

Efectos de la adición de Li y K sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃ en la deshidrogenación de n-butano

Geomar Arteaga, Andreína Medina, Oswaldo Colina, Douglas Rodríguez, Francisco Domínguez y Jorge Sánchez*

Instituto de Superficies y Catálisis, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela.

Recibido: 08-07-07 Aceptado: 08-07-08

Resumen

Se estudiaron los efectos de la adición de Li y K sobre las propiedades catalíticas de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃ en la deshidrogenación de n-butano a 500 °C. Los catalizadores se prepararon por impregnación secuencial de una γ -Al₂O₃ con soluciones acuosas de H₂PtCl₆ (0,5% Pt), SnCl₂ (0,5% Sn) y LiOH (0-0,9% Li) o KOH (0-5% K). Los catalizadores frescos se caracterizaron mediante reducción a temperatura programada (TPR) y, después de ser reducidos a 500 °C, mediante quimisorción de CO. El diagrama de TPR del catalizador de Pt/Al₂O₃ mostró dos picos de reducción a 256 °C y 380 °C; la adición de un álcali a este catalizador disminuyó la temperatura y la intensidad de estos picos. Los álcalis se redujeron a 475 °C con la asistencia catalítica del Pt. Para el catalizador de Pt-Sn/Al₂O₃ se encontró un solo pico a 237 °C, que se atribuyó a la reducción de un complejo de Pt y Sn con la consiguiente formación de partículas bimetalicas. Este complejo fue reducido parcialmente por las especies de estannitos formadas durante la impregnación del catalizador bimetalico con la solución alcalina. La adición de Li y K disminuyó la dispersión del Pt y la actividad catalítica, pero aumentó la estabilidad catalítica y la selectividad de deshidrogenación.

Palabras claves: catalizadores de platino-litio, catalizadores de platino-potasio, catalizadores de platino-estaño-litio, catalizadores de platino-estaño-potasio, deshidrogenación de n-butano.

Effects of the addition of Li and K on the catalytic properties of the catalysts of Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ in the dehydrogenation of n-butane

Abstract

The effects of the addition of Li and K on catalytic properties of Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ catalysts in the n-butane dehydrogenation at 500 °C were studied. The catalysts were prepared by sequential impregnation of γ -Al₂O₃ with aqueous solutions of H₂PtCl₆ (0.5% Pt), SnCl₂ (0.5% Sn) and LiOH (0-0.9% Li) or KOH (0-5% K). The fresh catalysts were characterized by temperature-programmed reduction (TPR) and, after being reduced at 500 °C, by CO chemisorption. The TPR profile of Pt/Al₂O₃ catalyst showed two reduction peaks at 256 and 380 °C; the addition of an alkali decreased the temperature and intensity of these peaks. The alkalis were reduced at

* Autor para la correspondencia. E-mail: garteaga@luz.edu.ve; garteaga2007@yahoo.com

475 °C by catalytic assistance of Pt. For the Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst, it was found a single peak at 237 °C, which was attributed to the reduction of a Pt and Sn complex with the consequent formation of bimetallic particles. This complex was partially reduced by stannites species formed during the impregnation of the bimetallic catalyst with the alkaline solution. The addition of Li and K diminished the Pt dispersion and catalytic activity, but increased the catalytic stability and dehydrogenation selectivity.

Key words: platinum-lithium catalysts, platinum-potassium catalysts, platinum-tin-lithium catalysts, platinum-tin-potassium catalysts, butane dehydrogenation.

Introducción

En los últimos años se ha incrementado la importancia de los procesos de deshidrogenación catalítica de parafinas livianas debido a la gran demanda de sus correspondientes olefinas (1). El mejoramiento de estos procesos se ha enfocado en el estudio de diversos catalizadores, entre los cuales se destaca el platino soportado sobre alúmina, el cual presenta una buena actividad deshidrogenante, pero poca estabilidad catalítica y alta actividad hidrogenolizante (2, 3). El problema de la selectividad y estabilidad se puede solventar con el uso de un promotor. El estaño es un buen promotor en los catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ puesto que mejora la estabilidad catalítica, pero aun así la selectividad a olefinas resulta relativamente baja debido a la ocurrencia de reacciones laterales, tales como la isomerización, craqueo, hidrogenólisis, polimerización y la formación de coque, siendo estas dos últimas las causantes de la desactivación del catalizador (4-9).

La neutralización de los sitios ácidos de la alúmina mediante la impregnación de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ o Pt-Sn/Al₂O₃ con soluciones alcalinas permite evitar las reacciones de isomerización, craqueo y polimerización, dado que estas son catalizadas por la función ácida del catalizador y, de esta manera, se aumenta la selectividad hacia la formación de olefinas, lo que significaría una mayor vida útil del catalizador y menores costos de producción (1-3, 10). No obstante, la adición de metales alcali-

nos podría afectar también las propiedades catalíticas del metal activo. En este trabajo se estudian los efectos de la adición de cantidades crecientes de Li y K sobre el desempeño catalítico de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃ para la deshidrogenación de n-butano.

