO/Pd=0.08) con respecto a los catalizadores Pd-Ag. En estos catalizadores bimetalicos de Pd-Ag/SiO<sub>2</sub>, la baja capacidad adsorptiva de CO se debe a un efecto de bloqueo de las partículas de Pd por partículas de Ag en la superficie. Esta afirmación se encuentra en buen acuerdo con la investigación realizada por Karski y col. (11), quienes observaron la disminución en la quimisorción en catalizadores de Pd-Ag/SiO<sub>2</sub>, debido a un efecto geométrico de Ag sobre el Pd, por medio de un enriquecimiento superficial en Ag, inde-

pendientemente de la relación atómica Ag/Pd. En el caso del catalizador Pd<sub>0,31</sub>Sn<sub>0,061</sub>Si, las partículas de Pd están solamente diluidas por átomos de Sn en la superficie, lo cual favorece la adsorción del CO en forma lineal (14).

En los experimentos de quimisorción de CO seguida por FTIR, se pudo observar que, solamente la muestra monometálica de Pd (Pd<sub>0,34</sub>Si) exhibió señales de CO adsorbido (no mostradas), mientras que en los bimetalicos de Pd-Ag la adsorción de CO fue despreciable, lo cual se corresponde con los resultados de quimisorción de CO por pulsos. El espectro exhibe bandas a 2080 y 1975 cm<sup>-1</sup>, con hombros a 1990 y 1905 cm<sup>-1</sup>. La banda a 2080 cm<sup>-1</sup> se ha asignado a la adsorción lineal de CO sobre Pd metálico, mientras que las bandas obtenidas a menor frecuencia se deben a CO adsorbido en forma de puente (15). Por lo tanto, la mayor parte del CO se adsorbe en forma puente, indicando la existencia de partículas grandes del metal noble en la mencionada muestra.

Los valores de la relación molar CO/Pd dan solo una medida indirecta del tamaño de partícula de Pd en la superficie, debido al hecho conocido de que el CO se puede adsorber de múltiples formas sobre este metal (15), por lo que al suponer una estequiometría de adsorción CO:Pd, se puede incurrir en grandes errores al momento de cuantificar la dispersión. No obstante, los cambios en los valores de esta relación se han atribuidos a efectos geométricos de los promotores (Ag y Sn) más que a cambios en el tamaño de partícula del metal. Por lo tanto, los resultados de los experimentos de caracterización realizados a estos catalizadores, no permiten estimar el tamaño de partícula de Pd.

### Deshidrogenación de n-butano

En la figura 3A se muestran las actividades catalíticas en la reacción en flujo a 500°C de la mezcla n-butano/H<sub>2</sub> para los catalizadores estudiados. A esta temperatura de reacción, las fases de Pd y Ag se encuentran completamente en estado metálico, debido a que las

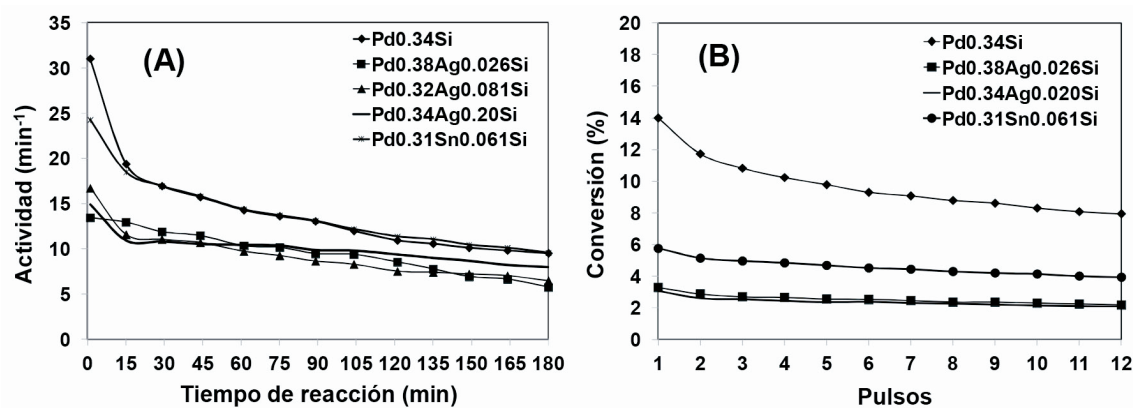


Figura 3. Actividad catalítica en la deshidrogenación de n-butano a 500°C de los catalizadores indicados: (A) Reacción en flujo y (B) Reacción por pulsos.