Materiales y métodos

Los catalizadores de 0,5%Pt/Al₂O₃ y 0,5%Pt-0,5%Sn/Al₂O₃ (Sn/Pt= 1,6) se prepararon por el método de impregnación secuencial de una alúmina gamma (170 m²/g, 60/80 mallas, Rhône-Poulenc), calcinada a 700 °C por 1 h, con una solución de H₂PtCl₆ (99,99%, Alfa Aesar) y luego con una de SnCl₂ (98%, Aldrich). Posteriormente, estos catalizadores se impregnaron con soluciones de LiOH o KOH. En cada impregnación, la pasta húmeda se mezcló rigurosamente en un rotavapor mientras se secaba a 70 °C y luego el catalizador se secó a 110 °C por 10 h en una estufa. Los contenidos nominales de Li y K y las relaciones atómicas $\frac{Li}{Pt}$ y $\frac{K}{Pt}$ de los catalizadores preparados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1
Composición química nominal
de los catalizadores.

% Li	% K	M/Pt ^a
0,09	0,5	5
0,18	1,0	10
0,90	5,0	50

a: M = Li ó K.

Las designaciones de los catalizadores preparados fueron: un catalizador de Pt/Al₂O₃ libre de metales alcalinos (Pt) y seis con diferentes contenidos de Li y K (Pt-0,09Li; Pt-0,18Li; Pt-0,9Li; Pt-0,5K; Pt-1,0K y Pt-5,0K); y un catalizador de Pt-Sn/Al₂O₃ libre de metales alcalinos (Pt-Sn) y seis con diferentes contenidos de Li y K (Pt-Sn-0,09Li; Pt-Sn-0,18Li; Pt-Sn-0,9Li; Pt-Sn-0,5K; Pt-Sn-1,0K y Pt-Sn-5,0K).

Los perfiles de TPR se midieron en una línea de reacción construida con tuberías y válvulas de acero inoxidable, acoplada a un detector de conductividad térmica (TCD), usando una mezcla gaseosa de 5% de H₂/Ar (30 cm³/min). La muestra de catalizador (100 mg) se colocó en un reactor de Vycor en forma de U y se secó a 110 °C en flujo de Ar (60 cm³/min) por 30 min. Luego se pasó el flujo de H₂/Ar por el reactor a temperatura ambiente, se estabilizó la señal del TCD y, finalmente, se inició el calentamiento a 10 °C/min, registrándose el perfil de reducción (o de consumo de H₂).

La quimisorción de CO se realizó a temperatura ambiente por el método de pulso, utilizando la misma línea de TPR, la cual estaba equipada con una válvula de inyección de gases (Valco) que tenía un *loop* calibrado de 60 µl. La muestra de catalizador (150 mg) se secó *in situ* a 110 °C en flujo de Ar (60 cm³/min) por 30 min y se redujo a 500 °C en flujo de H₂ (30 cm³/min) por 1 h. Después de estabilizada la señal del detector en el flujo de H₂, se enviaron varios pulsos de CO al reactor hasta lograr la saturación del catalizador.

La deshidrogenación de n-butano se efectuó a 500 °C y a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo que se operó en condiciones de flujo con una alimentación de n-butano e hidrógeno con una relación molar H₂/n-butano de 14 y un flujo total de 96 cm³/min. Se usó una línea de reacción construida con tuberías y válvulas de acero inoxidable, que estaba acoplada a un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer Autosystem XL equipado con un TCD y una columna de alú-

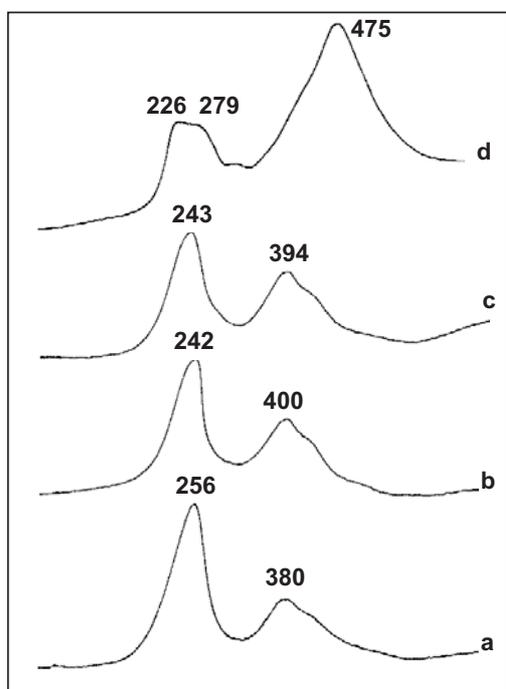
mina F1 (60/80, Anasorb). Antes de la reacción, la muestra de catalizador (40 mg) se secó y se redujo a las mismas condiciones usadas en la quimisorción.

Resultados y discusión

Reducibilidad de los catalizadores

Las figuras 1 y 2 muestran los perfiles de TPR de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ en función del contenido de Li y K, respectivamente. Para el catalizador Pt se observaron dos picos de reducción, uno a 256 °C y otro a 380 °C (perfil 1a o 2a), los cuales son muy similares a los reportados para catalizadores de Pt/Al₂O₃ preparados con el mismo complejo de Pt (H₂PtCl₆) (11). Una posible asignación de estos picos podría basarse en la reducción del complejo de Pt en dos etapas (Pt⁴⁺ → Pt²⁺ → Pt⁰), donde el primer pico correspondería a la reducción del Pt⁴⁺ a Pt²⁺ y el segundo, a la reducción del Pt²⁺ a Pt⁰. Sin embargo, la gran diferencia en los consumos de H₂ observada en el perfil de TPR (el área del primer pico es significativamente mayor que la del segundo) no soporta esta asignación debido a que se requiere una equivalencia en los consumos de H₂ en ambas etapas de reducción. Por lo tanto, se sugiere que el primer pico se debe a la reducción de una parte de este complejo directamente a Pt⁰ y que el segundo pico corresponde a la reducción de especies de Pt²⁺ estabilizadas por la alúmina (Pt²⁺-Al₂O₃) a Pt⁰ (4, 12).

Se han reportado perfiles de TPR de catalizadores de Pt/Al₂O₃ preparados con H₂PtCl₆ y luego calcinados (4) y con Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ sin calcinar (12) que muestran también un segundo pico a temperaturas cercanas a 380 °C, y también de catalizadores de Pt/SiO₂ preparados con H₂PtCl₆ y sin calcinar [13] que muestran un solo pico de reducción a 210 °C. La ausencia del segundo pico en estos últimos catalizadores se debe al hecho de que la sílice no estabiliza a las especies de Pt debido a su alta inercia química en comparación con la alúmina. Por otra parte, la asignación propuesta por Ren-

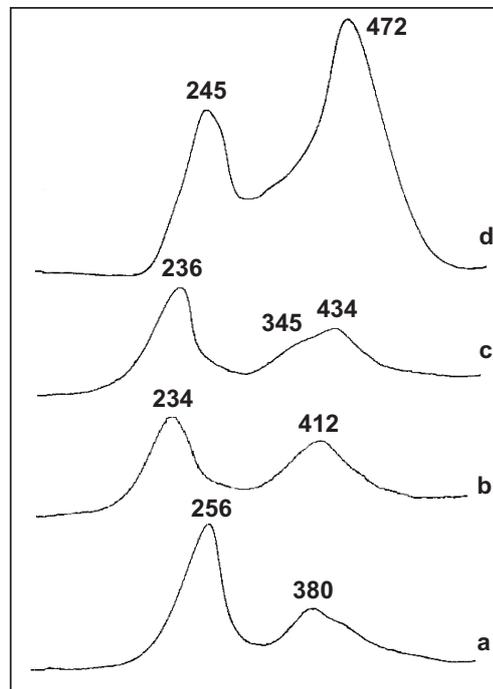


TEMPERATURA (°C)

Figura 1. Perfiles de TPR de los catalizadores: (a) Pt, (b) Pt-0,09Li, (c) Pt-0,18Li y (d) Pt-0,9Li.

Yuan y col. (5) no es adecuada, debido a que atribuyeron el primer pico a la reducción completa del complejo de Pt y no asignaron el segundo pico a ninguna especie de Pt.

La adición de Li y K en pequeñas cantidades produjo una disminución en la temperatura e intensidad del primer pico y un aumento en la temperatura del segundo pico (perfiles 1b, 1c, 2b y 2c). Estos cambios son dependientes del álcali usado, y resultaron más pronunciados cuando se usó KOH. Estos efectos del álcali pueden deberse al intercambio de ligandos Cl del complejo de Pt por grupos OH de la solución alcalina. Este intercambio llevó a nuevas especies de Pt⁴⁺ ligeramente más reducibles, lo que favoreció la formación de especies Pt²⁺ oxiclорadas durante el TPR, las cuales son más difíciles de reducir. El aumento en el contenido de estos álcalis (0,9% Li y 5,0% K) ocasionó cambios



TEMPERATURA (°C)

Figura 2. Perfiles de TPR de los catalizadores: (a) Pt, (b) Pt-0,5K, (c) Pt-1,0K, y (d) Pt-5,0K.

más pronunciados tanto en la temperatura como en la intensidad de ambos picos de reducción, particularmente en el segundo pico (perfiles 1d y 2d).

La adición de una alta cantidad de KOH promovió la reducción de una mayor cantidad del complejo de platino a menor temperatura, dada la mayor intensidad observada en el primer pico, en tanto que el LiOH produjo un doblete a 226 °C y 279 °C. El gran aumento en la intensidad del pico de 475 °C indica la reducción de las especies de LiOH o KOH con la asistencia catalítica del Pt, dado que el perfil de TPR de una muestra de KOH/Al₂O₃ (no mostrado en este trabajo) dio un pico de reducción a mayor temperatura, 580 °C, con un hombro a 650 °C.