mismas se reducen a temperaturas menores de 150°C, como pudo observarse en los experimentos de TPR. Se utilizó una gran concentración de H<sub>2</sub> en la mezcla de reacción, debido a que el mismo reduce la velocidad de formación de coque sobre la superficie del catalizador, incrementando así la estabilidad en la actividad con el tiempo de reacción (4,5). Además, El catalizador Pd<sub>0.34</sub>Si exhibió una actividad inicial de 31 min<sup>-1</sup>, y la misma descendió hasta un valor de 10 min<sup>-1</sup>. La desactivación con el tiempo de reacción se repitió en todos los catalizadores, y la misma se produce como consecuencia del envenenamiento de los sitios activos del catalizador por deposición de coque que se genera en este tipo de reacciones (16).

Para el caso de los catalizadores bimetálicos Pd-Ag/SiO<sub>2</sub>, la adición de Ag disminuyó la actividad con respecto al catalizador monometálico, independientemente de la proporción Ag/Pd existente, mostrando una actividad inicial en el rango de 14-17 min<sup>-1</sup> y final de 6-8 min<sup>-1</sup>.

Por su parte, el catalizador Pd<sub>0.31</sub>Sn<sub>0.061</sub>Si exhibió una mayor actividad entre los catalizadores bimetálicos estudiados, demostrando poseer la misma actividad que el catalizador monometálico de Pd a partir de los primeros 15 minutos de reacción. De manera que, la adición de Sn afecta en menor

grado la actividad del catalizador de Pd con respecto a la adición de Ag, mas no contribuye a la estabilidad del sistema catalítico respecto al tiempo de reacción.

No obstante, la adición de Ag incrementa la estabilidad de los catalizadores. La actividad de la muestra con la mayor proporción Ag/Pd (Pd<sub>0.34</sub>Ag<sub>0.20</sub>Si) es comparable al del catalizador monometálico al final de la reacción (180 minutos).

En lo que respecta a la selectividad, solamente la muestra monometálica de Pd (Pd<sub>0.34</sub>Si) mostró además de selectividad a la deshidrogenación, una baja selectividad a hidrogenólisis (parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) (23%, 1 minuto de reacción y 2%, 180 minutos de reacción); esto es, la adición de los promotores incrementó la selectividad hacia las reacciones deseadas que conllevan a la producción de los butenos. No se observó isobutano entre los productos de la reacción, como era esperado, debido a la naturaleza inerte del soporte sílice para promover reacciones de isomerización.

En la Figura 3B se muestran las conversiones de n-butano, en función del número de pulsos de la mezcla H<sub>2</sub>/n-butano. Los experimentos de conversión de metano por pulsos, se realizaron con el objetivo de estudiar la actividad de todos los catalizadores en los primeros instantes de contacto de

la mezcla reactante con los mismos. Nuevamente, el catalizador Pd<sub>0,34</sub>Si mostró la mayor conversión de n-butano a lo largo de los 12 pulsos de la mezcla n-butano/H<sub>2</sub> enviados al reactor, cuyo valor inicial es de 14% en el 1<sup>er</sup> pulso y de 8% en el 12<sup>do</sup> pulso. Para los catalizadores bimetalicos Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> se obtuvieron conversiones menores, en el rango de 2-4 %, independientemente de la relación Ag/Pd existente. De manera análoga a los experimentos de quimisorción de CO (tabla 1), la conversión resultó más “afectada” por la adición de Ag que por la proporción Ag/Pd, y se obtuvieron valores mayores en la conversión de metano para el catalizador Pd<sub>0,31</sub>Sn<sub>0,061</sub>Si. La constancia en la conversión con el número de pulsos, indica que en todos los catalizadores bimetalicos se tiene una baja velocidad de formación de coque y, por tanto, los mismos muestran una mayor estabilidad.