Las figuras 3 y 4 muestran los perfiles de TPR de los catalizadores Pt-Sn/Al₂O₃ en función de los contenidos de Li y K, respecti-

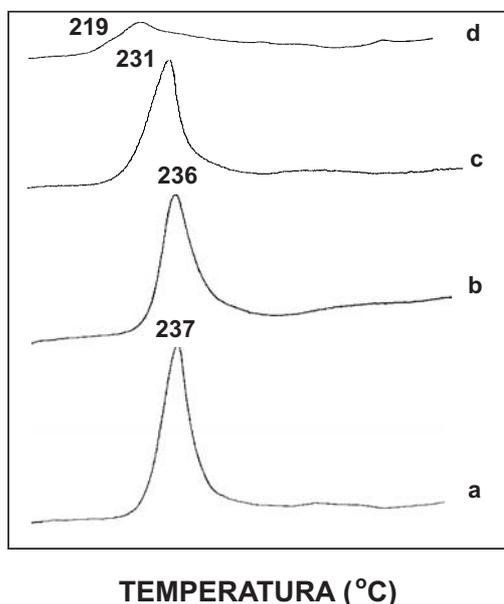


Figura 3. Perfiles de TPR de los catalizadores: (a) Pt-Sn, (b) Pt-Sn-0,09Li, (c) Pt-Sn-0,18Li, y (d) Pt-Sn-0,9Li.

vamente. La adición de Sn al catalizador Pt condujo a un solo pico de reducción a menor temperatura (237 °C), lo cual indica la formación de un complejo bimetalico de Pt y Sn, tal como el complejo $[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$ (6). Este complejo se redujo a Pt⁰ y Sn⁰ con la probable formación de partículas bimetalicas, sin generar las especies intermedias de Pt²⁺, las cuales fueron responsables del segundo pico de reducción detectado para el catalizador monometalico.

La adición de Li en pequeñas cantidades ($\leq 0,18\%$ p/p) produjo un ligero corrimiento del pico de reducción hacia menores temperaturas y una ligera disminución de su intensidad (perfiles 3b y 3c). Cuando se adicionó 0,9% p/p de Li, estos cambios fueron mucho más fuertes y, a diferencia de lo mostrado por el catalizador Pt-0,9Li (perfil 1d), no se observó la reducción del LiOH (perfil 3d). Esta disminución en el consumo de H₂ al adicionar Li y la falta de la reducción del LiOH en presencia del Sn pueden explicarse por la reducción del Pt⁴⁺ debido a las

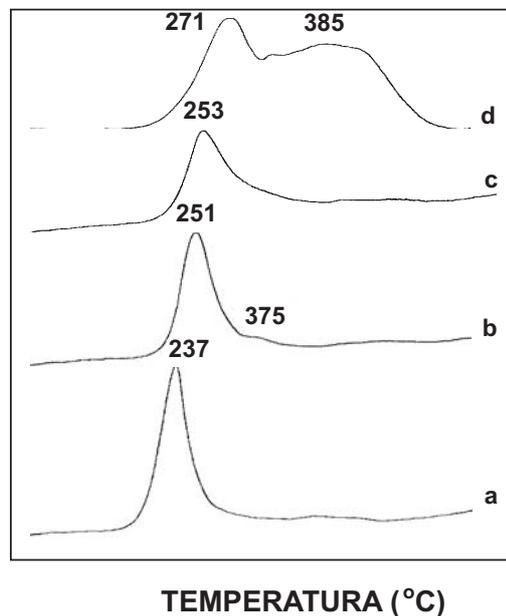


Figura 4. Perfiles de TPR de los catalizadores: (a) Pt-Sn, (b) Pt-Sn-0,5K, (c) Pt-Sn-1,0K, y (d) Pt-Sn-5,0K.

especies de estannitos que se formaron por la reacción del LiOH con las especies de Sn²⁺ presentes en el catalizador. Las soluciones de estannitos son conocidas como agentes de reducción bastante fuertes (14).

La adición de KOH al catalizador Pt-Sn produjo el corrimiento del pico de reducción hacia mayores temperaturas, de 237 °C a 271 °C, y para 5,0% p/p de K apareció un pico ancho a 385 °C solapado con el de 271 °C (figura 4). Estos resultados contrastan con los obtenidos cuando se adicionó LiOH, aunque con las menores adiciones de estos álcalis ocurrió una disminución en la intensidad del primer pico, sugiriendo la reducción parcial de las especies de Pt⁴⁺ por las especies de estannitos formados por la reacción del KOH con las especies de Sn²⁺ presentes. El pico de 385 °C puede deberse a la reducción del KOH remanente y de especies de Sn con asistencia catalítica del Pt⁰.

Quimisorción de CO

Los valores de la relación CO/Pt correspondientes a los catalizadores Pt y Pt-Sn modificados con los metales alcalinos se muestran en las tablas 2 y 3, respectivamente. La adición de cantidades crecientes de Li o K al catalizador Pt disminuyó el valor de la relación CO/Pt, alcanzando una disminución significativa (25%) para los catalizadores con los mayores contenidos de estos metales. Esta disminución en la relación CO/Pt puede atribuirse al bloqueo parcial de la superficie del Pt con átomos de Li o K, que reducen la cantidad total de átomos de Pt que pueden adsorber moléculas de CO. Siri y col. (1) también observaron una disminución en la cantidad de H₂ adsorbido con la adición de Li.

La adición de Sn al catalizador Pt disminuyó la relación CO/Pt en un 50%. Este resultado concuerda con lo reportado en la literatura (7, 15, 16) y se ha explicado a partir de la deposición de Sn sobre la superficie del Pt, lo cual puede restringir la adsorción del CO, dado que los sitios de adsorción están ocupados por el Sn (15), o reducir la fuerza del enlace Pt-CO debido a las interacciones Pt-Sn (7, 17). La fuerte influencia del Sn sobre la relación CO/Pt sugiere la formación de agregados bimetalicos de Pt y Sn en concordancia con los resultados de TPR (figuras 3 y 4) y con los resultados reportados para los catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ (8, 18).

La adición de Li y K al catalizador Pt-Sn también disminuyó fuertemente la relación CO/Pt, indicando que átomos de Li o K bloquearon los átomos de Pt no cubiertos por el Sn. Similarmente, Spiewak y col. (16) obtuvieron una disminución en la relación CO/Pt al adicionar K a los catalizadores de Pt-Sn/SiO₂. Por lo tanto, estos resultados indicarían que estos metales alcalinos se depositaron sobre los átomos de Pt superficiales, reduciendo su dispersión.

Dado que la disminución de la relación CO/Pt fue mayor cuando se adicionó K y que las cantidades de Li y K adicionadas fueron equimolares (tabla 1), se puede concluir que

Tabla 2
Relación CO/Pt de los catalizadores de Pt/Al₂O₃ modificados con Li y K.

Catalizador	CO/Pt
Pt	0,44
Pt-0,09Li	0,41
Pt-0,18Li	0,38
Pt-0,9Li	0,32
Pt-0,5K	0,39
Pt-1,0K	0,35
Pt-5,0K	0,33

Tabla 3
Relación CO/Pt de los catalizadores de Pt-Sn/Al₂O₃ modificados con Li y K.

Catalizador	CO/Pt
Pt-Sn	0,22
Pt-Sn-0,09Li	0,17
Pt-Sn-0,18Li	0,16
Pt-Sn-0,9Li	0,08
Pt-Sn-0,5K	0,14
Pt-Sn-1,0K	0,11
Pt-Sn-5,0K	0,05

el K fue más efectivo que el Li en el bloqueo de los sitios de adsorción del Pt. Esta mayor efectividad de bloqueo del K podría deberse a su mayor tamaño atómico ($r_a = 0,227$ nm), en comparación con el del Li ($r_a = 0,152$ nm), por lo cual cubriría una mayor área superficial del Pt. Adicionalmente, el K y el Sn pueden formar una aleación trimetalica sobre la superficie del Pt (19).

Actividad catalítica

Los valores de la conversión de n-butano en función del tiempo de reacción para los catalizadores preparados se presentan en las figuras 5-8. El catalizador Pt mostró una fuerte desactivación en los primeros 30 min

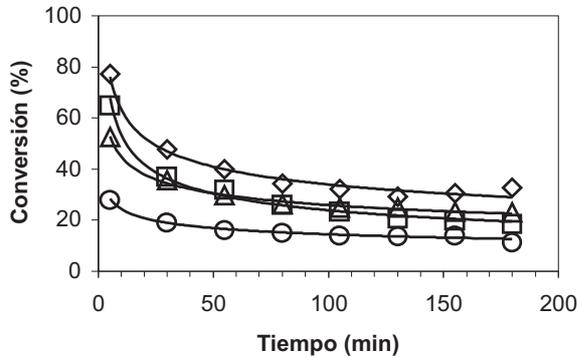


Figura 5. Conversión de n-butano a 500 °C en función del tiempo de reacción para los catalizadores: (◇) Pt, (○) Pt-0,09Li, (Δ) Pt-0,18Li, y (○) Pt-0,9Li.

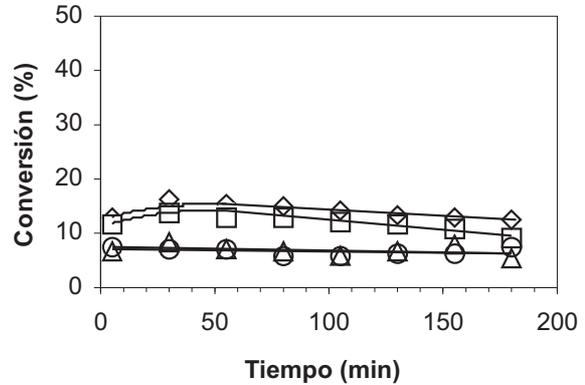


Figura 7. Conversión de n-butano a 500 °C en función del tiempo de reacción para los catalizadores: (◇) Pt-Sn, (○) Pt-Sn-0,09Li, (Δ) Pt-Sn-0,18Li, y (○) Pt-Sn-0,9Li.

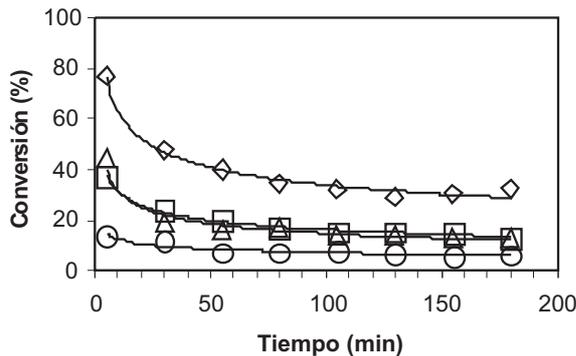


Figura 6. Conversión de n-butano a 500 °C en función del tiempo de reacción para los catalizadores: (◇) Pt, (○) Pt-0,5K, (Δ) Pt-1,0K, y (○) Pt-5,0K.