En la figura 4 se muestran las correspondientes selectividades iniciales (1<sup>er</sup> pulso) y finales (12<sup>do</sup> pulso) de los catalizadores en la reacción por pulsos de la mezcla n-butano/H<sub>2</sub>. En este caso, todos los catalizadores exhibieron selectividades de deshidrogenación y de hidrogenólisis. Estos resultados indican que, en la reacción en flujo, los catalizadores se encontraban parcialmente desactivados por deposición de residuos carbonosos al momentos de tomar la primera medida de actividad (1<sup>er</sup> minuto de reacción).

El catalizador monometálico Pd<sub>0,34</sub>Si presentó valores de selectividad de deshidrogenación entre 19% (1<sup>er</sup> pulso) y 29% (12<sup>do</sup> pulso). En todos los catalizadores bimetalicos se observan cambios en los valores de selectividad de deshidrogenación. Para el caso de los catalizadores de Pd-Ag, se tiene un gran aumento en la selectividad a butenos, desde el primer pulso (65 y 63 %) hasta el último (72-75%). Estos resultados muestran el efecto positivo que se obtiene al adicionar Ag en los catalizadores de Pd, principalmente en el caso donde se tiene la mayor relación Ag/Pd, debido a que la muestra

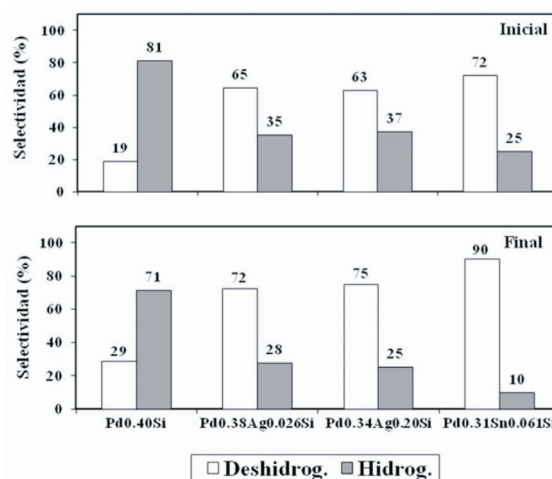


Figura 4. Selectividades iniciales (1<sup>er</sup> pulso) y finales (12<sup>do</sup> pulso) hacia los productos de deshidrogenación e hidrogenólisis en la reacción por pulsos de la mezcla n-butano-H<sub>2</sub> a 500°C sobre los catalizadores indicados.

Pd<sub>0,34</sub>Ag<sub>0,20</sub>Si (Ag/Pd=0.58) exhibió una mayor selectividad a la deshidrogenación y una actividad similar al catalizador monometálico a los 180 min en la reacción en flujo.

La disminución en la actividad de los catalizadores de Pd-Ag/SiO<sub>2</sub> por la adición del promotor, se atribuye al efecto de bloqueo de partículas de Pd por partículas de Ag, disminuyendo los sitios disponibles para la adsorción del n-butano y posterior transformación en la superficie.

No obstante, ha sido reportado en la literatura que el promotor Ag además de tener efectos geométricos sobre el Pd, también puede tener efectos electrónicos (11). Las vacancias en los orbitales 4d del Pd pueden ser ocupados de dos maneras: i) por medio de una transferencia de carga intraatómica desde el orbital 5s del mismo, lo cual ocurre cuando se tiene una débil interacción metal-soporte, y ii) por medio de una transferencia de carga desde Ag hacia Pd, aunque dicha transferencia de carga no sea desde los orbitales “d” de la plata (17). Los

cambios en la selectividad de deshidrogenación indican que la adición de Ag modifica la densidad electrónica del Pd. Se ha reportado que la adición de un promotor al Pd disminuye la fuerza de adsorción del hidrocarburo, favoreciendo el rompimiento de enlaces C-H en lugar de enlaces C-C, incrementándose así la selectividad de deshidrogenación (18). Probablemente este es el efecto que causa la adición de Ag al catalizador de Pd. En el caso de la quimisorción de CO, prevalece el efecto geométrico por medio de un enriquecimiento superficial en Ag, como ya se ha mencionado.

Estos resultados indican que el desempeño de los catalizadores de Pd se favorece con la mayor relación Ag/Pd utilizada en esta investigación, lográndose una mayor estabilidad con el tiempo de reacción y, a su vez, una mayor selectividad de deshidrogenación. Para determinar si los catalizadores de Pd-Ag son más efectivos que los de Pd-Sn para esta reacción, se deben realizar experimentos de actividad en flujo continuo tiempos mayores a 180 minutos, hasta alcanzar la estabilidad en la actividad en los catalizadores de Pd-Sn.