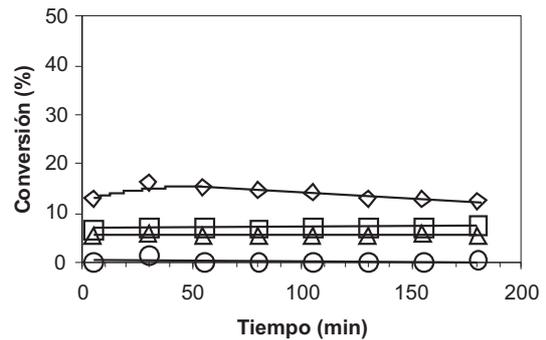


Figura 8. Conversión de n-butano a 500 °C en función del tiempo de reacción para los catalizadores: (◇) Pt-Sn, (○) Pt-Sn-0,5K, (Δ) Pt-Sn-1,0K, y (○) Pt-Sn-5,0K.

de reacción y luego la actividad decayó ligeramente, alcanzando un valor constante a partir de 120 min de reacción (figura 5). Esta desactivación ha sido atribuida a la formación de coque, el cual bloquea principalmente los sitios más activos del catalizador (1, 10, 13). La adición de Li y K disminuyó significativamente tanto la actividad inicial como la rapidez de desactivación del catalizador Pt, resultando estos efectos dependientes de la cantidad adicionada y del me-

tal alcalino, ya que fueron más pronunciados para el K.

Este efecto de la adición de Li y K sobre la actividad catalítica es análogo al efecto de la adición de estos metales sobre la relación CO/Pt y, por lo tanto, se puede explicar también por el bloqueo parcial de la superficie del Pt por dichos metales. Este bloqueo también explicaría la disminución de la velocidad de formación de coque, lo cual favorecería la estabilidad catalítica. Siri y col. (1) señalaron

que la adición de Li aumenta la estabilidad del catalizador de Pt/Al₂O₃ al disminuir la formación de coque. Bocanegra y col. (2) mostraron que un aumento en la cantidad de Na disminuye la desactivación del catalizador debido a la menor deposición de coque.

La adición de Sn al catalizador Pt causó una fuerte disminución en la actividad catalítica (curvas 5◇ y 7◇), pero incrementó considerablemente la estabilidad, lo cual concuerda con los resultados reportados en la literatura (1, 9, 10, 20). Este efecto del Sn se puede atribuir a la estabilización que se produce en la superficie de las partículas de Pt al depositarse en los sitios más activos y propensos a ser desactivados por el coque (15) o al formar una aleación con el Pt (9, 20), lo cual inhibe las reacciones de deshidrogenación profunda y de coquización y, en consecuencia, disminuye la desactivación inicial del catalizador. Algunos autores han señalado que el Sn facilita el transporte del coque desde los sitios activos del Pt hacia el soporte, disminuyendo el envenenamiento de tales sitios (10).

La adición de Li y K al catalizador Pt-Sn causó una disminución adicional en la actividad catalítica (figuras 7 y 8). El incremento del contenido de Li, de 0,09% a 0,18 % p/p, produjo una disminución en la actividad, lo cual concuerda con la disminución en la dispersión de Pt, según los resultados de la quimisorción de CO. No obstante, el incremento del contenido de Li, de 0,18% a 0,9% p/p (5 veces), no causó ningún efecto adicional sobre la actividad, a pesar de que la dispersión disminuyó a la mitad. Esto contrasta con la fuerte disminución en la actividad cuando se añadió la dosis de K más alta (5,0%), observándose además que los catalizadores que contenían K mostraron una continua disminución de la actividad, en paralelo con una disminución en la dispersión del Pt, en función del incremento en el contenido de K. Estos efectos de Li y K son igualmente el resultado del bloqueo de los sitios activos de la superficie de

Pt por estos metales alcalinos, siendo los efectos más pronunciados con el K. En este sentido, Hill y col. (10) señalaron que el K disminuye la cantidad de átomos de Pt superficial, reduciendo la actividad catalítica. No obstante, Cortright y Dumesic (9) señalaron que el K bloquea el acceso a los sitios activos del soporte, y no del Pt, en los catalizadores trimetálicos de Pt-Sn-K.

Selectividad

En la figura 9 se presentan las selectividades iniciales (5 min de reacción) y finales (180 min de reacción) de deshidrogenación (1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, propileno), isomerización (isobutano) e hidrogenólisis (metano, etano y propano) de los catalizadores en función del contenido de Li y K. En general, los catalizadores mostraron un aumento en la selectividad de deshidrogenación, en paralelo con una disminución en la selectividad de hidrogenólisis, de acuerdo con el tiempo de reacción. Este resultado se puede asociar con un efecto de dilución del coque depositado sobre los sitios activos del Pt, que afecta fuertemente las reacciones de hidrogenólisis, en especial la etapa de ruptura de los enlaces C-C de las especies adsorbidas, ya que estas reacciones son altamente sensibles a la estructura del sitio (1, 9). En contraste, las reacciones de deshidrogenación son insensibles a la estructura, es decir, que pueden ocurrir en sitios simples y, por lo tanto, resultan menos afectadas por la deposición de coque, por lo cual aumenta la selectividad hacia las olefinas. En el catalizador monometálico, las reacciones de isomerización también fueron poco afectadas por la formación de coque.

El efecto de promoción del Sn sobre el comportamiento catalítico del catalizador Pt se observó en el fuerte aumento en la selectividad de deshidrogenación acompañada con una fuerte disminución en la selectividad de hidrogenólisis. Estos cambios resultaron más pronunciados con la deposición de coque, esto es, los efectos del coque se sumaron a los del Sn, lo que permite interpretar

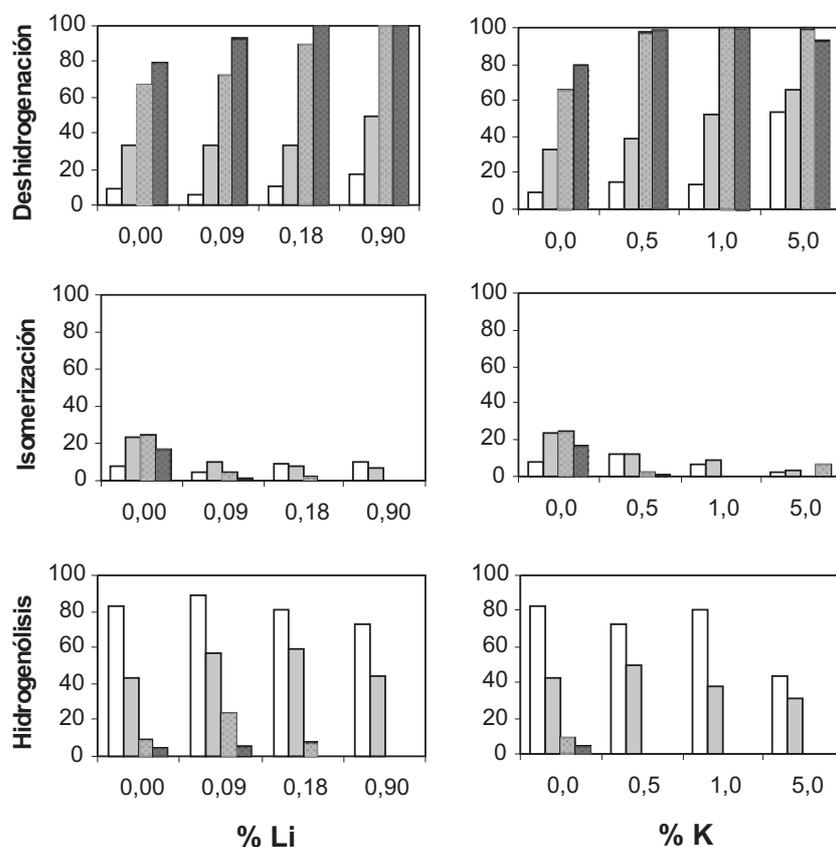


Figura 9. Selectividades de deshidrogenación, isomerización e hidrogenólisis (%) iniciales (barras blancas con y sin puntos) y finales (barras grises con y sin puntos) de los catalizadores de Pt (barras blancas y grises sin puntos) y Pt-Sn (barras blancas y grises con puntos) en función del contenido de Li y K.

que el Sn, de manera análoga al coque, disminuye el tamaño de los sitios activos del Pt por la sustitución o el bloqueo de los átomos de Pt superficiales por átomos de Sn, favoreciendo las reacciones de deshidrogenación a expensas de las de hidrogenólisis (1, 9, 21). Por otra parte, el Sn también puede afectar las propiedades ácidas de la alúmina y, por ende, las propiedades catalíticas. En este sentido, el efecto más importante del Sn en la alúmina es envenenar los sitios ácidos que catalizan las reacciones de craqueo (1).

La adición de cantidades crecientes de los metales alcalinos, en particular de K, al catalizador Pt favoreció las reacciones de

deshidrogenación e inhibió las de isomerización e hidrogenólisis (figura 9). Fukunaga y Ponec (22) también observaron un aumento en la deshidrogenación de ciclohexano al adicionar K a un catalizador de Pt/SiO₂. Estos efectos se pueden atribuir a la neutralización de los sitios ácidos del soporte, que afectan la isomerización, y al bloqueo parcial de los sitios activos del Pt por el metal alcalino, que inhiben la hidrogenólisis. Los cambios más significativos en las selectividades con la adición de K están relacionados con el mayor tamaño del átomo de K, el cual puede bloquear con mayor efectividad los sitios activos tanto del Pt como del soporte. No obstante, la presencia del Li o K también pudo

afectar la naturaleza electrónica del Pt mediante la transferencia de densidad electrónica desde el metal alcalino hacia el Pt, dada la mayor electronegatividad de este último. Siri y col. (1) también señalaron un efecto electrónico del Li, pero desde el soporte modificado por este metal hacia el Pt (1).