### Conclusiones

Se estudio la reacción de deshidrogenación de n-butano en catalizadores de Pd-Ag/SiO<sub>2</sub>, variando la relación Ag/Pd, los cuales demostraron ser significativamente activos para la mencionada reacción. La adición de Ag disminuye la cantidad de sitios disponibles para la conversión del n-butano, pero modifica la fuerza de adsorción del hidrocarburo para favorecer las reacciones deseadas, las cuales conducen a la formación de los butenos. El desempeño de los catalizadores de Pd resultó favorecido con la mayor relación Ag/Pd utilizada en esta investigación (Pd<sub>0,34</sub>Ag<sub>0,20</sub>Si), obteniéndose una mayor estabilidad con el tiempo de reacción, y una actividad similar al catalizador monometálico de Pd a tiempos de reacción mayores a 180 minutos.

### Agradecimientos

Al programa CONDES CC-0090-12, por el financiamiento brindado para la obtención de materiales y reactivos utilizados en esta investigación, y al Dr. Alberto Campos, del Laboratorio de Desarrollo de Métodos de Análisis, de la Facultad Experimental de Ciencias de la Universidad del Zulia, por su asistencia en el análisis químico realizado a los catalizadores.

### Referencias bibliográficas

1. RILEY, et al. **U.S. Patent** 8,524,971. 2013.
2. MIRACCA I., PIOVESAN L. **Catal Today** 52: 259-269. 1999.
3. <http://www.foa.eu/en/markets.aspx>. Fecha de consulta: 17/06/2014.
4. SANFILIPPO, D., MIRACCA, I. **Catal Today** 111: 133-139. 2006.
5. RODRIGUEZ, D., SÁNCHEZ, J., ARTEAGA, G. **J Mol Catal A** 228: 309-317. 2005.
6. BOCANEGRA, S., GUERRERO-RUIZ, A., DE MIGUEL, S., SCELZA, O. **Appl Catal A** 277: 11-22. 2004.
7. ZEA H., LESTER K., DATYE A., RIGHTOR E., GULOTTY R., WATERMAN W., SMITH M. **Appl Catal A** 282: 237-245. 2005.
8. LAMB R., NGAMSOM B., TRIMM D., GONG B., SILVERSTON P., PRASERTHDAM, P. **Appl Catal A** 268: 43-50. 2004.
9. LEVENSPIEL O. **Ingeniería de las Reacciones Químicas** (Ed. Reverté, S.A.). 2da Edición. Mexico (MEXICO). 34. 1996.
10. GASPARA., DIEGUEZ L. **Appl Catal A** 201: 241-251. 2000.
11. KARSKI S., WITONSKA J., ROGOWSKI J., GOLUCHOWSKA J. **J Mol Catal** 240: 155-163. 2005.
12. DAVYDOV, A. **Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces** (Ed. John Wiley & Sons Ltd) Chichester (England). 223. 2003.
13. VALECILLOS J., RODRIGUEZ D., MENDEZ J., SOLANO R., GONZALEZ C., ACOSTA T.,



- 
- SANCHEZ J., ARTEAGA G. **Ciencia** 14: 125-134. 2006.
14. SALES E., JOVE J., DE JESUS MENDES M., BOZON-VERDURAZ F. **J Catal** 195: 88-95. 2000.
15. KIM W. J., KANG J. H., AHN I. Y., MOON S. H. **Appl Catal A** 268: 77-82. 2004.
16. VIRLA L., MEDINA V., RODRIGUEZ D., SOLANO R., MENDEZ J., ARTEAGA G. **FARAUTE Ciens y Tec** 4 (2): 68-76. 2009.
17. HUANG, D. C., CHANG, K. H., PONG, W. F., TSENG, P. K., HUNG, K. J., HUANG, W. F. **Catal Lett** 53: 155-159. 1998.
18. MASAI, M., HONDA, K., KUBOTA, A., OHNAKA, S., NISHIKAWA, Y., NAKAHARA, K., KISHI, K., IKEDA, S. **J Catal** 50: 419-428. 1977.