Estos efectos de Li y K sobre las selectividades fueron más pronunciados cuando se adicionaron al catalizador Pt-Sn (figura 9). Aunque la selectividad de hidrogenólisis aumentó ligeramente con la adición de 0,09% de Li, cantidades mayores de ambos metales alcalinos inhibieron completamente tanto las reacciones de hidrogenólisis como las de isomerización, favoreciendo la formación de las olefinas. Este efecto inhibitorio sobre las reacciones de isomerización e hidrogenólisis fue más acentuado para el caso del K, ya que con la menor adición (0,5%) no se observaron los productos de estas reacciones. La comparación de estos efectos con los del Sn indica que los sitios activos del Pt son modificados por el Sn ($\text{Sn/Pt}=1,6$) de una manera más efectiva que por el K ($\text{K/Pt} \geq 5$), lo cual se puede relacionar con la formación de partículas bimetalicas de Pt y Sn (18, 20).

Los cambios causados por los metales alcalinos en las selectividades de los catalizadores de Pt-Sn/ Al_2O_3 también pueden atribuirse a efectos geométricos. Cortright y Dumesic (3) sugirieron que la adición de K a catalizadores de Pt-Sn/ SiO_2 y Pt-Sn/K-L-zeolita disminuye el tamaño de los agregados superficiales de platino, reforzando las reacciones de deshidrogenación a expensas de las reacciones de hidrogenólisis, isomerización y la formación de coque.

Agradecimiento

Los autores desean expresar su agradecimiento al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia por el financiamiento a través del proyecto CC-0719-06.

Referencias bibliográficas

1. SIRI G., CASELLA M., SANTORI G., FERRETTI O. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36: 4821-4826, 1997.
2. BOCANEGRA S., RODRÍGUEZ V., CASTRO A., SCELZA O., DE MIGUEL S. **XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis**. Oporto (Portugal), pp. 133-134, 2000.
3. CORTRIGHT R.D., DUMESIC J.A. *J. Catal.* 157: 576-583, 1995.
4. REYES P., ORPUS M., PECCHI G., FRETY R., MORAWECK B. *Catal. Lett.* 37: 193-197, 1996.
5. REN-YUAN T., RONG-AN T., LI-WU L. *Appl. Catal. A* 10: 163-172, 1984.
6. BARONETTI G., DE MIGUEL S., SCELZA O., FRITZLER M., CASTRO A. *Appl. Catal. A* 19: 77-85, 1985.
7. VAARKAMP M., GRONDELLE J., MILLER J., SAJKOWSKI J., MODICA F., LANE G., ZAJAC G., GATES B., KOHINGSBERGER D. *Catal. Lett.* 6: 369-381, 1990.
8. KOGAN S., PODKLETNOVA N., ORANSHAYA O., SEMENOKA I., BURSIAAN N. *Kinet. Catal.* 22: 663-672, 1981.
9. CORTRIGHT R., DUMESIC J. *Appl. Catal. A* 129: 101-115, 1995.
10. HILL J., CORTRIGHT R., DUMESIC J. *Appl. Catal. A* 168: 9-21, 1998.
11. DOMÍNGUEZ, F., SÁNCHEZ, J., ARTEAGA, G. *J. Mol. Catal. A* 228: 319-324, 2005.
12. HUERTA J., TARAZONA J. **Efecto de la concentración de cloro y de la temperatura en la oxiclорación de catalizadores de Pt/ Al_2O_3** . (Tesis para obtener el título de Ingeniero Químico). Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, pp. 65, 2002.
13. RODRÍGUEZ, D., SÁNCHEZ, J., ARTEAGA, G. *J. Mol. Catal. A* 228: 309-317, 2005.
14. COTTON, F.A., WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. Interscience, New York (Estados Unidos), p.331, 1972.
15. ARTEAGA G.J., ANDERSON J.A., ROCHESTER C.H. *Catal. Lett.* 58: 189-194, 1999.

16. SPIEWAK E., LEVIN P., CORTRIGHT R., DUMESIC J. **J. Phys. Chem.** 100: 17260-17265, 1996.
17. PAFFETT M., GEBHARD S., WINDHAN R., KOEL B. **J. Phys. Chem.** 94: 6831-6839, 1990.
18. ARTEAGA G.J., ANDERSON J.A., BECKER, S.M., ROCHESTER C.H. **J. Mol. Catal. A** 145: 183-201, 1999.
19. PARK Y., RIBEIRO F., SOMORJAI G. **J. Catal.** 178: 66-75, 1998.
20. ARTEAGA G.J., ANDERSON J.A., ROCHESTER C.H. **J. Catal.** 184: 268-279, 1999.
21. MASAI M., HONDA K., KUBOTA A., OHNAKA S., NISHIKAWA Y., NAKAHARA K., KISHI K. Y., IKEDA S. **J. Catal.** 50: 419-428, 1977.
22. FUKUNAGA T., PONEC V. **Appl. Catal. A** 154: 207-219, 1997.